

---

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 18

Vol. 18

БЕОГРАД  
1953

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

*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*

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. 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. 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. Gj. Stefanović,  
Prof. ing. Dj. Dimitrijević, Chim. dipl. M. Milić,  
Dr. A. Horović, Pharm. dipl. B. Rašajski

## САДРЖАЈ

	Страна
Атомске тежине за 1951 годину . . . . .	I
Н. А. Пушин: Дијаграми топљења разних бинарних система . . . . .	7
Ексакустодијан Доброцветов: Одређивање титра раствора перманганата помоћу металног сребра . . . . .	19
Александар Косицки: Процес угљенисања и елементарни састав горива . . . . .	23
С. Д. Радосављевић и А. Р. Деспић: Дискусија <i>Darbois-Dumont</i> -ове методе за одређивање састава терпентинских уља и предлог једне њене нове модификације . . . . .	27
Б. И. Вожић: Покушај екстракције сумпора и пепела из мрких угљева помоћу минералних киселина . . . . .	45
Војислав Ђ. Максимовић: Предлог међународног назива за јединицу система релативних атомских и молекулских тежина . . . . .	55
Р. Д. Живадиновић, Ј. Јорговић, И. Костићева и С. Ристићева: Базични алуминијумнитрати . . . . .	57
Из Српског хемиског друштва: Годишњи извештај . . . . .	61
Библиографија . . . . .	79
Ђорђе Стефановић и Јелена Бојановић: О реакционим способностима бисамида I. Синтеза деривата $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина . . . . .	81
Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић и Ксенија Сиротановић: О реакционим способностима бисамида II. Синтеза деривата $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника . . . . .	91
Ђорђе Стефановић и Милутин Стефановић: О реакционим способностима бисамида III. Синтеза $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-арил-етил-метил-кетона . . . . .	97
Ђорђе Стефановић и Зорица Никић: О реакционим способностима бисамида IV. Синтеза деривата $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акричних киселина . . . . .	101
В. Мишовић и М. Љ. Митиловић: Добивање пиридинских алдехида оксидацијом одговарајућих алкохола помоћу оловотетраацетата . . . . .	103
Ђорђе Стефановић и Милутин Стефановић: Гаспаринијева метода за одређивање сумпора у органским супстанцама електрооксидацијом . . . . .	115
Јелена Ђорић: Минералне воде у НР Србији II . . . . .	121
Ђушан Мушицки и Нада Голубовић: Испитивање тернерних смеша: тринитротолуол-вода-сумпорна киселина и тринитротолуол-вода-азотна киселина . . . . .	131
Јосиф Коларић: Рекулперација бакра из разблажених раствора помоћу катјонског измењивача добијеног из сулфитне лужине . . . . .	151

5401  
2



<i>С. К. Шушић:</i> О квантитативном одређивању фосфорне киселине манганом и цинком. — Саопштење IV . . . . .	163
<i>Александар Мошић:</i> Комплексометриско одређивање калцијума у сланој води . . . . .	175
<i>Александар Хоровиц:</i> Прилог познавању етара целулозе. II. Појава тиксотропије код карбоксиметилцелулозе. Њена зависност од степена супституције и степена полимеризације. — Претходно саопштење . . . . .	185
<i>Д-р Сретен Шљивић и Ђорђе Басарић:</i> О флуоресценцији бакрајодида . . . . .	195
<i>Библиографија:</i> Recueil de Travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière. Vol. 2. Belgrade, Janvier 1953.	199
<i>Из Српског хемиског друштва:</i> Нови чланови Српског хемиског друштва . . . . .	201
<i>Розалинде Е. Франклин (Лондон):</i> Неки погледи на ултрафину структуру угља и кокса . . . . .	203
<i>Павле Савић:</i> Хемиска лабораторија Института у Винчи и радиоактивни индикатори . . . . .	213
<i>Велимир Д. Цанић:</i> Проучавање амфотерности изоникотинске киселине потенциометриском методом . . . . .	221
<i>Велимир Д. Цанић:</i> Испитивање амфотерности пиколинске киселине потенциометриском методом . . . . .	227
<i>Б. Л. Бастић и В. Б. Голубовић:</i> О кондензационим продукцима пиридин карбонских киселина са 2,3-нафталиндиамином . . . . .	235
<i>Слободан Ристић:</i> Један нов тип ротационе електроде за спектрографију у затвореној гасној атмосфери . . . . .	243
<i>Боривоје Бастић:</i> О постојању лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) и о неким дериватима ове киселине . . . . .	253
<i>Јованка М. Живојинов:</i> Веза између температуре кључања и притиска и одређивање топлоте испаравања етилетра . . . . .	259
<i>Некролог:</i> Инж. хем. Миодраг П. Кановић . . . . .	269
<i>Н. А. Пушин, И. И. Риковски и М. Смиљанић:</i> Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент II . . . . .	271
<i>Ђорђе Маширевић:</i> Модификација апарата за одређивање запреминске тежине дрвета по Н. Niethammer-у . . . . .	295
<i>Т. Ј. Јањић и Д. К. Виторовић:</i> Нов начин за квалитативно одвајање базних сулфида II аналитичне групе једних од других . . . . .	301
<i>С. Д. Радосављевић и М. Д. Драгојевић:</i> Аналитичко одређивање азотмоноксида и азотдиоксида у гасној смени . . . . .	311
<i>Ђурило Јелачић:</i> Прилог упознавању кретања германијума при пирометалуршкој преради цинковог концентрата . . . . .	319
<i>Војислав Јездић:</i> Поступак за приправљање извора полонијума сублимацијом у вакууму . . . . .	325
<i>Библиографија:</i> Godišnjak Balneološkog instituta NR Hrvatske — Svezak I. 1952. Zagreb . . . . .	329
<i>Павле Бугариновић:</i> Индустија ватросталног материјала у НР Србији и њена перспектива са освртом на сировинску базу . . . . .	331
<i>М. Карšulin и А. Lahodny:</i> Određivanje hidrargilita u boksitima . . . . .	341
<i>Ж. Васиљевић:</i> Глине Аранђеловачког базена . . . . .	349
<i>Душан Стангачиловић:</i> Глине у НР Србији . . . . .	365
<i>Милутич А. Јовановић:</i> Диференцијална термиска анализа неких аранђеловачких глина . . . . .	379

	Страна
Нада Урлић-Пејчић: Испитивање понашања ватросталног материјала при печењу и хлађењу . . . . .	389
Александар Лeko и Александар Гризо: Прилог познавању глине у Лазинама код Аранђеловца . . . . .	395
А. Гризо, М. Јовановић и Марија Тецилазић-Стевановић: Утицај електролита на вискозитет и пластицитет неких аранђеловачких глина . . . . .	403
С. Кончар-Ђурђевић, Н. С. Белић, Н. К. Николиши и М. Д. Стевановић: Сушење Аранђеловачких глина, I, II, III . . . . .	415
Бранислава Васиљевић-Бошковић: О активним глинама домаћег порекла . . . . .	447
К. Брун, М. Кауџан и Марија Крижнар: Неке особине аранђеловачких глина за производњу електропорцелана . . . . .	451
Н. Туфегџић: Испитивање глина НР Србије у циљу примене у фармацији . . . . .	455
М. Карšulin: О <i>genezi alumo-silikata u boksitima</i> . . . . .	461
Н. А. Прушин: Бинарни системи састављени из халогенида силицијума, титана, калаја, арсена, антимона и бизмута са разним органским једињењима . . . . .	469
Ђорђе Стефановић и Мирјана Хранисављевић: О реакционим способностима N, N-бисуретана . . . . .	481
Ђурило Јелачић: Селективна дестилација као метода за добијање кадмијума из цинковог праха . . . . .	491
Ђурило Јелачић: Могућности добијања индијума из производа цинкарне у Цељу . . . . .	507
Панта С. Тутунџић и Милица Лилер: Електрична проводљивост, вискозитет и густина течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама . . . . .	521
Панта С. Тутунџић и Ђура Косановић: Индекс преламања течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама . . . . .	541
Александар Хоровиц и Душан Светел: Тиксотропија раствора меркури-сулфосалицилне киселине. I. Механизам стварања меркури-сулфосалицилне киселине . . . . .	555
Александар Хоровиц и Драгослав Павловић: Прилог познавању етара целулозе. III. Зависност вискозитета карбоксиметилцелулозе од степена супституције . . . . .	567
Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић и Вера Ванђел: Добивање симетричних бисамида . . . . .	579
Претходни програм III Саветовања хемичара НР Србије . . . . .	589
Списак чланова Српског хемиског друштва . . . . .	631
Нови часописи и књиге примљени за Библиотеку Српског хемиског друштва у току 1953 год. до 1-XII . . . . .	644



## S O M M A I R E

	Page
<i>N. A. Pushin</i> : Melting Point Diagrams of Different Organic Binary Systems . . . . .	7
<i>Eksakustodian Dobrocvetov</i> : Standardisation of Potassium Permanganate Solution . . . . .	19
<i>Alexander Kossitzky</i> : The Process of Carbonisation and the Elementary Composition of Fuels . . . . .	23
<i>S. D. Radosavljevitch et. A. R. Despitch</i> : Le discussion de la méthode Darmois-Dupont pour la détermination de la composition des essences de térébenthine et la proposition d'une nouvelle modification de celle-ci . . . . .	27
<i>B. I. Božić</i> : Extraktion von Schwefel und Asche aus Braunkohlen mit Mineralsäuren . . . . .	45
<i>V. G. Maximovich</i> : Proposal of an international term for the unit of the system of relative atomic and molecular weights . . . . .	55
<i>R. D. Živadinović, J. Jorgović, I. Kostić u. S. Ristić</i> : Über ein neues basisches Aluminiumnitrat . . . . .	57
<i>Gjorgje Stefanović and Jelena Bojanović</i> : Reaction of Bisamides I. Synthesis of the Derivates of the $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -amino acids . . . . .	81
<i>Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Ksenija Sirotanović</i> : Reactions of Bisamides II. Synthesis of Derivates $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino Hydrocarbons . . . . .	91
<i>Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović</i> : Reactions of Bisamides III. Synthesis of $\alpha$ -Carbethoxy- $\beta$ -Acetylamino- $\beta$ -Arylethyl Metyl Ketones . . . . .	97
<i>Gjorgje Stefanović and Zorica Nikić</i> : Reactions of Bisamides IV. Synthesis of Derivates $\alpha$ -cyano- $\beta$ -arylacrylic Acids . . . . .	101
<i>V. M. Mićović (Mitchovitch) and M. Lj. Mihailović</i> : Preparation of Pyridylaldehydes by the Oxidation of the corresponding Alcohols with lead tetra-acetate . . . . .	103
<i>Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović</i> : Gasparini's Method for the Determination of Sulphur in Organic Substances by Elektro-oxidation . . . . .	115
<i>Jelena Djorić</i> : Les eaux minérales de Serbie II . . . . .	121
<i>D. Mušicki und N. Golubović</i> : Untersuchung der Dreistoffsysteme: Trinitrotoluol-Wasser-Schwefelsäure und Trinitrotoluol-Wasser-Salpetersäure . . . . .	131
<i>Jože Kolarić</i> : Recovery of Copper from Dilute Solutions by Means of Cation Exchanger Obtained from Waste Sulphite Liquor . . . . .	151
<i>S. K. Šušić</i> : La détermination quantitative l'acide phosphorique par le manganèse et le zinc . . . . .	163
<i>Aleksandar Mošić</i> : Komplexometrische Kalciumbestimmung in Salzsole . . . . .	175

	Page
<i>Aleksandar Horovic</i> : Investigations on cellulose ethers. II. Relation between the thixotropy and the degree of substitution, viz. the degree of polymerization of carboxymethyl cellulose solutions. (Preliminary communication) . . . . .	185
<i>S. Šljivić et G. Basarić</i> : Sur la fluorescence de l'iodure . . . . .	195
<i>Rosalind E. Franklin</i> : Some Aspects of the ultra-fine Structure of Coals and Cokes . . . . .	203
<i>Pavle Savić</i> : Institute for Research of the Structure of Matter at Vinča . . . . .	213
<i>Velimir D. Canić</i> : Etude de la dissociation de l'acide isonicotinique par la méthode potentiométrique . . . . .	221
<i>Velimir D. Canić</i> : Etude de la dissociation de l'acide picolinique par la méthode potentiométrique . . . . .	227
<i>B. Bastić and V. Golubović</i> On the Condensation Product of Quinolinic Acid with 2,3-naphtalene diamine . . . . .	235
<i>Slobodan Rištitch</i> : A New Type of Rotative Electrode for Spectrochemical Analysis in Various gaseous Atmospheres . . . . .	243
<i>Borivoje Bastić</i> : On the Lactam of 4-[Benzimidazolyl-(2)-Piridine-3-Carboxylic Acid and Its Derivatives . . . . .	253
<i>Jovanka M. Živojinov</i> : La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondant et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'éthyléther . . . . .	259
<i>N. A. Pushin, I. I. Rikovski and M. Smiljanich</i> : Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and Its Temperature Coefficient II . . . . .	271
<i>Djordje Maširević</i> : Modification of the Apparatus for the Determination of Volume per Unit Weight of Wood by H. Niethammer . . . . .	295
<i>T. J. Janjić and D. K. Vitorović</i> : A new method for the qualitative separation of the basic sulfides of the second analytical group from each other . . . . .	301
<i>S. D. Radosavljević and M. D. Dragojević</i> : Analytical Determination of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide in a Gas Mixture . . . . .	311
<i>Cyrille Jelačić</i> : Le germanium dans les produits de l'usine à Celje . . . . .	319
<i>Vojislav Jezdić</i> : The Source of Polonium Obtained by Vacuum Sublimation . . . . .	325
<i>Pavle Bugarinović</i> : Refractory Industry in Serbia and Its Perspectives regarding the Serbian Raw Materials . . . . .	331
<i>M. Karšulin and A. Lahodny</i> : Determination of Hydrargillite Content in Bauxites . . . . .	341
<i>Ž. Vasiljević</i> : The Clays of Arandjelovac Basin (Serbia) . . . . .	349
<i>Dušan Stangačilović</i> : The Clays of Serbia . . . . .	365
<i>Milutin A. Jovanović</i> : Differential Thermal Analysis of the Arandjelovac Clays . . . . .	379
<i>Nada Urlić-Pejčić</i> : Investigation of the Behaviour of Refractory Materials on Burning and Cooling . . . . .	389
<i>Alexandre Lecco and Alexandre Grizo</i> : Clay Deposits of Lazina near Arandjelovac (Serbia) . . . . .	395
<i>A. Grizo, M. Jovanović and Marija Tecilazić-Stevanović</i> : The Influence of the Electrolyte on the Viscosity and Plasticity of Arandjelovac Clays . . . . .	403
<i>S. Končar-Djurdjević, N. S. Belić, N. K. Nikoliš and M. D. Stevanović</i> : Drying of Clays from Arandjelovac, I, II, III . . . . .	415
<i>Branislava Vasiljević-Bošković</i> : Bleaching Power of Some Serbian Clays . . . . .	447

	Page
<i>K. Brun, M. Kacjan and Marija Križnar: Arandjelovac Clay as a Material for the Production of Electro-porcelain . . . . .</i>	451
<i>N. Tufegđić: Serbian Clays and Bentonites for Pharmaceutical Use</i>	455
<i>M. Karšulin: Über die Genesis der Alumo-Silikate in Bauxiten . . . . .</i>	461
<i>N. A. Pushin: Binary Systems Containing Different Organic Substances with Halogen Compounds of <math>\mu</math>Si, Ti, Sn, Sb and Bi . . . . .</i>	469
<i>Gjorgje Stefanović and Mirjana Hranisavljević: Reactions of bisurethanes . . . . .</i>	481
<i>Cyrille Jelatchitch: La distillation sélective comme méthode d'extraction du cadmium de la poudre de zinc . . . . .</i>	491
<i>Cyrille Jelatchitch: Sur la possibilite d'utiliser les produits de l'Usine de zinc à Celje (Yougoslavie) pour la production de l'indium métallique . . . . .</i>	507
<i>Panta S. Tutundžić und Milica Liler: Elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte flüssiger Systeme der Schwefelsäure mit niedrigen Fettsäuren . . . . .</i>	521
<i>Panta S. Tutundžić und Djura Kosanović: Brechungsindex flüssiger Systeme der Schwefelsäure mit niedrigen Fettsäuren . . . . .</i>	541
<i>Aleksandar Horovic and Dušan Svetel: The thixotropy of mercurisulfosalicylic acid solutions. I. The formation mehanism of mercurisulfosalicylic acid . . . . .</i>	555
<i>Aleksander Horović and Dragoslav Pavlović: The relation between the viscosity and the degree of substitution of carboxymethyl cellulose . . . . .</i>	567
<i>Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Vera Vandjel: Preparation of Symmetrical Bisamides . . . . .</i>	579
<i>The Third Congress of Chemists of the PR of Serbia (Preliminary Program) . . . . .</i>	609
<i>List of Members of the Serbian Chemical Society . . . . .</i>	631



*Jft ACS*

Књига 18

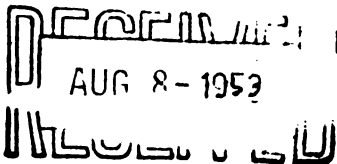
1953

Свеска 1

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

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BELGRADE

THE JOHN CRERAR LIBRARY


 AUG 8 - 1953

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

1953



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

„Гласник“ излази двомесечно

## САДРЖАЈ

	Страна
Атомске тежине за 1951 годину . . . . .	1
<i>Н. А. Пушић</i> : Дијаграми топлења разних бинарних система . . . . .	7
<i>Ексакустидијан Доброцвешов</i> : Одређивање титра раствора перманганата помоћу металног сребра . . . . .	19
<i>Александар Косицки</i> : Процес угљенисања и елементарни састав горива 23	
<i>С. Д. Радосављевић и А. Р. Десвић</i> : Дискусија <i>Darmois-Dumont</i> -ове методе за одређивање састава терпентинских уља и предлог једне њене нове модификације . . . . .	27
<i>Б. И. Божич</i> : Покушај екстракције сумпора и пепела из мрких угљева помоћу минералних киселина . . . . .	45
<i>Војислав Ђ. Максимовић</i> : Предлог међународног назива за јединицу система релативних атомских и молекулских тежина . . . . .	55
<i>Р. Д. Живадиновић, Ј. Јорговић, И. Косићева и С. Ристићева</i> : Базични алуминијумнитрати . . . . .	57
<i>Из Српског хемиског друштва</i> : Годишњи извештај . . . . .	61
Библиографија . . . . .	79

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.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 18

1953

Свеска 1

## Атомске тежине за 1951 годину

Комисија за атомске тежине Међународне уније за чисту и примењену хемију на састанку одржаном у Њујорку септембра 1951 године предложила је, да се измене атомске тежине седам елемената и то: алуминијум, од 26,97 на 26,98; силицијум, од 28,06 на 28,09; фосфор, од 30,98 на 30,975; калијум, од 39,096 на 39,100; скандијум, од 45,10 на 44,96; криптон, од 83,7 на 83,80; јод, од 126,92 на 126,91. Чињенице, на којима се заснивају ове измене, изнете су мало даље. Превођење на хемиску скалу података за масу датих у физичкој скали извршено је делењем са 1.000275. Ако није друкчије назначено, вредности атомских тежина употребљене за поновни преглед или прерачунавање хемиских односа јесу званичне вредности дате у табlici за 1949 годину.

**Алуминијум:** Ранија вредност, 26,97, била је у употреби од 1925 године. Она је потицала од одређивања односа  $AlBr_3:3Ag$ , који су одредили *Richards* и *Krepelka*<sup>1)</sup> и на основу чега је добијена вредност 26,963 и сличног одређивања односа  $AlCl_3:3Ag$ , које је извео *Krepelka*<sup>2)</sup>, при чему је добивена вредност од 26,975. Идуће године *Krepelka* и *Nikolić*<sup>3)</sup> објавили су вредност 26,974 као резултат једног низа употребе сребра са алуминијумхлоридом спремљеним на различите начине. *Hoffman* и *Lundell*<sup>4)</sup> из 13 одређивања односа  $2Al:Al_2O_3$  нашли су 26,975. Године 1943 *Mattauch* и *Ewald*<sup>5)</sup> објавили су мерења са масеним спектрографом јединог изотопа алуминијума са резултатом (у хемиској скали) 26,982. Овај рад је био недавно ревидиран и потврђен при проучавању једне серије елемената од стране *Motz-a*<sup>6)</sup>. С обзиром на разумљиво велику тачност одређивања атомских маса са модерним масеним спектрографом изгледало је природно придати вредности *Mattauch-a* и *Ewald-a* нешто већу вероватноћу но вредностима добивеним хемиским путем. Проучавање радова *Hoffman-a* и *Lundell-a* такође је говорило, да је вероватнија негативна грешка у израчунатој вредности него позитивна. У сагласности с тим изабрана је вредност 26,98 за таблицу за 1951 годину.

**Силицијум:** Вредност 28,06 први пут је усвојена 1925 године, замењујући додатну вредност од 28,1. То је било учињено поглавито на основу радова *Baxter-a*, *Weatherill-a* и *Scripture-a*<sup>7)</sup>, који су одредили однос  $SiCl_4:4Ag$ . Године 1924 *Hönigschmid* и *Steinheil*<sup>8)</sup> објавили су резултате четири одређивања истог односа са средњом вредности од 28.105. Године 1932 *Weatherill*<sup>9)</sup> добио је 28.103 као средњу вредност од 11 одређивања односа  $SiCl_4:SiO_2$ .

Три засебна одређивања молекулских тежина силана у лабораторији професора *Whytlaw-Gray-a* методом граничних густина дала су 28.11 као атомску тежину силицијума. Истом методом *Moles* и *Toral*<sup>10)</sup> добили су 28.089 из молекулске тежине силицијумтетрахлорида, ако се узме да је атомска тежина флуора 18.999.

*Bainbridge* и *Nier*<sup>11)</sup> у недавном извештају о процентуалном изотопном саставу елемената подвргли су поновном прегледу мерења процентуалног састава изотопне смеше и изабрали као најбоље вредности:  $Si^{28}$ ,  $92,28 \pm 0,09$ ;  $Si^{29}$ ,  $4,68 \pm 0,05$ ;  $Si^{30}$ ,  $3,05 \pm 0,03$  (све у атомским процентима). Нису откривени неки други изотопи у довољним количинама, да би утицали на атомску тежину. *Duckworth* и сарадници<sup>12)</sup> одредили су масе три изотопа (у физичкој скали:  $Si^{28}$ , 27,9858;  $Si^{29}$ , 28,9858;  $Si^{30}$ , 29,9831, свака вредност са грешком од отприлике 1 на 4-том децималном месту. Атомска тежина (у хемиској скали) изведена из ових маса и процентуалном учешћу износи 28.086. На основу ових чињеница и узимајући у обзир неслагања између хемиским путем одређених вредности, изабрана је вредност 28.09 за таблицу за 1951 годину.

**Фосфор:** Усвојена вредност била је 30.98 после 1939 године, када је ранија вредност од 31.02 промењена на основу поређења *Hönigschmid-a* и *Menn-a*<sup>13)</sup> фосфороксихлорида са сребром и на основу врло доброг слагања њихове средње вредности, 30,981, са вредношћу, коју је добио *Aston* мерењем удела паковања. Нова се вредност слагала такође боље са вредношћу, коју је добио *Ritchie*<sup>14)</sup> преко граничне густине фосфина. *Ritchie* је добио вредност 30.977, која се у време њеног објављивања сматрала да се сувише много разликује од атомске тежине добијене из хемиских односа.

*Hönigschmid* и *Hirschbold-Wittner*<sup>15)</sup> добили су вредност 30.974 из поређења фосфороксибромида са сребром, али су сматрали да је ова вредност мање поуздана од вредности коју су раније добили са оксихлоридом. *H. Motz*<sup>6)</sup> објављује вредност израчунату из нуклеарне реакције и допуњене мерењима масеним спектрографом, која у хемиској скали износи 30.975. Чињенице изгледају да убедљиво говоре, да је раније примљена вредност нешто већа и да треба узети као нову вредност 30.975.

**Калијум:** Вредност 39.096 примљена је 1934 године. Она је била такође употребљавана неколико година пре 1929 године, али у интервалу 1929—1933 употребљавана вредност била је 39.10. Ова привремена промена потицала је од радова *Hönigschmid*-а и *Goubeau*-а<sup>16</sup>), који су добили вредност 39.104 на основу великог низа упоређивања калијумхлорида са сребром и исту вредност добили из упоређивања калијумбромида са сребром. Међутим *Baxter* и *MacNevin*<sup>17</sup>) нашли су 39.094 из односа калијумхлорид према сребру и нова испитивања *Hönigschmid*-а (и *Sachtleben*-а)<sup>18</sup>) дали су 39.097 из упоређивања како хлорида тако и бромида са сребром. Неколико година доцније *Johnson*<sup>19</sup>) је добио 39.100 из серије од 15 упоређивања хлорида са сребром, из анализа које су се изванредно добро слагале. Нова испитивања *Baxter*-а (са *Harrington*-ом<sup>20</sup>) односа *KCl:Ag* дала су 39.098. *McAlpine* и *Bird*<sup>21</sup>) разлагали су калијумбромат у бромид и тако добили молекулску тежину калијумбромида, која је дала 39.095 као атомску тежину калијума.

Видело се дакле да су многобројна хемиска одређивања извршена током многих година давала вредности између 39.094 и 39.104 *Bainbridge* и *Nier*<sup>11</sup>) у свом извештају за 1951 годину поново су прегледали мерења процентуалног односа  $K^{39}$  према  $K^{41}$  и изабрали као најбољу вредност  $13.48 \pm 0.07$ . Овај однос заједно са масама, које су објавили *Collins*, *Nier* и *Johnson*<sup>22</sup>) дао је вредност 39,104. Ако би однос  $K^{39}$  према  $K^{41}$  износио 13.9, као што су то нашли *Paul* и *Pahl*<sup>23</sup>), атомска би тежина била за 4 мања на трећем децималном месту. Комисија је примила вредност 39,10

**Скандијум:** Раније примљена вредност за скандијум 45.10, која се заснивала на упоређивањима, које је извео *Hönigschmid*<sup>24</sup>) са скандијумбромидом и сребром и која је потврдио *Schmith*<sup>25</sup>), који је нашао 45.14 као средњу вредност из једног низа упоређивања скандијумхлорида са сребром, не може да се сложи са очевидно добро утврђеном чињеницом, да је скандијум прост елемент са негативном фракцијом паковања. Одређивања са масеним спектографом, која су објавили *Collins*, *Nier* и *Johnson*<sup>22</sup>), прерачуната на хемиску скалу, дала су 44.958. Вредност примљена за таблицу заокругљена је на 44.96.

**Криптон:** Раније примљена вредност, 83.7, усвојена је 1932 године на основу мерења густине, која је извршио *H. E. Watson*<sup>26</sup>). Истом методом *Allen* и *Moore*<sup>27</sup>) (нашли су 83.6, а *Heuse* и *Otto*<sup>28</sup>) добили су 83.66. Вредност добивена мерењем масе од стране *Nier*-а (joш необјављено) и из *Nier*-овог процентног односа изотопа као што је дат у извештају *Nier-Bainbridge*-а<sup>11</sup>) износи  $83.805 \pm 0.004$ . Ову је вредност примила Комисија, али заокругљено на 83.80.

**Јод:** Ранија вредност, 126.92, усвојена је 1933 године, замењујући вредност од 126.932. Ова промена је изазвана

радом *Hönigschmid*-а и *Striebel*-а<sup>29</sup>), који су добили вредност 126.917 као средњу вредност од седамнаест мерења односа  $AgJ:AgCl$ , која су се добро слагала. Овај је рад дошао после једног низа од седам одређивања истог односа, која су извршили исти аутори<sup>30</sup>) и која су као средњу вредност дала такође 126.917. *Aston*-ова мерења фракције паковања из истог времена<sup>31</sup>) дала су вредност 126.905 (у хемиској скали), али се сматрало да метода још није довољно тачна. Исту вредност добили су *Baxter* и *Butler*<sup>32</sup>) из односа  $2J:J_2O_5$ , али се „веровало, да је вредност немогуће ниска“, (*Baxter* и сарадници<sup>33</sup>).

Хемиска одређивања извршена после 1933 ишла су у правцу нижих вредности. *Baxter* и *Hale*<sup>34</sup>) упоредили су јод-пентоксид са натријумкарбонатом. Средња вредност од 9 одређивања била је 126.930, ако је за натријум узето 22.997 а за угљеник 12.010. Међутим, ако се за вредности натријума и угљеника узму вредности, које су физичари сматрали за најпоузданије ( $Na = 22.991$  и  $C = 12.011$ ) онда мерења *Baxter*-а и *Hale*-а воде ка броју 126.912. *Baxter* и *Titus*<sup>35</sup>) поново су одредили однос  $AgJ:AgCl$  и нашли су за јод 126.915. *Baxter* и *Lundster*<sup>36</sup>) мерили су односе  $Ag:AgJ$  и  $AgJ:AgCl$ . Из првог односа добили су број 126.9135, а из другог 126.916.

Скорашња и још необјављена *Nier*-ова мерења фракције паковања јода дала су за атомску тежину јода (у хемиској скали) вредност од 126.911, са несигурношћу од 1 на трећем децималном месту. Узимајући у обзир ове чињенице и поменуте хемиске радове Комисија је прихватила 126.91 као садању најбољу вредност.

*Други елементи*: За више елемената очевидно је да садање званичне вредности крију малу грешку. С обзиром на чињеницу, да извесни радови још нису објављени, а и због неизвесности, које потичу од неслагања између ових и старијих хемиских резултата, Комисија препоручује да се за сада не врше никакве промене, али да се у извештају назначи правац и вероватна величина промене, која би се предложила на идућој конференцији. Елементи о којима је реч јесу ови:

	садања вредност	
угљеник	12.010	вероватно ниска за 0.001
азот	14.003	вероватно висока за 0.0005
натријум	22.997	мало висока, вероватно најбоља вредност између 22.990 и 22.994
манган	54.93	вероватно ниска за 0,01
тербијум	159.2	најбоља вредност близу 158.9
тулијум	169.4	најбоља вредност близу 169.0
злато	197.2	најбоља вредност близу 197.0
иридијум	193.1	најбоља вредност близу 192.2

Комисија је узела у разматрање новије радове о природним варијацијама процентног односа изотопа. Изврстан

извештај по овом предмету спремио је за комисију *Dr. John Putnam Marble* из завода *Smithsonian Institution* у Вашингтону. Процентни однос изотопа многих елемената варира у извесном степену. Међутим, Комисија сматра, да је потребно само у једном случају да обрати пажњу на ову варијацију, где она утиче на интернационално примљену вредност за атомску тежину. То је случај сумпора. Комисија препоручује да се званичној вредности од 32.066 дода  $\pm 0.003$ .

Комисија је одлучила да вредност за кисеоник изрази боље са 16, него са 16.0000, да би се јасно нагласило, да је то дефинисана вредност и зато један тачан број. Да би се даље ова вредност разликовала од других, које су одређене у односу на њу, вредност за кисеоник треба да буде штампана масним бројевима и да се стави на средину колоне.

За изотопе четири радиоактивних елемената откривено је да имају дужи полу-период распадања но што је то дато у табlici за 1949 годину. То су: америцијум 243; киријум 243; плутонијум 242; прометијум 145.

Комисија за Неорганску терминологију признала је два нова елемента после састанка Савета у 1949 години: редни број 97, берклијум (знак *Bk*) и редни број 98, калифорнијум (знак *Cf*). Ми стога предлажемо да се ова два елемента укључе у званичну таблицу.

*Edward Wichers*, претседник  
*Enrique Moles*, секретар

#### Литература

- 1) *Richards* и *Krepelka*, J. Am. Chem. Soc., 42, 2221 (1920). 2) *Krepelka*, Ibid. 46, 1343 (1924). 3) *Krepelka* и *Nikolić*, Chem. Listy, 19, 158 (1925). 4) *Hoffman* и *Lundell*, Bur. Standards J. Research, 18, 1 (1937).
- 5) *Mattauch* и *Ewald*, Physik. Z., 44, 181 (1943). 6) *Motz*, Phys. Rev., 81, 1061 (1951). 7) *Baxter*, *Weatherill* и *Scripture*, Proc. Am. Acad. Arts and Sciences, 58, 246, (1923). 8) *Hönigschmid* и *Steinheil*, Z. anorg. allgem. Chem., 141, 101 (1924). 9) *Weathill*, J. Am. Chem. Soc., 54, 3932 (1932). 10) *Moles* и *Toral*, Z. anorg. allgem. Chem., 236, 225 (1938). 11) *Bainbridge* и *Nier*, Relative Isotopic Abundances of the Elements, Preliminary Report № 9 (1951). 12) *Duckworth* и сарадници, Phys. Rev., 79, 188, 402 (1950). 13) *Hönigschmid* и *Menn*, Z. anorg. allgem. Chem., 235, 29 (1937). 14) *Ritchie*, Proc. Roy. Soc. (London) A 128, 551 (1930). 15) *Hönigschmid* и *Hirschbold-Wittner*, Z. anorg. allgem. Chem. 243, 355 (1940). 16) *Hönigschmid* и *Goubeau*, Z. anorg. allgem. Chem., 163, 93 (1927) и 177, 102 (1928). 17) *Baxter* и *MacNewin*, J. Am. Chem. Soc., 55, 3185 (1933). 18) *Hönigschmid* и *Sachtleben*, Z. anorg. allgem. Chem., 171, 1 (1928). 19) *Johnson*, J. Phys. Chem., 39, 781 (1935). 20) *Baxter* и *Harrington*, J. Am. Chem. Soc., 62, 1836 (1940). 21) *McAlpine* и *Bird*, Ibid., 63, 2960 (1941). 22) *Collins*, *Nier* и *Johnson*, Phys. Rev., 84, 717 (1951). 23) *Paul* и *Fahl*, Naturwissenschaften, 32, 228 (1944). 24) *Hönigschmid*, Z. Elektrochem., 25, 93 (1919). 25) *Smith*, J. Am. Chem. Soc., 49, 1642 (1927). 26) *Watson*, Nature, 127, 631 (1931). 27) *Allen* и *Moore*, J. Am. Chem. Soc., 53, 2512 (1931). 28) *Heuse* и *Otto*, Physik. Z., 35, 57 (1934). 29) *Hönigschmid* и *Striebel*, Z. anorg. allgem. Chem., 208, 53 (1932). 30) *Hönigschmid* и *Striebel*, Z. physik. Chem., Bodenst. Festband, 282 (1931). 31) *Aston*, Nature, 127, 233, 519, 813; 128, 149 (1931). 32) *Baxter* и *Butler*, J. Am. Chem. Soc., 53, 968 (1931). 33) *Baxter* и сарадници, Ibid., 54, 1275 (1932). 34) *Baxter* и *Hale*, Ibid., 56, 615 (1934). 35) *Baxter* и *Titus*, Ibid., 62, 1826 (1940). 36) *Baxter* и *Lundstet*, Ibid., 62, 1829 (1940).

## Међународне атомске тежине 1951

Азот . . . . .	N	7	14.008	Неодијм . . . . .	Nd	60	144.27
Актинијум . . .	Ac	89	277	Неон . . . . .	Ne	10	20.183
Алуминијум . .	Al	13	26.98	Нептунијум . .	Np	93	[237]
Америцијум . .	Am	95	[241]*	Никал . . . . .	Ni	28	58.69
Антимон . . . .	Sb	51	121.76	Нибоијум . . . .	Nb	41	92.91
Аргон . . . . .	A	18	39.944	Олово . . . . .	Pb	82	207.21
Арсен . . . . .	As	33	74.91	Осмијум . . . . .	Os	76	190.2
Астатин . . . .	At	85	[210]	Паладијум . . .	Pd	46	106.7
Бакар . . . . .	Cu	29	63.54	Платина . . . .	Pt	78	195.23
Баријум . . . .	Ba	56	137.36	Плаутонијум . .	Pu	94	[242]
Берилијум . . .	Be	4	9.013	Полонијум . . .	Po	84	210
Берклијум . . .	Bk	97	[245]	Празеодијм . . .	Pr	59	140.92
Бизмут . . . . .	Bi	83	209.00	Прометијум . . .	Pm	61	[145]
Бор . . . . .	B	5	10.82	Протактинијум .	Pa	91	231
Бром . . . . .	Br	35	79.916	Радијум . . . . .	Ra	88	226.05
Бангадијум . . .	V	23	50.95	Радон . . . . .	Rn	86	222
Водоник . . . .	H	1	1.0080	Ренијум . . . . .	Re	75	186.31
Волфрам . . . .	W	74	183.92	Родијум . . . . .	Rh	45	102.91
Гадолинијум . .	Gd	64	156.9	Рубидијум . . . .	Rb	37	85.48
Галијум . . . . .	Ga	31	69.72	Рутенијум . . . .	Ru	44	101.7
Гвојдџе . . . . .	Fe	26	55.85	Самаријум . . . .	Sm	62	150.43
Германијум . . .	Ge	32	72.60	Селен . . . . .	Se	34	78.96
Диспрозијум . .	Dy	66	162.46	Силцијум . . . .	Si	14	28.09
Ербијум . . . . .	Er	68	167.2	Скандијум . . . .	Sc	21	44.96
Еуропијум . . . .	Eu	63	152.0	Сребро . . . . .	Ag	47	107.880
Жива . . . . .	Hg	80	200.61	Стронцијум . . .	Sr	38	87.63
Злато . . . . .	Au	79	197.2	Сумпор . . . . .	S	16	32.066**
Индијум . . . . .	In	49	114.76	Талијум . . . . .	Tl	81	204.39
Иридијум . . . .	Ir	77	193.1	Тантал . . . . .	Ta	73	180.88
Итербијум . . . .	Yb	70	173.04	Телур . . . . .	Te	52	127.61
Итријум . . . . .	Y	39	88.92	Тербијум . . . . .	Tb	65	159.2
Јод . . . . .	J	53	126.91	Технецијум . . .	Tc	43	[99]
Кадмијум . . . .	Cd	48	112.41	Титан . . . . .	Ti	22	47.90
Калај . . . . .	Sn	50	118.70	Торијум . . . . .	Th	90	232.12
Калијум . . . . .	K	19	39.100	Тулвијум . . . .	Tm	69	169.4
Калнеорнијум . .	Cf	98	[246]	Угљеник . . . . .	C	6	12.010
Калцијум . . . .	Ca	20	40.08	Уран . . . . .	U	92	238.07
Кријум . . . . .	Cm	96	[243]	Флуор . . . . .	F	9	19.00
Кисеоник . . . .	O	8	16	Фосфор . . . . .	P	15	30.975
Кобалт . . . . .	Co	27	58.94	Францијум . . . .	Fa	87	[223]
Криптон . . . . .	Kr	36	83.80	Хафнијум . . . .	Hf	72	178.6
Ксенон . . . . .	Xe	54	131.3	Хелијум . . . . .	He	2	4.003
Лантан . . . . .	La	57	138.92	Хлор . . . . .	Cl	17	35.457
Литијум . . . . .	Li	3	6.940	Холмијум . . . .	Ho	67	164.94
Лутецијум . . . .	Lu	71	174.99	Хром . . . . .	Cr	24	52.01
Магнезијум . . .	Mg	12	24.32	Цезијум . . . . .	Cs	55	132.91
Манган . . . . .	Mn	25	54.93	Церијум . . . . .	Ce	58	140.13
Молибден . . . .	Mo	42	95.95	Цинк . . . . .	Zn	30	65.38
Натријум . . . .	Na	11	22.997	Цирконијум . . .	Zr	40	91.22

\* Вредност у угластој загради означава масени број изотопа с најдужом познатом полупериодом.

\*\* Услед природних варијација у релативном процентном саставу смеше својих изотопа, атомска тежина сумпора варира између  $\pm 0.003$ .

## Дијаграми топљења разних бинарних оргaнских система

од

Н. А. Пушина

У овом раду су наведени резултати испитивања дијаграма топљења 16 бинарних система, који су били проучени у заједници са разним сарадницима у времену 1924-1939 год.

За сваки дијаграм биле су регистроване потпуне криве хлађења појединих смеша. Пошто је сама методика термиске анализе добро позната, овде су изостављени сви детаљи рада.

### 1) 1, 2, 4-Толуилендиамин + бензоева киселина

Са сва три изомерна фенилендиаминa ствара бензоева киселина еквимолекулска једињења (тип 1:1)<sup>1)</sup>, а са *m*-фенилендиамином поред тога даје још и једињење састава *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (тип 1:2)<sup>2)</sup>. Резултати наших испитивања показују, да бензоева киселина ствара и са 1, 2, 4-толуилендиамином једињење потпуно аналогно с једињењима са *o*- и *p*-фенилендиаминима.

Таблица 1

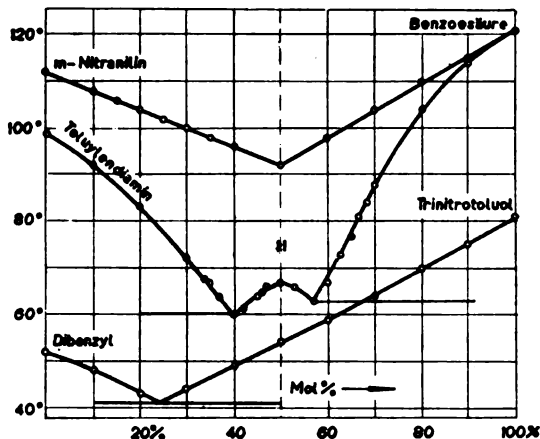
1, 2, 4-толуилендиамин + бензоева киселина.

Мол% бензоеве кис.	0	10	20	50	34	35	37	40
$t_1$	99	92	83	72	68	67	64	60
$t_2$	—	—	55	57	58	—	—	60
Мол% бензоеве кис.	42	45	46	47	50	53	57	60
$t_1$	61,5	64	65	66	67	66	63	67
$t_2$	—	—	—	—	—	—	63	61
Мол% бензоеве кис.	63	65	66,6	68,5	70	80	90	100
$t_1$	73	77	81	84	88	104	114	121
$t_2$	62	63	59	—	56	58	53	—

Дијаграм топљења овог система (сл. 1) на средњој грани, која је одвојена од бочних грана еутектичким тачкама, има максимум који одговара концентрацији од 50 мол% сваке компоненте. Према томе, компоненте стварају еквимолекулско једињење састава  $C_6H_5C_6H_3(NH_2)_2 \cdot C_6H_5COOH$ , које се топи на 67°. Двема еутектичким тачкама одговарају следеће координате:



- а) 40 мол<sup>0</sup>/<sub>0</sub> бензоеве киселине и 60<sup>0</sup>  
 б) 57 мол<sup>0</sup>/<sub>0</sub> бензоеве киселине и 63<sup>0</sup>.



Сл. 1

## 2) Трибромсирћетна киселина + фенол

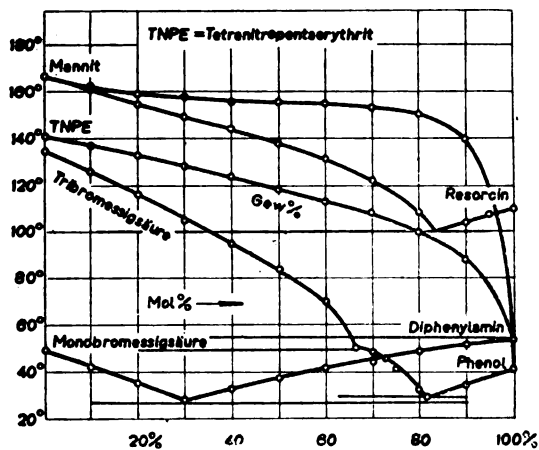
Н. Пушин и И. Риковски<sup>3)</sup> у своје време су показали, да трихлорсирћетна киселина, као једна доста јака киселина, ствара адисионо молекулско једињење са различитим фенолима. Природно је било претпоставити, да ће и трибромсирћетна киселина дати слично једињење са фенолом. Ова претпоставка се показала као тачна. Али пошто је трибромсирћетна киселина слабија од трихлорсирћетне, то се њено једињење са фенолом показало мање стабилним него једињење са трихлорсирћетном киселином.

Таблица 2

		Трибромсирћетна киселина + фенол								
Мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> фенола		0	10	20	30	40	50	53	57,5	60
	$t_1$	135	125,5	116	105	95	84	—	—	70
	$t_2$	—	—	41	43	44	48	49	49	48
	$z_2$	—	—	0,2	0,4	0,5	1,1	0,7	0,5	0,3
Мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub> фенола		63	66,6	70	72,5	75	80	82	90	100
	$t_1$	—	50	48	45,5	41,5	32	29	34	41
	$t_2$	50	50	—	—	—	—	—	—	—
	$t_3$	25	26	28	29	29	29	29	25	—
	$z_3$	0,4	0,7	0,6	1,2	1,4	2,0	2,3	1,2	—

Дијаграм топљења система трибромсирћетна киселина + фенол састоји се из три гране (сл. 2). Средња грана одвојена је од фенолне гране еутектичком тачком, која лежи код 82 мол<sup>0</sup>/<sub>0</sub> фенола и 29<sup>0</sup>. Од гране, која иде од трибромсирћетне киселине, средња грана одвојена је тачком прелаза при концентрацији 66,6 мол<sup>0</sup>/<sub>0</sub> фенола и 50<sup>0</sup>. Одавде следи, да трибромсирћетна киселина ствара са фенолом једињење, које се састоји из једног молекула трибромсирћетне киселине и два молекула фенола тј. има састав  $CBr_3COOH \cdot 2C_6H_5OH$  (тип 1:2). Ово се

једињење топи на 50°. Изнад ове температуре једињење је непостојано и разлаже се на своје компоненте. Оно се разликује од једињења трихлорсирћетне киселине тиме, што ово има еквимолекулски састав (тип 1:1) и не разлаже се при топљењу.



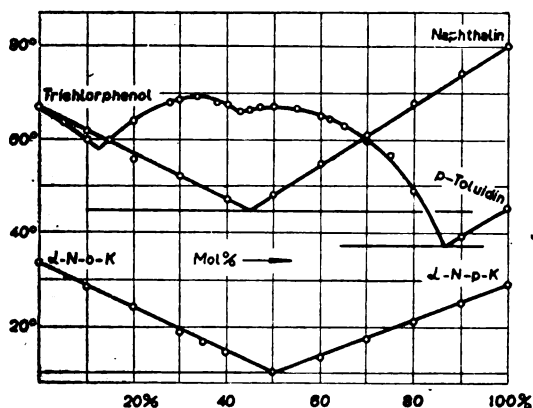
Сл. 2

3) *p*-Толуидин + Шрихлорфенол

Таблица 3

*p*-Толуидин + трихлорфенол

Мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0	10	20	25	30	35	38	40	45	50	52	
трихлорфенола	0	10	20	25	30	35	38	40	45	50	52	
$t_2$	45	39	49	56,5	61	63	64,5	65	66,5	67	66,5	
	—	36	37	—	35	33	—	34	—	—	—	
Мол <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	55	57	60	62	66,7	70	72	80	85	90	95	100
трихлорфенола	55	57	60	62	66,7	70	72	80	85	90	95	100
$t_2$	66,5	67	67,5	68	69	68,5	68	64	60	60	64	67
	—	—	—	—	—	—	—	57	—	—	—	—

*d*-*N*-*o*-*K* = *d*-Naphthylamin-*o*-Kresol*d*-*N*-*p*-*K* = *d*-Naphthylamin-*p*-Kresol

Сл. 3

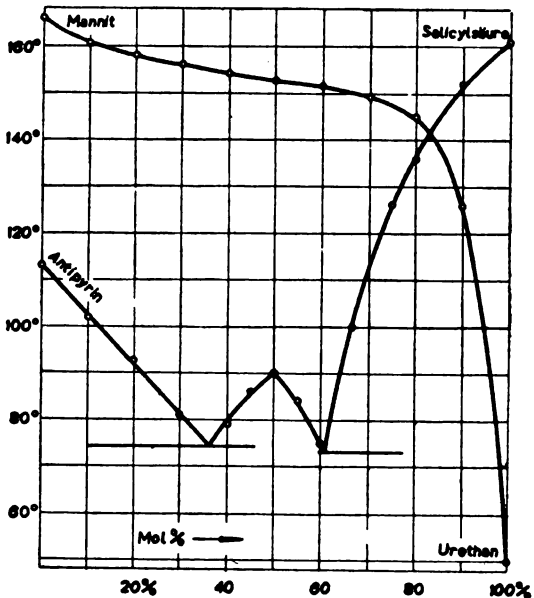
Дијаграм топљења овог система (сл. 3) састоји се из четири гране. На двама средњим гранама, одвојеним од бочних грана еутектичким тачкама, опажамо два максимума, који одговарају концентрацијама од 33,3 мол% и 50 мол% *p*-толуидина. Једињења која одговарају овим максимумима јесу: *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .  $2\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  (тип 1:2) топи се на 69° и еквивалентно једињење *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  (тип 1:1) топи се на 67°. Еутектичка тачка, која лежи између два максимума, одговара концентрацији 43 мол% *p*-толуидина и 66°. Двема осталим еутектичким тачкама, које леже између максимума и чистих компонената, одговарају следеће координате:

- а) око 12 мол% *p*-толуидина и 58°  
 б) око 97 мол% *p*-толуидина и 37°

4) 1, 2, 3-Фенилдиметил-5-Пиразолон (Антипирин) +  
 + салицилна киселина

Таблица 4  
 Антипирин + салицилна киселина

Мол% салицилне кис.	0	10	20	30	33,3	40	45	50	55
$t_1$	118	102	92,5	81	—	49	86	90	84
$t_2$	—	72	74	73	73	71	65	—	—
Мол% антипирина	60	62	64	66,6	75	80	90	100	100
$t_1$	75	—	—	100	126	136	152	161	—
$t_2$	72	73	73	72	69	—	—	—	—



Сл. 4

Дијаграм топљења овог система (сл. 4) састоји се из три гране. На средњој грани, која је одвојена од бочних грана

еутектичким тачкама, налази се максимум код 50% сваке компоненте. То значи да компоненте стварају еквимолекулско једињење  $C_{11}H_{12}ON_2$ .  $HO_6H_4COOH$  (тип 1:1), које се топи на 90°. Еутектичке тачке леже код следећих координата:

а) око 37 мол% салицилне киселине и 74°

б) око 61 мол% салицилне киселине и 73°.

Једињење антипирин-салицилат познато је под именом „Salipyrin“ у виду белог кристалног прашка, који се раствара у алкохолу, етру и хлороформу. У води салипирин се тешко раствара. У медицини се употребљава као антисептикум, антипиретикум и аналгетикум.

*R. Kremann i O. Haas*<sup>4)</sup> проучили су у своје време дијаграм топљења овог система. Наша испитивања потврђују резултате поменутих аутора.

### 5) *Тетранитропентаеритрит + дифениламин*

*T. Urbanски*<sup>5)</sup> испитао је знатан број бинарних система, који садрже као компоненте разне експлозивне супстанце, а међу овима и систем тетранитропентаеритрит + дифениламин. Дифениламин, као што је познато, додаје се експлозивним супстанцама у циљу њихове стабилизације. И ми смо испитали поменути бинарни систем. Резултати наших испитивања налазе се у табелици 5 и графички су претстављени на сл. 2.

Таблица 5

Тетранитропентаеритрит + дифениламин

Теж. % дифениламина	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	141	137	133	128	123	118	113	108	100	88	54
$t_2$	—	—	—	44	47	45	47	49	52	53	—

Дијаграм топљења овог система састоји се из једне криве, која спаја тачке топљења чистих компонената. Као што се види, компоненте не стварају једињење. Растворљивост тетранитропентаеритрита у дифениламину, ако и постоји, ванредно је незнатна. У овом систему ми такође не опажамо ни стварање чврстих раствора.

6) *Маниш + резорцин.*

8) *Маниш + фенол.*

7) *Маниш + етилуретан.*

Таблица 6

Маниш + р-зорцин

Мол% резорцина	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
$t_1$	166	161	155	149	144	138	131	122	108	104	107	110
$t_2$	—	91	92	90	95	96	97	96	100	99	98	—

Таблица 7  
Манит + фенол

Мол. % фенола	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	166	162	159	157,5	156,5	156	155	153	150	140	41
$t_2$	—	39	38	38	37	34	35	33	32	32	—

Таблица 8  
Манит + етилуретан

Мол. % етилуретана	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	166	160,5	158	156	154	152,5	151,5	149	145	126	50
$t_2$	—	43	45	46	47	49	49	49	49	49	—
$z$	—	0,3	—	0,8	0,9	—	2,1	2,3	—	2,7	—

Дијаграм стања бинарног система манит + резорцин састоји се из две криве (сл. 2), које се међусобно секу у еугектичкој тачки. Еугектичка тачка одговара концентрацији резорцина од 83 мол. % и температури 100°. Еугектичка кристализација запажа се код свих испитаних смеша, из чега следује да компоненте у кристалној фази стварају само механичке смеше.

Дијаграми стања бинарних система манит + фенол (сл. 2) и манит + етилуретан (сл. 4) слични су међусобно. Они се састоје сваки из једне криве, која се полако спушта од тачке топљења чистог манита до 90 мол. % друге компоненте у првом систему и до 80 мол. % друге компоненте у другом систему, а затим се нагло спушта ка тачки топљења чистог фенола односно чистог етилуретана. Температуре кристализације чистог фенола као и чистог етилуретана запажају се у свим испитним смешама оба система. Према томе, можемо са сигурношћу закључити да компоненте у оба система у кристалној фази не стварају ни одређена молекуларна једињења ни чврсте растворе.

- 9) *Ацетанилид + p-метоксибензоева киселина.*
- 10) *Ацетанилид + p-аминоазобензол.*
- 11) *Монобромсирћејна киселина + дифениламин.*
- 12) *2, 4, 6, 1-Трихлорфенол + нафталин.*
- 13) *Хидрохинон + резорцин.*
- 14)  *$\alpha$ -нафтиламин-о-крезолаш +  $\alpha$ -нафтиламин-р-крезолаш.*
- 15) *m-Нитранилин + бензоева киселина.*
- 16) *Дибензил + Шринитролоул.*

Таблица 9  
Ацетанилид + p-метоксибензоева киселина

Мол. % анвзне кисел.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	115	107	112	134	148	158	165	171	177	181	184
$t_2$	—	102	102	102	102	102	102	96	98	94	—
$z$	—	0,7	1,2	0,8	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	—

Таблица 10

Ацетанилид + *p*-аминоазобензол

Мо.л <i>p</i> -амино- азобензо.ла	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	115	108	100,5	93	87	93	100	107	114	121	127
$t_2$	—	83	82	87	87	87	86	83	80	78	—
$z$	—	0,3	0,7	1,0	1,4	1,2	0,9	0,6	0,4	0,2	—

Таблица 11

Монобромсирћетна киселина + дианиламин

Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ди- аниламина	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	49	42	35	28	32	37	41	44,5	48	51	54
$t_2$	—	22	26	28	27	25	25	24	24	22	—
$z$	—	1,1	2,3	3,4	2,6	1,6	1,1	0,8	0,6	0,3	—

Таблица 12

2, 4, 6, 1-Трихлорфенол + нафталин

Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> нафталина	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	67	62	56	52	47	48	55	60	68	74	80
$t_2$	—	43	42	42	44	42	41	42	42	42	—

Таблица 13

Гидрохинон + резорцин

Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> резорцина	0	10	20	30	40	50	62
$t_1$	172	167	160	150	139	129	115
$t_2$	—	—	—	85	87	89	90
$z$	—	—	—	0,5	0,6	—	0,9
Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> резорцина	70	75	83	85	90	95	100
$t_1$	—	—	—	95	100	105	110
$t_2$	91	93	93	90	—	—	—
$z$	—	1,7	—	0,8	—	—	—

Таблица 14

 $\alpha$ -Нафтамин-*o*-крезолат +  $\alpha$ -нафта.ламин-*p*-крезолат

Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> $\alpha$ - <i>N-p</i> -Крез.	0	10	20	30	35	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	33,5	28,5	24	19	17	14,5	10	13,5	17,5	21	25	29

Таблица 15

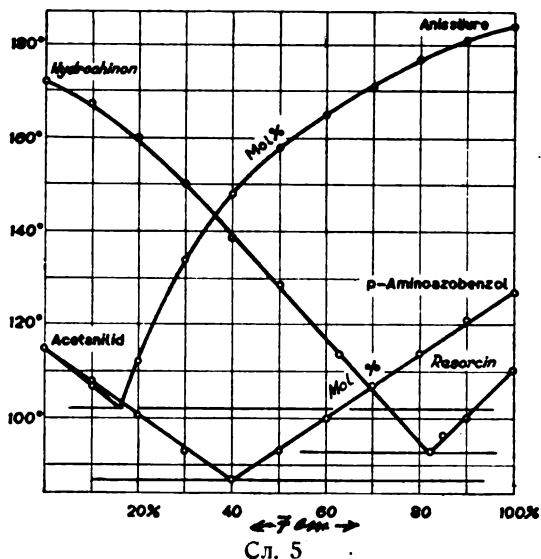
*m*-Нитрацилин + бензойна киселина

Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> бензойне кис.	0	10	15	20	25	30	35
$t_1$	112	108	106	104	102	100	98
$t_2$	—	—	—	—	91	91	91
$z$	—	—	—	—	—	0,8	—
Мо.л <sup>0</sup> / <sub>0</sub> бензойне кис.	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	96	92	98	104	110	115	121
$t_2$	92	92	92	92	90	90	—
$z$	1,4	1,4	0,9	0,6	0,4	0,26	—

Таблица 16  
Дибензил + тринитротолуол

Мол% три- нитротолуола	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	81	75	70	64	59	54	49	44	43	48	52
$t_2$	—	—	—	—	37	38	39	41	—	—	—

Дијаграми топљења свих горе поменутих 8 бинарних система (сл. 1, 2, 3 и 5) међусобно су слични у томе, што



се сваки састоји из две гране, које се међусобно секу у еутектичкој тачки. Еутектичким тачкама одговарају следеће координате:

- у систему ацетанилид + анизна киселина:  
око 16 мол% анизне киселине и 102°;
- у систему ацетанилид + *p*-аминоазобензол:  
40 мол% *p*-аминоазобензола и 87°;
- у систему монобромсирћетна киселина + дифениламин:  
30 мол% дифениламина и 28°;
- у систему трихлорфенол + нафталин:  
45 мол% нафталина и 44°;
- у систему хидрохинон + резорцин:  
83 мол% резорцина и 93°;
- у систему  $\alpha$ -нафтиламин-*o*-крезолат +  $\alpha$ -нафтиламин-*p*-крезолат:  
50 мол% сваке компоненте и 10°;
- у систему *m*-нитранилин + бензоева киселина:  
50 мол% бензоеве киселине и 92°;
- у систему дибензил + тринитротолуол:  
24 мол% тринитротолуола и 41°.

Као што се види из наведених таблица и дијаграма, ни у једном од 8 горе поменутих бинарних система не опажа се стварање неког одређеног молекулског једињења.

Базне особине ацетанилида врло су слабе. Природно је, да са слабом *p*-метоксибензоевом киселином он не даје адисионо једињење. Још мање може се очекивати стварање таквог једињења између две слабе базе какве су ацетанилид и *p*-аминоазобензол. Дифениламин је такође слаба база, али са јаком трихлорсирћетном киселином он даје врло добро изражено једињење састава  $CCl_3COOH \cdot 2(C_6H_5)_2NH$  које се топи на  $115^\circ$ . Али слаба монобромсирћетна киселина не даје једињење са дифениламином. Тринитродеривати ароматичних угљоводоника и фенола стварају добро изражена једињења са нафталином. Несумњиво су доказана еквимолекулска једињења нафталина са тринитробензолом, тринитротолуолом<sup>6)</sup>, тринитрофенолом и тринитрокрезолом<sup>7)</sup>. Као што се види из таблице 16 и дијаграма (сл. 1) тринитротолуол не ствара такво једињење са дибензилом. Заменом нитрогрупе атомима хлора ишчезава способност за стварање једињења са нафталином: трихлорфенол ствара се нафталином само механичке смеше.

Систем хидрохинон + резорцин проучили су *Hrynakowski* и *Adamonis*<sup>8)</sup>. Наш дијаграм углавном личи на њихов. Разлика је само у томе, што код нас еутектичка тачка одговара не 77 мол% већ 83 мол% резорцина.

Према *Kremann*-у<sup>9)</sup> анилин не даје једињење са бензоевом киселином. Увођењем нитрогрупе у молекул анилина још више се смањује вероватноћа стварања једињења. Експериментално је, доиста, потврдио то очекивање.

*Н. Пушун* и *Д. Басара*<sup>10)</sup> показали су у своје време, да  $\alpha$ -нафтиламин ствара адисионо молекуларно једињење како с *o*- тако и са *p*-крезолом. Прво једињење топи се без разлагања на  $33,3^\circ$ , а друго се топи такође без разлагања на  $28,8^\circ$ . Ми смо проучили дијаграм топљења система састављеног из поменута два молекулска једињења. Он се састоји из две гране, које се међусобно секу у еутектичкој тачки, која одговара 50 мол% сваке компоненте и температури од  $10^\circ$ . Ова једињења понашају се као засебни хемиски индивидууми и стварају у кристалној фази механичке смеше.

### И з в о д

Методом термиске анализе испитани су 16 бинарних система састављених из различитих органских једињења. Доказано је да:

1) 1, 2, 4-толуилендиамин са бензоевом киселином, антипирин са салицилном киселином стварају адисиона молекуларна једињења еквимолекуларног састава (тип 1:1);

2) *p*-толуидин са трихлорфенолом даје два адисиона молекуларна једињења и то: једно једињење еквимолекуларног



састава (тип 1:1), а друго састава 1 мол. *p*-толуидина са 2 мол. трихлорфенола (тип 1:2);

3) трибромсирћетна киселина даје са фенолом једињење састављено из 1 мол. трибромсирћетне киселине и 2 мол. фенола (тип 1:2);

4) у свим осталим системима и то: тетранитропентаеритрит + дифениламин, манит + резорцин, манит + фенол, манит + етилуретан, ацетанилид + анисна киселина, ацетанилид + *p*-аминоазобензол, монобромсирћетна киселина + дифениламин, 2, 4, 6, 1-трихлорфенол + нафталин, хидрохинон + резорцин,  $\alpha$ -нафтиламин-*o*-крезолат +  $\alpha$ -нафтиламин-*p*-крезолат, *m*-нитранилин + бензоева киселина, дибензил + тринитротолуол—компоненте у кристалној фази стварају само механичке смеше.

Завод за физичку хемију и електрохемију  
Техничког факултета Универзитета у Београду.

Примљено децембра 1948

## S U M M A R Y

### Melting Point Diagrams of Different Organic Binary Systems

by

N. A. P u s h i n

The results of investigation of sixteen binary systems, executed with different collaborators at times from 1924 to 1930, are given.

It has been shown, that:

1) 2, 4-toluene diamine with benzoic acid as well as antipyrin with salicylic acid, give aequimolecular addition compounds (type 1:1);

2) *p*-toluidine gives with trichlorophenol two molecular addition compounds: one aequimolecular (type 1:1) and the other has the composition: 1 mol *p*-toluidine + 2 mol trichlorophenol (type 1:2);

3) tribromoacetic acid gives with phenol the compound of the composition: 1 mol tribromoacetic acid + 2 mol phenol (type 1:2);

4) All the other investigated systems (pentaerythritol tetranitrate + diphenylamine, mannitol + resorcinol, mannitol + phenol, mannitol + urethan, acetanilide + anisic acid, acetanilide + *o*-aminoazobenzene, monobromoacetic acid + diphenyl amine, 2, 4, 6-trichlorophenol + naphthalene, hydroquinone + resorcinol,  $\alpha$ -naphthylamine-*o*-cresolate +  $\alpha$ -naphthylamine-*p*-cresolate, *m*-nitroaniline + benzoic acid, dibenzyl + trinitrotoluene) form in the crystalline state only mechanical mixtures.

The Institute of Physical Chemistry  
and Elektrochemistry of the Technical  
Faculty-University of Belgrade.

Received, December, 1948

## Литература

1) *N. A. Puschin u. F. Vilović*, Ber. 58, 2864 (1925); — 2) *N. A. Puschin u. M. Deželić*, Monatsh. 72, 65 (1938); — 3) *N. Puschin u. I. Rikovski*, Lieb. Ann. 516, 290 (1935); — 4) *R. Kremann u. O. Haas*, Monatsh. 40, 155 (1919); — 5) *T. Urbanski*, Rocznik. Chemiji, 13, 421 (1933); 14, 936 (1934); — 6) *R. Kremann*, Monatsh. 25, 1215, 1276 (1914); — 7) *A. V. Sapožnikov u. W. Rdulowski*, Z. ph. Ch. 49, 688 (1904); *R. Rudolphi*, Z. ph. Ch. 66, 722 (1909); *H. Rheinboldt*, J. prakt. Chem. 111, 242 (1925); — 8) *K. Hrynakowski u. F. Adamanis*, Roczniki Chem. 14, 189 (1934); — 9) *R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner*, Monatsh. 46, 194 (1925); — 10) *N. Puschin u. D. Basara*, Monatsh. 48, 51 (1927).



## Одређивање титра раствора перманганата помоћу металног сребра

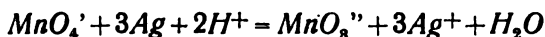
од

Ексакустодијана Доброцветова

Метално се сребро не раствара у разблаженој (10 — 15%) сумпорној киселини ни на хладно ни при загревању. Међутим у присуству оксидационих материја оно се раствара и то са појединим оксидационим средствима тачно онолико, колико одговара употребљеној количини одговарајућег оксидационог средства, тако да се по количини раствореног сребра могу одредити количине датог оксидационог средства.

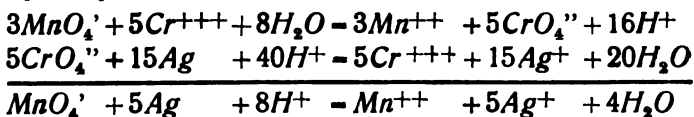
Ми смо раније показали<sup>1)</sup>, да се овим начином може врло тачно одредити титар раствора хромата и бихромата.

У перманганату сребро се не раствара у тако простом односу, као што је то случај са растварањем сребра у раствору хромата и бихромата. Иако се растварање врши у киселој средини, перманганат се редукује најпре само до  $MnO_2$ , чије fine честице лебде у раствору и спречавају да се утврди крај реакције према ишчезавању боје перманганатног јона. С друге пак стране  $MnO_2$  као оксидационо средство утиче, додуше врло споро услед нерастворљивости диоксида, на растварање сребра, тако да се по количини раствореног сребра не може одредити утрошена количина перманганата на основу једначине



јер су количине утрошеног  $MnO_2$  променљиве и под уобичајеним условима анализе не дају се одредити.

Међутим у присуству малих количина хром-соли перманганат раствара сребро редукујући се до двовалентног мангана према једначинама:



Из једначине се види да један грам-мол перманганата раствара 5 грам-атома сребра, према томе:

$$x = \frac{KMnO_4 \cdot a}{5Ag}$$

где је  $a$  количина раствореног сребра.

Одређивање титра раствора перманганата вршили смо на тај начин, што смо узимали 10 до 40 ml раствора перманганата, закиселили сумпорном киселином (да раствор буде приближно 10%), додавали 0,3 до 1 g хрома-сулфата и у такав раствор стављали сребрну плочу (р.а. Мерск). После загревања, које је најчешће трајало  $1\frac{1}{2}$  до 2 часа, сребрна плоча је вађена, сушена и мерена. У многим случајевима сребрна је плоча, после мерења, стављана поново у раствор и испитивано је, да ли ће се она и даље растварати. Константност тежина је обично после  $1\frac{1}{2}$  до 2 часа загревања била постигнута. У таблци су дати резултати испитивања.

раствор перманганата $Ml$ permanganate solution ml	површина сребрне плоче $cm^2$ silver plate surface $cm^2$	растворено сребро $Mg$ dissolved silver mg	$KMnO_4$ $Mg$ $KMnO_4$ mg	$KMnO_4$ $Mg$ јодометриски одређен $KMnO_4$ mg iodometric titration	трајање загревања duration of heating	$Cr_2(SO_4)_3$ у $g$ $Cr_2(SO_4)_3$ gr
20	66	213,7	3,1302	3,1353	$1\frac{1}{2}$ h	
10	66	107,4	3,1462	3,1480	$2\frac{1}{2}$ h	
10	66	107,6	3,1521	„	2 h	
10	66	109,0	3,1930	3,1911	2 h	
10	66	107,2	3,1404	3,1485	3 h	
10	132	107,6	3,1462	„	1 h	
10	198	107,6	3,1462	„	40'	
20		210,3	3,0806	3,0801	$1\frac{1}{2}$ h	1
15,2		159,8	3,0800	„	1 h	1
39,5		415,2	3,0800	„	$1\frac{1}{2}$ h	1
32,2		338,7	3,0817	„	2 h	1
28		294,7	3,0836	„	$1\frac{1}{2}$ h	1
32		336,4	3,0800	„	$1\frac{1}{2}$ h	0,1
29		305,4	3,0852	„	$1\frac{1}{2}$ h	0,3

Ови резултати показују, да се титар перманганата може на овај начин одређивати врло тачно.

Техничка велика школа  
Хемиско-технички завод  
Београд

Примљено децембра 1951

## S U M M A R Y

## Standardisation of Potassium Permanganate Solution

by

Eksakustodian Dobrocvetov

We have recently proposed<sup>1)</sup>, that potassium dichromate solution should be standardised by dissolving silver. When we tried to transpose the method to the standardisation of permanganate solution, we found that by dissolving silver the acid solution of permanganate was mainly reduced to  $MnO_2$  and to only one small variable amount of  $Mn^{++}$  (depending on the duration of dissolution):

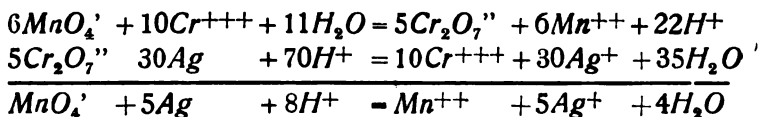


or



To accomplish the reduction of permanganate to  $Mn^{++}$  we add a small quantity of chromic sulphate. In this way it

To accomplish the reduction of permanganate to  $Mn^{++}$  we added a small quantity of chromic sulphate. In this way it was possible to standardise the permanganate solution by dissolving silver:



The equation indicates that one gram molecular weight of permanganate corresponds to 5 gram atomic weights of silver:

$$x = \frac{KMnO_4 \cdot a}{5Ag}$$

where  $a$  is the quantity of dissolved silver.

For standardisation, 0,3 gr of chromic sulphate is added to 20 ml of acidified permanganate solution and then the silver plate (A.R. Merck) is immersed into the solution. After about 2 hours of heating the silver plate is taken out, washed and weighed.

The results of several experiments are given in the table.

Faculty of Technology, Belgrade  
Chemical Technical Institute

Received, December, 1951.

## Л и т е р а т у р а

1) Гласник хем. друштва, Београд (Bull. Soc. chim. Belgrade), 17, 89 (1952).



## Процес угљенисања и елементарни састав горива

од

Александра Косицког

Истраживање значаја односа  $L_{min} : \Sigma h_u$  за различите врсте горива, не само европског но и америчког порекла<sup>1)</sup>, показује, да се овај однос изванредно правилно мења са степеном процеса угљенисања, тј. са обогаћењем материјала угљеником.

Зато, што није познато у каквој се међусобној вези налазе саставни елементи у чврстом гориву, не постоји могућност да се непосредно докаже, да овај однос служи за одређивање степена процеса угљенисања чврстог горива, као и да уопште не постоји тачан критеријум у овом смислу. Ради доказа, да однос  $L_{min} : \Sigma h_u$  стварно карактерише степен процеса угљенисања чврстог горива, посматраћемо како се овај однос мења за течна и гасовита горива са познатом хемиском формулом.

У табелици А унете су карактеристике течних горива, чије су формуле познате.

Таблица А  
(течна горива)\*

	C% <sub>0</sub>	H% <sub>0</sub>	$h_u$ kcal/kg	$L_{min}$ nm <sup>3</sup> /kg	$\Sigma h_u$ kcal/kg	$L_{min}/h_u$	$L_{min}/\Sigma h_u$
алкохол, alcohol ( $C_2H_6O$ )	52	13	6400	7,5	7950	1,17	0,945
етар, ether ( $C_2H_5_2O$ )	64,9	13,5	8900	9,35	9160	1,05	1,02
пентан, pentane ( $C_5H_{12}$ )	83,2	16,8	10850	12,7	11590	1,171	1,094
хексан, hexane ( $C_6H_{14}$ )	83,6	16,4	10670	12,6	11510	1,80	1,095
хептан, heptane ( $C_7H_{16}$ )	83,9	16,1	10660	12,6	11455	1,81	1 10
октан, octane ( $C_8H_{18}$ )	84,1	15,9	10650	12,6	11406	1,82	1,105
ксилол, xylene ( $C_8H_{10}$ )	90,5	9,5	9740	11,35	10096	1,65	1,124
толуол, toluene ( $C_7H_8$ )	91,2	8,8	9690	11,2	9952	1,56	1,126
бензол, benzene ( $C_6H_6$ )	92,2	7,8	9590	11,0	9740	1,46	1,129
нафталин, naphthalene ( $C_{10}H_8$ )	93,7	6,3	9300	10,7	9428	1,16	1,134

\* ) Hütte I 26, стр. 575.



Из таблице *A* види се, да се ни  $h_u$ , ни  $L_{min}$ , ни  $\Sigma h_u$  не мењају правилно са обогаћењем горива у угљенику и да само однос  $L_{min} : \Sigma h_u$  показује правилну промену.

Карактеристике гасовитих горива са познатим хемиским формулама дате су у табелици *B*.

Таблица *B*  
(гасовита горива)

	$C\%$	$H\%$	$h_u$ kcal/kg	$L_{min}$ nm <sup>3</sup> /kg	$\Sigma h_u$ kcal/kg	$h_u / L_{min}$	$L_{min} / \Sigma h_u$
метан, methane ( $CH_4$ )	75	25	12008	14,28	13268	841	1,073
етан, ethane ( $C_2H_6$ )	80	20	11330	13,36	12260	817	1,09
пропан, propane ( $C_3H_8$ )	81,8	18,2	11040	13,00	11890	860	1,094
бутан, butane ( $C_4H_{10}$ )	82,8	17,2	10920	12,81	11680	852	1,099
бутен, butene ( $C_4H_8$ )	85,71	14,29	10850	12,26	11070	885	1,1095
пропилен, propylene ( $C_3H_6$ )	85,71	14,29	11120	12,26	11070	908	1,1095
етилен, ethylene ( $C_2H_4$ )	85,71	14,29	11600	12,26	11070	946	1,1095
ацетилен, acetylene ( $C_2H_2$ )	92,4	7,6	11590	10,99	9710	1055	1,129

Из таблице *B* види се, да за ацетилен однос  $h_u / L_{min}$  износи 1055 kcal/nm<sup>3</sup>, тј. лежи ван рачуном нађених граница:

$$844 \leq \frac{h_u}{L_{min}} \leq 994 \text{ kcal/nm}^3$$

Ово се објашњава ендотермношћу реакције стварања ацетилена. Ако се узме у обзир топлотна енергија, којом располажу компоненте ацетилена, онда се добија за горњи однос 855 kcal/nm<sup>3</sup>, вредност, која лежи у поменутих границама. Ацетилен је једињење врло богато енергијом, јер при стварању ацетилена слободна се енергија повећава, али је због тога опасан у смислу техничке безбедности. Ако претпоставимо да у слојевима угља могу да се стварају једињења богата енергијом, онда мали узроци могу имати велике последице,\*) тако да се поставља питање, да ли оваква једињења нису узрок експлозијама у рудницима угља.

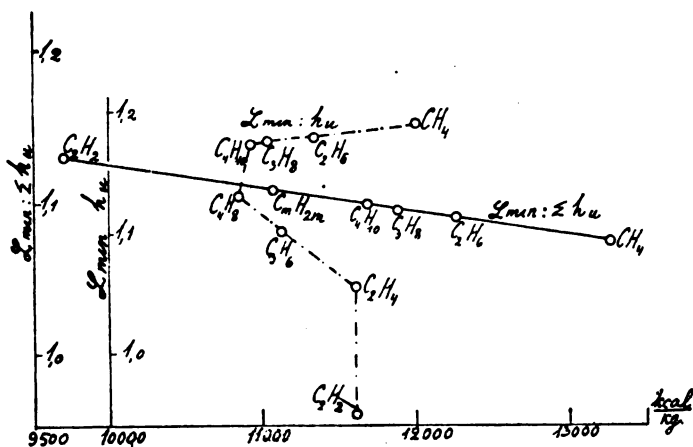
За бутилен, пропилен и етилен однос  $L_{min} : h_u$  различит је, иако је њихов елементарни састав исти. То је разумљиво, јер овај однос зависи не само од степена угљенисања, него и од енергетских услова стварања једињења. Ови примери јасно показују, да не постоји могућност одређивања стварне топлотне моћи из елементарне анализе. Овим се објашњава зашто етилен не одговара услову *J. t.* - дијаграма професора *Rosin-a*.

Графичко претстављање односа  $L_{min} : \Sigma h_u$  у зависности од  $\Sigma h_u$  за гасовите угљоводонике јасно показује неједнакост

\*) в. Гласник хем. друштва, 16, 199 (1951), анализа угља из рудника „Раша“.

уtroшка енергије за везу  $C-H$  у различитим једињењима. Ако би се овај уtroшак правилно мењао, онда бисмо добили праву линију, што и показује однос  $L_{min}:\Sigma h_u$  у дијаграму са координатама  $L_{min}:\Sigma h_u$  и  $\Sigma h_u$ .

Таблица *B* показује исто тако, да се само однос  $L_{min}:\Sigma h_u$  јавља као тачна карактеристика обogaћења једињења угљеником. На основу тако утврђеног значаја односа  $L_{min}:\Sigma h_u$  за течна и гасовита горива са познатом хемиском формулом



може се претпоставити, да он може да служи као индекс степена угљенисања и за чврста горива. Али он не карактерише специфичне особине горива. Однос:  $L_{min}:\Sigma h_u$  пружа могућности, да се врста горива означи бројном вредношћу. До сада су се врсте горива одређивале по спољном изгледу, у вези, донекле, са елементарном анализом.

Величине  $L_{min}:\Sigma h_u$  одређују се на основу елементарног састава горива, те се помоћу елементарне анализе може одредити и врста чврстог горива.

Примљено 2 маја 1952.

## S U M M A R Y

### The Process of Carbonisation and the Elementary Composition of Fuels

by

Alexander Kossitzky

For proving that the ratio  $L_{min}/\Sigma h_u$  ( $L_{min}$  is the minimum amount of air necessary for complete burning of fuel, and  $\Sigma h_u$  the sum of the heat value of the components  $C$ ,  $H$  and  $S$ ) can be used for the estimation of the stage of process of carbonisa-

tion, the same ratio is calculated for known compounds, liquid and gaseous fuel (alcohol, ether, pentane, hexane, heptane, octane, xylene, toluene, benzene, naphthalene, methane ethane, propane, butane, butylene, propylene, ethylene and acetylene).

From the table one can see, that only the ratio  $L_{min}/\Sigma h_u$  changes regularly with the increase of percentage of carbon.

Received, May, 1952.

#### Литература

1) *Mott, R. A.*, The origin and composition of coals. *Fuel*, 21, 129 (1942); 2, 20 (1943).

## Дискусија Darmois-Dupont-ове методе за одређивање састава терпентинских уља и предлог једне њене нове модификације

од

С. Д. Радосављевића и А. Р. Деспића

Током испитивања терпентинских уља добивених дестилацијом домаћих четинарских смола (1), поставио се проблем тачности резултата приистеклих применом методе *Darmois-Dupont* на системе са врло великим садржајем једне компоненте и веома малим садржајем других компонената.

Метода одређивања састава оптички активних смеша помоћу углова скретања, у облику који је дао *E. Darmois* (2), састоји се из два независна процеса: утврђивања да се смеша не састоји из више од две компоненте (методом ротативне дисперзије) и одређивања састава смеше (применом правила *Biot-a*), под условом да су познате особине двеју компонената. Према овоме тачност добивених резултата зависи од тачности која се може постићи сваким процесом испитивања посебно.

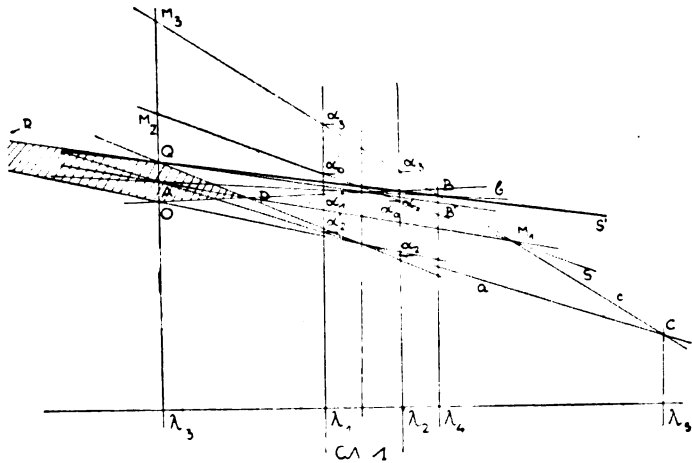
Ако се смеша састоји само из две компоненте, крива ротативне дисперзије (*RD*) смеше (крива зависности угла скретања од таласне дужине светлости) мора, по *E. Darmois-у*, да пролази кроз пресек кривих *RD* компонената. У тој чиње ници *Darmois* је нашао критеријум за применљивост правила *Biot-a* и према томе за могућност одређивања састава такве смеше.

Ми ћемо показати да се тек дискусијом појава насталих присуством треће компоненте у систему могу строго одредити границе практичне важности оваквог критеријума и, даље, да су те границе толико уске да критеријум губи практични значај и поред теориске исправности.

Замислићемо смешу која се састоји из више од две компоненте. Права ротативне дисперзије ове смеше пролазиће мимо пресека правих *RD* двеју претпостављених компонената. У случају да је смеша састављена, на пример, од три компоненте, права *RD* смеше пролазиће утолико даље од пресека правих две и две компоненте уколико је већа површина троугла који је одређен тим пресецима.

Пресеци правих  $RD$  компонената одређени су нагибима самих правих и величином угла скретања сваке компоненте за једну исту таласну дужину светлости. Није тешко увидети да ће поменута површина троугла бити утолико мања уколико су сличније  $RD$  компонената, опет, при истој разлици  $RD$ , површина троугла биће утолико мања уколико је, за компоненте поређане по вредности  $RD$ , већа монотоност промене величине угла скретања. Најзад, за линеарну промену троугао ће се претворити у тачку. Права  $RD$  смеше пролазиће тада сигурно кроз ту тачку а број компонената у смеси остаје неодређен.

Претпоставимо да троугао захваћен правама  $RD$  трију компонената једног система има довољно велику површину. Теориски, права  $RD$  система својим положајем у односу на праве компонената и њихове пресеке даће одређени квалитативан, а и неки квантитативан одговор по питању састава система, о чему ће још бити речи на крају овог рада. Свака права  $RD$  одређена је већ величинама два угла скретања за две таласне дужине светлости. Међутим, могућност прављења грешке при одређивању ових углова на полариметру доводи до тога да се права  $RD$  не може са сигурношћу да одреди ни за једну компоненту, већ да се може утврдити само сектор (зрак) ограничен двема правама, у коме се сигурно налази и стварна права  $RD$  компоненте. Две граничне праве овог сектора (зрака) биће одређене са два експериментално нађена



угла скретања који су једанпут увећани, одн. умањени, а другипут умањени, одн. увећани, за износ максималне грешке полариметарског мерења, као што је то показано на сл 1, на којој су графички претстављени односи у једном произвољном случају система са три компоненте. Очигледно је да ће зрак бити утолико шири уколико је већа максимална грешка. Неодређеност правих доводи и до неодређености површине

захваћеног троугла. Ако се сада унесе и зрак  $RD$  система непознатог састава, види се да ће слика моћи поуздано да утврди само да се систем састоји из више од две компоненте, и то под условом да је присуство осталих компонената довољно велико да зрак  $RD$  система не задира у област пресека зракова компонената. Међутим, ако зрак система ма и у најмањој мери задира у зрак било које компоненте у околини пресечних тачака компонената, не може се са сигурношћу рећи ни да је систем састављен од више компонената, нити да је састављен само од две.

Најмањи удео треће компоненте при коме зрак система још неће задрати у област пресека зракова компонената опет је функција величине захваћеног троугла. Јасно је, наиме, да ће са већом површином бити мања релативна могућност варирања, услед неодређености обухватних правих. Значи да односи између  $RD$  и углова скретања појединих компонената треба да буду такви да најмањи удео треће компоненте буде толико мали, да се на смешу која би имала још мање уделе, дакле смешу чији ће зрак  $RD$  задрати у област пресека зракова  $RD$  компонената, може применити правило *Biot*-а са задовољавајућом тачношћу, уз занемаривање треће компоненте.

Даља примена оваквих општих разматрања на детаљну анализу система са три компоненте може нас коначно довести до закључака опште важности. На приложеном цртежу (сл. 1.) са  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  означене су на апсциси таласне дужине светлости при којима су одређивани углови скретања компонената и самога система ( $\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3', \alpha_0', \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и  $\alpha_0$ ). Праве  $RD$  компонената означене су са  $a, b$  и  $c$ , а тачке пресека ових са  $A, B$  и  $C$ . Могућност експерименталне грешке, како смо већ поменули, претвара праве  $a$  и  $b$  у зракове чији пресек није више тачка  $A$  већ површина  $OPQR$ . Ради упрошћавања претпоставили смо да права  $c$ , а доцније и права  $S$  претстављају доње граничне праве одговарајућих зракова. Може се замислити да је било каква смеша трију компонената у ствари смеша смеше двеју компонената и чисте треће компоненте. Права  $RD$  смеше компонената  $a$  и  $b$  мора да прође кроз тачку  $A$  и сећи ће праву  $c$  негде у тачки  $M_1$ . Кроз ову тачку мора, опет, да прође права  $RD$  смеше трију компонената, ако се смеша од три компоненте посматра на малочас поменути начин. За различите односе компонената  $a, b$  и  $c$ , права  $RD$  смеше ових сећи ће праве  $b$  и  $c$  у свакој тачки на дужима  $BC$  и  $AB$ . Међутим, ако се кроз пресечну тачку  $A$  повуче права ( $\lambda_3$ ) паралелна ординати, лако се може видети да пресек праве  $RD$  смеше ( $s$ ) са новом правом ( $o$ ) неће зависити више од односа компонената  $a$  и  $b$  у смеси, већ искључиво од удела компоненте  $c$ . Наиме, ма како да се помера тачка  $M_1$ , права  $RD$  смеше компонената  $a$  и  $b$  пролазиће увек кроз тачку  $A$ , тако да ће се и пресеци правих  $s$  и  $c$ , за различите уделе компонената  $a$  и  $b$ , а исти удео компоненте  $c$ , померати заједно

са тачком  $M_1$ , док ће тачка  $M_2$  стојати на једном одређеном месту. Однос дужи  $OM_2 : OM_1$  претставља однос садржаја компоненте  $c$  у смеси, према компонентама  $a$  и  $b$  заједно, дакле удео компоненте  $c$ . На исти начин, и најмањи удео треће компоненте, при коме још зрак смеше не задира у област пресека  $OPQR$ , неће зависити од односа компонената  $a$  и  $b$ , већ ће бити одређен само односом ширине области пресека код апсцисе  $\lambda_3$ , према величини дужи ограничене тачкама  $M_3$  и  $O$  на правој  $o$ .\*)

По правилима елементарне геометрије део праве  $o$  покривен зраком ( $OQ$ ) независан је од нагиба зракова према апсциси, већ зависи искључиво од удаљености таласне дужине пресека правих  $a$  и  $b$  ( $\lambda_3$ ) од таласних дужина светлости при којима су одређивани углови скретања ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Наиме:

$$\frac{\overline{OQ}}{\lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2} - \lambda_3} = \frac{2 \Delta_{max}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad \text{а одатле}$$

$$\overline{OQ} = 2 \Delta_{max} + 4 \Delta_{max} \frac{(\lambda_1 - \lambda_3)}{(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

Величина дужи  $AM_3$  зависи, такође, од удаљености  $\lambda_3$  од таласних дужина  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  али и од удаљености пресечне тачке правих  $b$  и  $c$  ( $B$ ) одн.  $a$  и  $c$  ( $C$ ), као и од разлике углова  $\alpha_3$  и  $\alpha_1$  одн.  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$ , јер је:

$$\frac{\overline{AM_3}}{\lambda_4 - \lambda_3} = \frac{\alpha_3 - \alpha_1}{\lambda_4 - \lambda_2} = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\lambda_3 - \lambda_2}$$

Даље је  $\overline{OM_2} = \overline{AM_3} + \frac{\overline{OQ}}{2}$ , а како и права  $s'$  претставља доњу граничну праву зрака, права најмањег удела треће компоненте  $z$  ( $s''$ ) сећи ће ординату на таласној дужини  $\lambda_3$ .

( $o$ ) још за  $\frac{\overline{OQ}}{2}$  даље по ординати од тачке  $O$ .

На основу свега тога удео  $z$  биће једнак:

$$z = \frac{\overline{OQ} + \frac{\overline{OQ}}{2}}{\overline{AM_3} + \frac{\overline{OQ}}{2}}$$

Примећујемо да ће за односе  $a$  и  $b$ , при којима тачка  $M_1$  пада у интервал између  $B'$  и  $B$ , као и за чисту компоненту  $b$ , права  $S'$ , ако пролази кроз тачку  $Q$  задрати у област  $OPQR$  негде у површини  $OQR$ . Међутим, у тим случајевима права  $s'$  сече већ ординату на апсциси  $\lambda_1$  изнад вредности угла  $\alpha'_1 + \Delta_{max}$ , а како смеша двеју компонената не може имати већи угао скретања од обе компоненте у чистом стању ово је већ доказ присуства треће компоненте.

$$z = \frac{3\Delta(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_2) + 6\Delta(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_2)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_3)(\alpha_3 - \alpha_1) + \Delta(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_2) + 2\Delta(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_2)} \quad (1)$$

Ако се узме у обзир да су  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$  одређени угловима  $\alpha'_1$  и  $\alpha'_2$  одн.  $\alpha'_3$  и  $\alpha'_1$  и ротативним дисперзијама  $RD_1$  и  $RD_2$  одн.  $RD_3$  и  $RD_1$  преко израза

$$\lambda_3 = \frac{[(RD_1 - 1)\lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)RD_1]\alpha_1 - [(RD_2 - 1)\lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)RD_2]\alpha_2}{(RD_1 - 1)\alpha_1 - (RD_2 - 1)\alpha_2} \quad (2)$$

одн.  $\lambda_4$  по истој једначини само са измењеним индексима добијених решавањем правих  $RD$  појединих компонената, види се да је  $z$  зависно од 8 независно променљивих величина:  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, R_1, R_2, R_3$ , разлике таласних дужина светлости при којима су одређивани углови скретања  $(\lambda_2 - \lambda_1)$  и тачности полариметарског одређивања  $\Delta$ .

Ако се у једначини (1) замене вредности за  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$  одређене према једначинама (2) и ако се изврши сређивање, добија се израз за најмањи удео треће компоненте, који се још може поуздано утврдити применом критеријума *Darmonis*:

$$Z = \frac{3\Delta \left[ \left( \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1} \right) - (\alpha_1 - \alpha_2) \right]}{\left[ \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1} (\alpha_3 - \alpha_2) - \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2} (\alpha_3 - \alpha_1) - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_3} (\alpha_1 - \alpha_2) \right] + \Delta \left[ \left( \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1} \right) - (\alpha_1 - \alpha_2) \right]} \quad (4)$$

у коме долазе до изражаја само мерене величине угла скретања  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ , као и величина максималне грешке полариметарског одређивања  $\Delta$ .

Потребно је сада утврдити у коме случају је тај најмањи удео довољно мали, да присуство диференцијално мањих количина треће компоненте у смеси не изазива грешке, при одређивању састава смеше помоћу правила *Biot*-а, које би прелазиле границе жељене тачности анализе.

Да бисмо уопште испитали тачност која се може постићи ако се састав смеше одређује из експерименталних вредности на основу правила *Biot*-а, успоставићемо одговарајућу функцију грешке.

Ако је на основу правила *Biot*-а удео прве компоненте у смеси:

$$x = \frac{\alpha_0 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

где је  $\alpha_0$  угао скретања смеше, а  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  углови скретања компонената, онда је:

$$x + \Delta x = \frac{\alpha_0 + \Delta_0 - \alpha_2 - \Delta_2}{\alpha_1 + \Delta_1 - \alpha_2 - \Delta_2}$$



где су  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  максималне грешке при одређивању одговарајућих углова, па је из тога:

$$\Delta x = \frac{\alpha_0 - \alpha_2 + \Delta_0 - \Delta_2}{\alpha_1 - \alpha_2 + \Delta_1 - \Delta_2} - \frac{\alpha_0 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

Сређивањем добија се функција грешке у коначном облику:

$$\Delta x = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta_0 - (\alpha_0 - \alpha_2)\Delta_1 - (\alpha_1 - \alpha_0)\Delta_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)(\Delta_1 - \Delta_2)}. \quad (5)$$

Из функције се јасно види да ће  $\Delta x$  бити максимално у случају када су, за позитивно максимално  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  максимални и негативни. У бројитељу се у томе случају сви чланови сабирају а у именитељу други члан је једнак нули. У свим осталим случајевима  $\Delta x$  је мање.

Ако је  $\alpha_0 = x\alpha_1 + (1-x)\alpha_2$  даљим развијањем једначине (5) добија се:

$$\Delta x = \frac{\Delta_0 - x\Delta_1 - (1-x)\Delta_2}{(\alpha_1 - \alpha_2) + (\Delta_1 - \Delta_2)} \quad (6)$$

У општем случају, дакле, грешка зависи од састава смеше. Међутим, максимална грешка независна је, пошто су максималне грешке одређивања  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  једнаке:  $\pm \Delta_0 = \pm \Delta_1 = \pm \Delta_2$  па је:

$$\Delta x_{max} = \frac{2\Delta}{\alpha_1 - \alpha_2}. \quad (7)$$

Грешка је утолико мања уколико је већа разлика углова скретања компонената.

Ако се, на пример, жели тачност анализе у границама 1%, када је максимална грешка полариметарског одређивања 0,05°, ова се може постићи методом *Darmois* само ако се углови скретања компонената разликују за више од 10°.

Покушаћемо да посматрамо сада настајање грешке услед улажења треће компоненте у систем који се и даље сматра састављеним од две компоненте. Ако се већ постојећем бинерном систему произвољног састава додаје трећа компонента, са углом скретања који се налази између углова скретања првобитних компонената и ако се при прорачунавању састава занемари чињеница постојања ове у систему, онда се, уствари, трећа компонента третира као смеша првобитних двеју компонената. Састав овако насталог система утолико ће се више мењати од састава првобитног система уколико је већи однос количине додатог система према укупној количини, тј., уколико је већи удео треће компоненте који се занемарује али који стварно постоји. Ако се са  $dx$  и  $dy$  означи отступање срачунатог састава од стварног састава, услед постојања и занемаривања треће компоненте, — грешка анализе — може се написати:

$$dx = x'z \quad \text{и} \quad dy = y'z,$$

где су  $x'$  и  $y'$  фиктивни удели првобитних компонената у трећој компоненти. И ови су одређени правилом *Biot*-а:

$$x' = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}; \quad y' = \frac{\alpha_3 - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

Ако се вредност угла скретања треће компоненте налази изван вредности првобитних компонената ови фиктивни удели могу имати и негативне вредности, но то не мења суштину функције  $dx$  и  $dy$ .

Према томе ако се жели да тачност одређивања састава једне смеше не пређе границу  $dx$  одн.  $dy$ , удео треће компоненте не сме бити већи од:

$$z = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} dx.$$

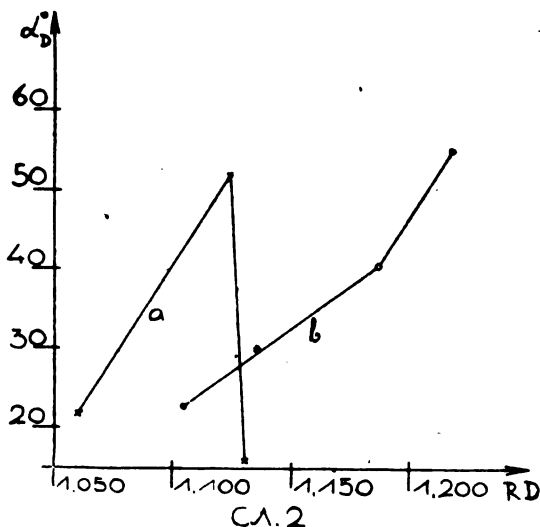
Ако сада ово повежемо са претходном дискусијом критеријума *Darmois* видећемо да се метода *Darmois-Dupont* за претходно квалитативно а потом квантитативно одређивање састава једне смеше може применити само ако особине компонената — у овом случају углови скретања — задовољавају неједначину

$$\begin{aligned} & 3\Delta \left[ \left( \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2'} - \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1'} \right) - (\alpha_1 - \alpha_2) \right] \\ & \frac{\left[ \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1'} (\alpha_3 - \alpha_2) - \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2'} (\alpha_3 - \alpha_1) - \frac{\alpha_3^2}{\alpha_3'} (\alpha_1 - \alpha_2) \right] + \Delta \left[ \left( \frac{\alpha_2^2}{\alpha_2'} - \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1'} \right) - (\alpha_1 - \alpha_2) \right]}{\leq} \\ & \leq \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} dx \end{aligned} \quad (8)$$

Пажљивим посматрањем могућих вредности појединих елемената неједначине може се видети колико је мала вероватноћа да она буде задовољена. Ми ћемо то овде илустровати са неколико примера.

Према *Д. Иванову* (4) бугарско терпентинско уље белог бора састављено је од три компоненте:  $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена и лимонена са дипентеном. Из његових података видимо да величинама  $RD$ , између  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  и  $546 \text{ m}\mu$ , за  $\beta$ -пинен  $1,061$ , лимонен са дипентеном  $1,125$  и  $\alpha$ -пинен  $1,131$ , одговарају углови скретања  $-21,98^\circ$ ,  $-52,24^\circ$  одн.  $-15,80^\circ$  (дијаграм сл. 2. крива  $a$ ). Код овог уља, дакле, са порастом  $RD$  угао скретања компонената најпре расте а затим опада. Пресеци правих  $RD$  за две и две компоненте налазиће се, према једначинама (2) и (3), на таласним дужинама:  $\lambda_3 (\alpha - \beta - \beta - \beta) = 305 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_4 \beta - \beta - \beta - \beta = 765 \text{ m}\mu$  и  $\lambda_5 (\alpha - \beta - \beta - \beta) = 839 \text{ m}\mu$ . Погодност методе *Darmois-Dupont* за анализу овог уља испитаћемо применом неједначине (8). Ако је максимална грешка полариметарског одређивања  $\Delta = 0,05^\circ$  а потребна тачност анализе  $dx = \pm 1\%$ ,

видимо да особине уља не задовољавају неједначину. Наиме, добија се:  $-0,043 \leq 0,00204$ , те би се метода могла применити само ако би смо се задовољили са тачношћу у границама грешке  $d\lambda = \pm 21\%$ .



Наше домаће терпентинско уље, према нашем ранијем раду (1), има три компоненте, чијим  $RD$ , 1,105, 1,186 и 1,214, између таласних дужина 589  $m\mu$  и 546  $m\mu$ , одговарају вредности углова скретања  $-22,6^\circ$ ,  $-40,36^\circ$ , одн.  $-55,41^\circ$  (дијаграм 2. крива  $b^*$ ). Ако се и овде одреде пресеци правих  $RD$ , на исти начин као и малочас, видимо да се они налазе на таласним дужинама  $\lambda_3 = 737 m\mu$ ,  $\lambda_4 = 738 m\mu$  и  $\lambda_5 = 738 m\mu$ . Површина троугла сведена је приближно на тачку, те ако се у овом случају примени израз за  $z$  (једн. 4) добија се нереална вредност 4,04. Ово нам каже да ће права  $RD$  смеће са око 100% једне компоненте пролазити кроз област пресека правих дуге две компоненте, те да је систем сасвим неодређен.

Ми смо у претходном раду дали ипак приближан састав нашег уља, одређен овом методом, сматрајући да је изведена фракциона дестилација била довољно ефикасна, тако да добијени резултати не буду битно погрешни. Сама метода, међутим, не дозвољава да се у оваквим случајевима то и потврди. Стога смо извели једну модификацију, коју смо применили већ и у наведеном раду, на оном месту где више нисмо могли веровати да је смеша састављена само из две компоненте. Подробније образложење ове модификације јесте један од главних циљева нашег даљег излагања.

\* У овом случају функција  $\alpha = f(RD)$  показује знатно већу монотоност.

Колико је мало вероватно да ће и врло пажљива дестилација смеше састављене од више компонената врло сличних физичких особина, као што су то састојци терпентинског уља, омогућити раздвајање на нове смеше, сада састављене искључиво од две и две компоненте, — толико је вероватно да број компонената у појединим деловима дестилата, при таквој дестилацији, неће бити већи од три. Тачније речено, ако се успе да се сличном методом израчунавања одреде количине трију компонената из особина овако добијене смеше и тиме, дакле, остави могућност да се тек четврта компонента јави у неодређеној количини, онда ће вероватноћа тачности таквог резултата бити неупоредиво већа од оне, добивене применом простог правила меша. Стога је било природно да се, у случају када је отказао критеријум *Darmois*, за утврђивање тачног броја компонената у смеси, *Biot*-ово правило меша прошири на трокомпонентни систем, узимањем у обзир још једне физичке особине, која се одликује адитивношћу, и увођењем још једне једначине. Тако се дошло до већ објављеног система трију једначина са три непознате, одн., редуковано на начин *Biot*-а, двеју једначина са две непознате:

$$\begin{aligned} a_0 &= a_1x + a_2y + a_3(1-x-y) \\ b_0 &= b_1x + b_2y + b_3(1-x-y) \end{aligned} \quad (9)$$

где су  $a$  и  $b$  било које две физичке особине које дозвољавају адицију.

Испитивањем могућности примене овако проширене методе, дошло се до чињенице да међусобна зависност употребљених физичких особина не сме да буде монотона, као што би то био случај када би се употребиле оптичке активности одређене само на две разне таласне дужине светлости. Најзад, како је у примени овакав систем осетљивији на грешке одређивања но што је то *Biot*-ово правило, потребно је да разлика у вредностима особина компонената буде што већа, што не би био случај када би се као једна особина употребила, нпр., *RD*.

То нас је навело да, задржавајући оптичку активност као произвољно одабрану особину, изаберемо индекс преламања као особину која је погодна за мерење  $a$ , бар у случају састојака терпентинског уља, задовољава услове које поставља метода. Експериментално испитивање вршено је и даље потпуно на уобичајени начин. Тако добивени резултати за означену фракцију — 23 дестилације у претходном раду, као што се видело, битно се разликују од резултата срачунатих по правилу *Biot*-а, и они су, као вероватније тачни, учествовали у одређивању крајњег резултата

Како у израчунавању састава смеше по правилу *Biot*-а учествују само три експерименталне величине  $a$  у нашој модификацији њих осам, оправдано се поставило питање, да ли

утицај грешака експерименталног мерења на резултате прорачуна неће бити толико велики да модификација изгуби сваки значај. Одговор је дала функција грешке, постављена сада за овај систем. Ако се систем са две једначине (9) реши, нпр., по првој непознатој, добија се израз за удео прве компоненте у смеси:

$$x = \frac{(n_3 - n_0)(\alpha_3 - \alpha_1) - (n_3 - n_1)(\alpha_3 - \alpha_0)}{(n_3 - n_2)(\alpha_3 - \alpha_1) - (n_3 - n_1)(\alpha_3 - \alpha_2)},$$

где су  $n$  и  $\alpha$ , са одговарајућим индексима, заменили особине  $a$  и  $b$ . Ако се претпостави да је при одређивању сваке од осам особина учињена грешка извесне различите величине  $\Delta$ , израчунати удео прве компоненте разликоваће се за извесно  $\Delta x$  од стварне вредности, те ће бити једнако:

$$x + \Delta x = \frac{(n_3 - n_0 + \Delta_2 - \Delta_1)(\alpha_3 - \alpha_1 + \Delta_6 - \Delta_7) - (n_3 - n_1 + \Delta_2 - \Delta_8)(\alpha_3 - \alpha_0 + \Delta_6 - \Delta_5)}{(n_3 - n_2 + \Delta_2 - \Delta_4)(\alpha_3 - \alpha_1 + \Delta_6 - \Delta_7) - (n_3 - n_1 + \Delta_2 - \Delta_8)(\alpha_3 - \alpha_2 + \Delta_6 - \Delta_8)}$$

а сама функција грешке:

$$\Delta x = \frac{(n_3 - n_0 + \Delta_2 - \Delta_1)(\alpha_3 - \alpha_1 + \Delta_6 - \Delta_7) - (n_3 - n_1 + \Delta_2 - \Delta_8)(\alpha_3 - \alpha_0 + \Delta_6 - \Delta_5)}{(n_3 - n_2 + \Delta_2 - \Delta_4)(\alpha_3 - \alpha_1 + \Delta_6 - \Delta_7) - (n_3 - n_1 + \Delta_2 - \Delta_8)(\alpha_3 - \alpha_2 + \Delta_6 - \Delta_8)} \cdot \frac{(n_3 - n_0)(\alpha_3 - \alpha_1) - (n_3 - n_1)(\alpha_3 - \alpha_0)}{(n_3 - n_2)(\alpha_3 - \alpha_1) - (n_3 - n_1)(\alpha_3 - \alpha_2)} \quad (10)$$

$\Delta x$  је овде зависно од осам независно променљивих величина, и знатно је теже одредити његову максималну могућу вредност но што је то био случај код функције грешке *Biot*-овог правила. Може се видети да на то имају знатан утицај и саме реалне вредности особина, те је функција одмах примењена на југословенско терпентинско уље црног бора, чије су особине упознате у претходном раду. Пажљивом анализом могло се утврдити да ће за овај случај  $\Delta x$  бити максимално онда када су при  $\Delta_1$  максималном и негативном,  $\Delta_3$ ,  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$  такође максимални и негативни а  $\Delta_2$ ,  $\Delta_4$ ,  $\Delta_7$  и  $\Delta_8$  максимални и позитивни ( $\Delta_1$  се односи на  $n_3$ ;  $\Delta_2$  на  $n_3$ ;  $\Delta_3$  на  $n_1$ ;  $\Delta_4$  на  $n_2$ ;  $\Delta_5$  на  $\alpha_0$ ;  $\Delta_6$  на  $\alpha_3$ ;  $\Delta_7$  на  $\alpha_1$ ;  $\Delta_8$  на  $\alpha_2$ ).

Претпоставимо да је максимална грешка полариметарског мерења износила  $0,05^\circ$ , а максимална грешка мерења индекса преламања  $0,0001$ . У томе случају  $\Delta x$  срачунато по функцији грешке (10) износи свега  $0,0182$ , тј.  $1,82\%$ .

За потврду свих изведених закључака узето је на испитивање до сада неиспитано уље добијено из смоле југо-

словенске мунике (околина Пећи). Свеже дестилисано, потпуно бистро и безбојно, уље је имало следеће особине:

$$d_{20} = 0,8572_5 \text{ gr/cm}^3; \quad n_{20}^D = 1,4685; \quad \alpha_{20}^D = -38,87^\circ.$$

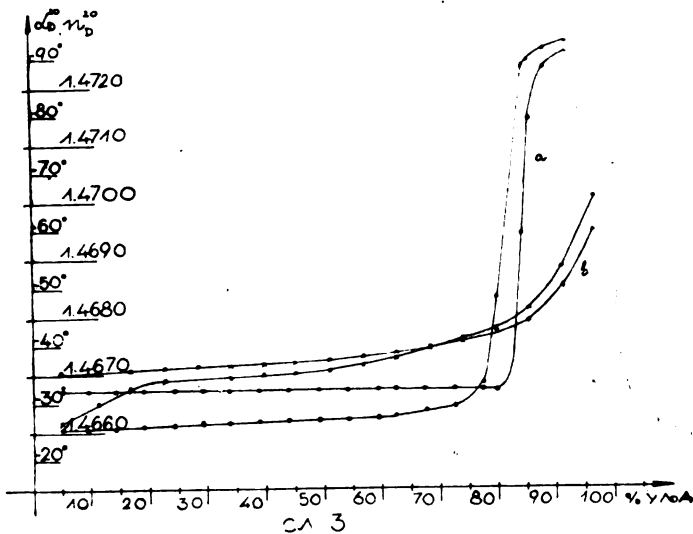
Претпоставили смо да, ако је овакав поступак са експерименталним подацима за добијање крајњег резултата уопште исправан, онда знатно ослобођа експериментални рад строгости *Darmois-Dupont*-ове методе, без утицаја на добијене вредности. Стога смо извели две детаљне анализе овог уља. У првом случају дестилисали смо 770 g уља током 10 часова, на просечном притиску 20 mm Hg, у апаратури која је употребљена у претходном раду. Особине појединих фракција дате су у табlici I, и на основу ових састављен је дијаграм (сл. 3), криве *a*. Са по две редестилације одговарајућих фракција одређено је да три наслућена састојка имају следеће особине:

Супстанца А ( $\alpha$ -пинен)  $n_{20}^D = 1,4648; \quad \alpha_{20}^D = -33,64^\circ$

Супстанца В ( $\beta$ -пинен)  $n_{20}^D = 1,4768; \quad \alpha_{20}^D = -19,68^\circ$

Супстанца С (лимонен)  $n_{20}^D = 1,4727; \quad \alpha_{20}^D = -91,22^\circ$

Прорачун састава уља на основу тако одређених особина компонената и коначна вредност овога дати су у колонама 5, 6, 7, 8, 9, 10 таблице I.



У другом случају дестилација је вођена под до крајности грубим условима. 709 g уља дестилисано је током 105 мин., без икакве ректификационе колоне, под просечним притиском од око 100 mm Hg и на средњој температури око

Таблица 1  
(спора дестилација)

1	2	3	4	5			8			9		
				6	7	у фракцији			у уљу			
						урак.	% дест. уља	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$	% A	% B	% C
1	5.003	1.4661	-32,13°	89.17	10.88	0.00	4.461	0.542	0.000			
2	4.688	1.4661	-32,13°	89.17	10.83	0.00	4.180	0.508	0.000			
3	4.813	1.4661	-32,08°	89.13	10.87	0.00	4.290	0.523	0.000			
4	4.843	1.4661	-32,11°	89.16	10.84	0.00	4.318	0.525	0.000			
5	5.312	1.4661	-32,11°	89.16	10.84	0.00	4.736	0.576	0.000			
6	4.709	1.4662	-32,11°	88.46	11.42	0.12	4.166	0.538	0.006			
7	4.895	1.4661 <sub>5</sub>	-32,06°	88.75	11.25	0.00	4.344	0.551	0.000			
8	4.893	1.4661 <sub>8</sub>	-32,06°	88.48	11.47	0.05	4.330	0.561	0.002			
9	5.146	1.4662	-32,06°	88.31	11.61	0.07	4.544	0.597	0.004			
10	5.187	1.4662	-32,10°	88.28	11.58	0.14	4.579	0.601	0.007			
11	5.301	1.4662	-32,13°	88.27	11.55	0.18	4.679	0.612	0.010			
12	5.174	1.4662	-32,18°	88.25	11.50	0.25	4.566	0.595	0.013			
13	3.341	1.4662 <sub>5</sub>	-32,21°	87.78	11.83	0.39	2.933	0.395	0.013			
14	4.912	1.4663 <sub>5</sub>	-32,21°	86.89	12.55	0,56	4.268	0.616	0.027			
15	5.150	1.4664	-32,28°	86.41	12.84	0.75	4.450	0.661	0.039			
16	5.020	1.4668	-32,28°	82.84	15.71	1.45	4.159	0.789	0.073			
17	2.383	1.4683	-32,06°	69.56	26.71	3.73	1.658	0.636	0.089			
18	4.458	1.4723 <sub>5</sub>	-59,03°	19.59	29.22	51.19	0.869	1.297	2.272			
19	1.496	1.4724 <sub>5</sub>	-78,98°	8.49	10.27	81.24	0.127	0.154	1.215			
20	2.586	1.4726 <sub>5</sub>	-87,91°	2.14	2,90	94.96	0.055	0.075	2.456			
21	4.023	1.4728	-90,88°	(-0.7)	1.05	98.95	0.00	0.042	3.981			
ост.	5.593	1.5012										
руб.	1.094						0.784	0.125	0.112			
Укупно :							72.5	11,5 <sub>2</sub>	10.3 <sub>2</sub>			

Таблица II  
(брза дестилација)

1	2	3	4	5			6			10
				у фракцији	у уљу					
					% A	% B	% C	% A	% B	
фрак.	% дест. уља	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$							
1	5.718	1.4661 <sub>8</sub>	-35.06	86.95	8.51	4.54	4.972	0.487	0.260	
2	5.718	1.4665	-35.68	83.77	10.20	6.03	4.790	0.583	0.345	
3	5.718	1.4668	-35.76	81.05	12.28	6.67	4.635	0.702	0.381	
4	5.718	1.4669	-35.76	80.16	13.00	6.84	4.584	0.743	0.391	
5	5.718	1.4668	-35.96	80.95	12.08	6.97	4.629	0.691	0.398	
6	5.718	1.4669	-36.16	79.96	12.60	7.44	4.572	0.720	0.425	
7	5.718	1.4670	-36.46	78.92	13.02	8.06	4.513	0.744	0.461	
8	5.718	1.4670	-36.58	78.85	12.91	8.24	4.509	0.738	0.471	
9	5.718	1.4670	-36.86	78.70	12.63	8.67	4.500	0.722	0.496	
10	5.718	1.4671	-37.56	77.45	12.66	9.89	4.429	0.724	0.565	
11	5.718	1.4672 <sub>5</sub>	-38.23	75.77	13.08	11.15	4.333	0.748	0.637	
12	5.718	1.4674	-39.11	73.98	13.29	12.73	4.230	0.760	0.728	
13	5.718	1.4676	-40.18	71.65	13.67	14.68	4.097	0.781	0.839	
14	5.718	1.4677 <sub>6</sub>	-41.41	69.68	13.54	16.78	3.984	0.774	0.959	
15	5.718	1.4681	-43.81	65.33	13.68	20.99	3.736	0.782	1.200	
16	5.718	1.4688	-49.31	56.26	13.29	29.45	3.217	0.760	1.684	
17	2.968	1.4704	-59.46	36.78	14.78	48.44	1.091	0.438	1.437	
ост.	5.540	1.4984								
губ.	0.00									
Укупно:							70.8 <sub>2</sub>	12.0 <sub>0</sub>	11.6 <sub>7</sub>	

Напомена: Вредности у колони 2 за фракције 1—16 добијене су на тај начин што су од укупне количине дестилованог уља одузете количина остатка и количина фракције 17, па је добијени резултат подељен на 16 делова. Ово је учињено због тога што су током дестилације хватане фракције приближно исте запремине (око 50 *cm*) која није била тачно одређивана.



95° C. Мерене особине фракција дате су у табели II и приказане у дијаграму (сл. 3) крива *b*. Резултати срачунати по новој методи дати су у колонама 5, 6, 7, 8, 9, 10 исте таблице.

Слагање резултата прве и друге анализе са значајном тачношћу у границама 1,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> дозвољава закључак да је метода у суштини исправна, и да она отвара могућност неупоредиво удобнијег експерименталног рада за долазак до резултата исте вредности; да се, дакле, тачност резултата креће у сличним границама, док је поузданост ових неупоредиво већа, јер се резултат није изменио ни при условима друге анализе, док би *Biot*-ово правило на истом месту потпуно отказало.

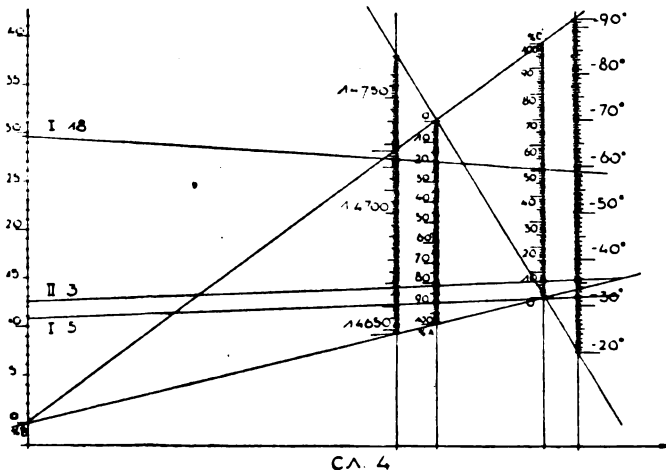
Потребно је нагласити да ови резултати приближно одређују квалитет наведеног уља, иако супстанце *A*, *B* и *C* нису хемиски идентификоване, већ само претпостављене. Може се напоменути да уље поседује карактеристично лимоненски мирис што иде у прилог гледишту да су присутне количине лимонена знатне.

Немогућност, да брз и удобан експериментални рад друге анализе замени постојећи мучни поступак *Darmon-Dipont*-ове методе, састоји се у томе што употребљени оптички активитет није стандардна особина, карактеристична за дотични терпен, већ се мора увек изнова одређивати дуго трајним дестилацијама. Ова нова модификација експерименталног рада заменила би досадашњу методу потпуно само ако би се, поред  $n_D^{20}$ , као друга потребна особина употребила нека особина карактеристична за хемиску индивидуу. Поступак би се тада састојао из брзе дестилације, хемиске идентификације, мерења особина и израчунавања састава.

Код предложене модификације знатно је компликованије и дуготрајније израчунавање састава смеша из експерименталних података, него што је то био случај код основне методе. Међутим, у приказаној слици кривих *RD* смеша и комнонената (сл. 1) и односима ових, нашли смо основу за конструисање номограма, из кога би се ти подаци могли добити графички, врло удобно, једноставно и брзо, а са тачношћу у границама постављеног захтева. Сл. 1 могла је бити конструисана на основу тога што су особине, карактеристичне за поједине компоненте, одн. за смешу ових, одређене са по две, у свим случајевима једнородне, зависно променљиве величине—углом скретања и таласном дужином светлости. То је омогућило одређивање реалних јединица за апсцисну и ординатну осу а самим тим и једнозначно одређивање положаја тачака које леже у основи повучених правих. Основна особина коју има сл. 1—тј., да је пресек праве произвољне смеше, са ординатом повученом у било којој тачки, утврђен искључиво саставом смеше—постоји и у једном другом, за нас важном случају. Претпоставимо, наиме, да се за апсцисну осу узме једна имагинарна јединица. У том случају би сви мерени ин-

декси преламања имали исту вредност апсцисе — што је и реално, јер су одређени под истим условима, — а сви мерени углови скретања једнаку вредност али произвољно различиту од вредности индекса преламања. Претпоставимо, даље, да се на ординатама у произвољним тачкама одреде места за осам вредности двеју особина изабраних за нашу модификацију (за једне у бездимензионалним јединицама индекса преламања, а за друге у угловним степенима). Кроз ових осам тачака могле би, опет, да се повуку четири праве, које би, по асоцијацији, одговарале правама  $RD$ , а имале и исту битну особину, да је код једне смеше састављене само из две компоненте однос дела ординате, обухваћеног правом смеше и правом једне компоненте, према делу ординате, обухваћеном правама двеју компонената, константан, — једнак за све вредности апсцисе и зависан само од састава смеше.

У оваквом случају вредеће онда и друга битна особина система на сл. 1 изведена из ове прве, да ће права смеше састављене само из две компоненте морати да прође кроз пресек правих компонената, а даље и сва расматрања изведена на основу посматрања тога система. За номограм је битна и трећа особина система: да је однос отсечака ординатних правих за систем од три компоненте, на апсцисама



три пресечне тачке две и две праве зависан искључиво од удела једне компоненте у смеси — оне која не учествује у том пресеку, — тј., да ће тај однос бити директно мерило њеног удела. Номограм је и конструисан на тај начин што су отсечци ордината на апсцисама пресечних тачака, обухваћени двама правама у пресеку и трећом правом компоненте чији се удео одређује, издељени на по 100 делова, тако да повучена права било које смеше својим преласком преко те ординате даје удео директно у процентима. Номограм се

мора састављати за свако уље посебно у зависности од његових особина, по примеру који је дат сликом 4. Састави свих фракција тога уља добијају се простим полагањем лењира на вредности индекса преламања и угла скретања једне по једче фракција — дакле, повлачењем праве смеше и читањем процената које лењир показује на трима скалама. Као контрола може да послужи чињеница да збир сва три удела мора да има вредност 100.

Морамо да приметимо да је номограм потребно конструисати тако, да буде могуће да се праве смеша вуку преко ордината, на којима су дате особине компонената, са грешком мањом од максималне грешке експерименталног мерења и да бар две скале имају величину од око 10 *cm* да би тачност у читању била задовољавајућа. Чини нам се да је оваква графичка метода још поузданија од рачунске, јер поседује мање извора грешака.

У слици 4. налази се и основа за модификовани критеријум *Darmois*. Овакав систем правих, као што је наведено, има исте особине као и ранији  $\alpha - \lambda$  дијаграм, а уз то и погодну особину, да се у њему величине јединица индекса преламања и угла скретања, као и растојање носећих ордината, могу произвољно бирати. То допушта да се површина троугла, о којој је дискутовано, и која условљава применљивост критеријума, подешава до величине погодне за примену у анализи броја компонената у смеси. Неједначина (8) може и у овом случају да даје одговор на питање применљивости критеријума, ако се само разнородне величине изабраних особина графички сведу на исте мерне јединице, нпр. *mm* ако је сл. 4 рађена на *mm*-хартији.

#### И в в о д

Продискутована је метода *Darmois-Dupont*, према којој се састав смеше оптички активних једињења одређује на тај начин што се претходном дестилацијом смеша подели на фракције које ће садржати само две компоненте, па се удео појединих компонената утврђује применом *Biot*-овог правила. Критеријум за чињеницу да се један систем оптички активних једињења састоји само из две компоненте, *E. Darmois* је нашао у претпоставци да права ротативне дисперзије смеше мора пролазити кроз пресек правих ротативних дисперзија компонената.

Будући да је ова метода отказала на конкретном примеру испитивања домаћих терпентинских уља, учињен је покушај да се математичком анализом одреде границе употребљивости ове. При овоме се дошло до израза за најмањи удео треће компоненте, чије присуство у систему може да буде утврђено овом методом, у зависности од физичких особина смеше и компонената. Примена нађеног израза на два при-

мера pokazala je da metoda nema opшти karakter, zbog velike osetljivosti na greške eksperimentalnih određivanja.

Da bi se našao pogodniji i tačniji način određivanja smеше терпена већ у ранијем раду је предложено проширење правила *Biot*-а на систем са три компоненте, увођењем још једне адитивне особине терпена (индекса преламања) и још једне једначине. При даљој разради ове модификације извршено је упоређење функција грешке, при чему се показало да је повећање максималне грешке, настало услед овог проширења, незнатно у поређењу са великим смањењем могућности појаве неконтролисаних грешака и повећањем сигурности утврђивања компонената у смеши, без чега *Biot*-ово правило губи сваки смисао. Примена овако проширеног правила смеше на анализу домаћих терпентинских уља дала је знатно репродуктивније резултате, чак и када су употребљени сасвим груби услови прве дестилације (без икакве колоне, скраћено време, мањи вакуум).

Најзад, дата је и основа за конструкцију једног номограма, према коме се састав уља може да одреди графичким путем и тако избегне дуг процес рачунања, који иначе захтева ова нова, предложена модификација *Darmois-Dupont*-ове методе.

Технолошки Факултет, Т. В. Ш.  
Хемиско-технички завод

Примљено октобра 1952

## R É S U M É

**Le discussion de la méthode Darmois-Dupont pour la détermination de la composition des essences de térébenthine et la proposition d'une nouvelle modification de celle-ci**  
par

S. D. Radosavljevitich et A. R. Despitch

On a discuté la méthode Darmois-Dupont selon laquelle on détermine la composition du mélange des composés optiquement actifs de telle manière qu'on divise le mélange tout d'abord, par la distillation préalable, en fractions ne contenant que deux composants, et ensuite qu'on précise le quantité de chaque composant en appliquant la règle de Biot. Le critérium pour le fait qu'un système ne contient que deux composants, E. Darmois a trouvé dans l'hypothèse que la droite de la dispersion rotative du mélange doit passer par le point d'intersection des droites des dispersion rotative des composants.

Etant donné que cette méthode a échoué dans des cas examinés des essences de térébenthine de Yougoslavie, on a poursuivit des essais pour déterminer par une analyse mathématique les domaines d'application de celle-ci. Par là on est arrivé à trouver l'expression pour la quantité minimale du troisième composant, dont la présence dans le système peut être décelée par cette méthode en fonction des propriétés physiques du mélange

et des composants. L'application de l'expression trouvée a démontré que cette méthode n'a pas un caractère général à cause de la grande susceptibilité aux erreurs des déterminations expérimentales.

Pour trouver un moyen plus favorable et plus précis de la définition des mélanges de terpènes déjà dans le travail précédent il a été proposé l'extension de l'application de la règle de Biot au système à trois composants, par l'introduction d'une nouvelle propriété additive du terpènes (l'indice de réfraction) ainsi que d'une équation supplémentaire.

Au cours de l'élaboration de cette modification on a comparé des fonctions de l'erreur ce qui a démontré que l'augmentation de la possibilité de l'erreur maxime, apparue à cause de cette extension, est peu considérable en comparaison avec la grande restriction de la possibilité de l'apparition des erreurs non-controlés, et avec l'accroît de la certitude de la détermination des composants dans le mélange, sans quoi la règle de Biot n'aura aucun sens. L'application de cette règle ainsi élargi sur des analyses des essences de térébenthine yougoslave a donné des résultats beaucoup plus reproductifs, même dans des conditions tout à fait défavorables de la première distillation (sans colonne, le temps réduit, le vide moins poussé).

Ensuite, on a donné des éléments pour la construction d'un nomogramme par lequel on peut définir graphiquement la composition de l'essence et éviter ainsi le long procédé numérique qu' exige d'ailleurs cette nouvelle modification de la méthode Darmois-Dupont proposée ici.

Ecole polytechnique de Belgrade  
Faculté de technologie  
L'Institut de chimie technique

Reçu octobre 1952

#### Л и т е р а т у р а

- 1) *С. Радосављевић и А. Десџић*, Гласник хем. друштва 16, 35 (1951).
- 2) *Е. Darmois*, Ann. de chimie et phys. (8), 22, 495 (1911)
- 3) *Vezès et Dupont*, Resines et térébenthine, Paris 1924.

## Покушај екстракције сумпора и пепела из мрких угљева помоћу минералних киселина

од  
Б. И. Божића

Код употребе наших угљева увелико смета њихов релативно висок садржај сумпора и пепела. Особито се то осећа у индустријама које непосредно користе угљену супстанцију, на пример, код израде кокса и слично. Због тога овај рад покушава да нађе брз и једноставан, а по могућности и јевтин начин, којим би се умањио садржај сумпора у угљу без штете по његов квалитет. Према томе задатак је овог рада да се нађе бар смер у ком треба да се крећу наша даља испитивања.

Сумпор у нашим угљевима налази се делом везан у анорганском облику (марказит, пирит, гипс итд.), а претежно у органским једињењима. Код угљева који су се у овом раду испитивали (мрки угљеви средњо-босанског базена) налази се приближно  $\frac{2}{3}$  сумпора везано у органским једињењима, а  $\frac{1}{3}$  у анорганском облику. То је уједно и био разлог да се покуша екстракција тог аноргански везаног сумпора потапањем у минералним киселинама.

Према томе могућност екстракције сумпора и пепела испитивала се најпре у минералним киселинама, затим у базама, и коначно се покушало испирање чистом водом. После опита у малом, извршене су и пробе са већим количинама.

Код испитивања рађене су прописне имедијатне анализе угљева (због контроле квалитета), а одређена је и њихова калорична вредност. Сумпор се одређивао методом по *Eschki*. Код претходних испитивања узето је тачно 5 g на ваздуху сувог угља, док је код завршних испитивања узето по 100 g. Влага се одређивала сушењем угља код  $105^{\circ} \pm 1^{\circ}$  у електричкој сушници. Концентрација киселина дата је волумски на запремину течности (на пример, 50%  $HCl$  значи 500 ml конц.  $HCl$  и 500 ml  $H_2O$ ). Концентрација база дата је у тежинским процентима.

### А — Претходна испитивања

5 g фино самлевоног угља (сито 60 меша) потапано је у чаши у 200 ml киселине, 1 час при собној температури, уз мешање мешалицом; затим цеђено и опрано водом док није било реакције на одговарајући анјон.

Таблица 1  
Мрки угаљ из Зенице (Braunkohle aus Zenitza)

	Укупна влага у % Gesamtfеuch- tigkeit in %	Срачунато на суву супстанцу (105°C)		
		Испарљиве материје у %	Кокс у %	Пепео у %
		Berechnet auf Trockensubstanz (105°C)		
		Flüchtige Bestandteile in %	Koks in %	Asche in %
Изворни узорак Originalprobe	11,80	41,89	35,84	22,27
5% HCl	10,42	41,09	42,68	16,23
10% HCl	11,71	43,84	42,78	13,38
20% HCl	12,73	45,52	41,78	12,70
30% HCl	14,12	46,98	42,51	10,51
Изворни узорак Originalprobe	18,78	42,36	35,51	22,13
5% HNO <sub>3</sub>	7,58	43,92	41,92	14,16
10% HNO <sub>3</sub>	7,57	43,55	43,96	12,49
20% HNO <sub>3</sub>	17,68	46,53	44,52	8,95
30% HNO <sub>3</sub>	16,29	51,41	39,40	9,19
Изворни узорак Originalprobe	8,49	42,06	35,57	22,37
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,92 15,22	39,56 39,41	44,86 44,31	15,58 16,28
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13,99 13,46	40,71 41,75	42,14 43,44	17,15 14,81
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,59 15,41	41,95 42,98	42,48 43,22	15,57 13,80
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22,86 23,56	42,17 41,59	42,20 43,77	15,63 14,64
Изворни узорак Originalprobe	18,31	42,55	35,04	22,41
5% NaOH	22,33	29,39	31,48	39,13
10% NaOH	20,19	31,22	31,61	37,17
20% NaOH	25,38	25,97	30,96	43,07
30% NaOH	34,41	20,48	32,73	46,79

Резултати тих претходних испитивања показују да се пепео у угљу знатно умањује потапањем у  $HCl$  и  $HNO_3$ , а у мањој мери у  $H_2SO_4$ . Међутим, потапањем у разним концентрацијама  $NaOH$  знатно се повећава количина пепела услед абсорпције катјона, који се више не може испрати. Доказ за то је велика количина натријума у пепелу тих угљева. Због тога се код даљих огледа одустало са покушајем екстракције помоћу база.

### Б — Завршна испитивања

100 g фино самлевоног угља (сито 60 меша) потапано је у чаши у једном литру киселине, 1 час при собној температури, без мешања. Затим је филтровано и опрано дестилованом водом док није било реакције на одговарајући анјон. (Види таблице 2 и 3).

Резултати испитивања потврдили су закључке из претходних испитивања, тј. да се потапањем угља у  $HCl$  и  $HNO_3$  умањује пепео у већој мери за разлику од  $H_2SO_4$ . Занимљиво је, међутим, ако се изузме  $HNO_3$ , да се потапањем у минералним киселинама, код угља из Зенице, повећава искључиво садржај кокса у угљу на рачун пепела (просечно 8 до 10%), док се код угља из Какња повећава садржина испарљиве материје (просечно 4%) на рачун пепела, док садржина кокса остаје непромењена. Калорије се код угља из Зенице повећавају за 500, а код какањског за 200 до 300 kcal. Укупан сумпор остаје углавном непромењен.

Интересантно је и врло различно дејство  $HNO_3$ . Код зеничког угља се на рачун умањеног пепела (просечно 12%) за  $\frac{1}{8}$  те вредности повећава испарљива материја, а за  $\frac{2}{8}$  садржај кокса; док се код какањског угља на рачун пепела (просечно 6%) повећава искључиво садржај кокса. Калорије се код зеничког угља повећавају за 900, а код какањског за 400 kcal.

*За практичке циљеве је, међушим, изванредно важно да се са већом концентрацијом од  $\frac{1}{8}$  запремине концентроване  $HNO_3$  на  $\frac{2}{8}$  воде, постиже знатно снижење укујне количине сумпора. Код зеничког угља то износи приближно 40% од укујне количине сумпора, а код какањског приближно 50%.*

Према томе, ако се упореди дејство  $HNO_3$  са осталим киселинама, види се, да се јаче уклања пепео, јаче повећава садржина кокса и калорије, и коначно у великој мери умањује сумпор, чега код других киселина нема.

### В — Потапање угља у води

100 g фино самлевоног угља потапано је 24 часа у дестилованој и речној води; остале операције као под Б. (Види таблицу 4).



Таблица 2  
Мрки угаљ из Зенице (Braunkohle aus Zenitza)

	Укупна влага у % Gesamtfeuchtigkeit %	Срачунато на суву супстанцу (105°)					Укупан сумпор
		Испалјиве материје у %	Кокс у %	Пепео у %	Кало- рине	Gesamt Schwefel	
		Flüchtige Bestandteile in %	Koks %	Asche %	Kalorien		
Изворни уворак Originalprobe	15,85	42,17	35,87	21,96	5246	5,25	
1% HCl	7,40	41,11	43,33	15,56	5636	5,43	
5% HCl	6,68	42,70	43,24	14,06	5738	5,43	
10% HCl	6,64	40,93	44,50	14,57	5605	5,30	
15% HCl	7,02	41,47	44,65	13,88	5650	5,42	
30% HCl	6,92	40,93	45,07	14,00	5741	5,43	
50% HCl	6,85	40,99	44,97	14,04	5637	5,44	
1% HCl techn.	7,29	42,02	43,15	14,83	5685	5,41	
5% HCl techn.	6,88	40,87	45,07	14,06	5739	5,36	
10% HCl techn.	6,95	41,16	44,80	14,04	5740	5,38	
15% HCl techn.	6,85	42,65	43,65	13,70	5762	5,36	
30% HCl techn.	7,04	42,17	44,26	13,57	5772	5,34	
50% HCl techn.	6,85	39,97	44,10	15,93	5615	5,38	
1% HNO <sub>3</sub>	7,40	44,87	40,71	14,42	5728	5,40	
5% HNO <sub>3</sub>	7,01	42,06	43,70	14,24	5804	5,35	
10% HNO <sub>3</sub>	6,80	42,04	43,80	14,16	5812	5,38	
15% HNO <sub>3</sub>	6,60	41,49	44,91	13,60	5849	5,38	
30% HNO <sub>3</sub>	7,48	46,24	43,23	10,53	6020	3,43	
50% HNO <sub>3</sub>	7,85	46,23	43,89	9,88	6131	3,05	
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,40	42,76	42,39	14,85	5685	5,40	
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,81	42,63	43,45	13,92	5740	5,46	
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,70	41,80	44,05	14,15	5633	5,45	
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,70	41,16	44,32	14,52	5723	5,57	
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,77	40,00	45,45	14,55	5726	5,42	
50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,35	41,92	43,46	14,62	5703	5,59	

**Таблица 3**  
**Мрки угаљ из Какња (Braunkohle aus Kakanj)**

	Укупна влага у % Gesamtfeuchtigkeit %	Срачунато на суву супстанцу (105°С)					Укупан сумпор	
		Испарљиве материје у %	Кокс у %	Пепео у %	Калорије	Gesamt Schwefel		
		Berechnet auf Trockensubstanz (105°)						
		Флуидне Безоделне ин %	Кокс %	Асхе %	Калорије			
Изворни узорак Originalprobe	8,30	30,25	51,27	18,48	5696	2,20		
1% HCl	5,40	31,42	50,71	17,87	5745	2,20		
5% HCl	5,35	31,32	53,26	15,42	5905	2,20		
10% HCl	5,20	31,43	52,32	16,25	5916	2,19		
15% HCl	5,18	31,77	53,02	15,21	5921	2,30		
30% HCl	5,25	32,82	52,27	14,91	5940	2,22		
50% HCl	5,03	33,97	51,29	14,74	5971	2,25		
1% HCl techn.	5,58	31,67	52,61	15,72	5882	2,20		
5% HCl techn.	5,47	30,05	54,84	15,11	5931	2,26		
10% HCl techn.	5,41	32,75	52,27	14,98	5935	2,22		
15% HCl techn.	5,34	30,15	53,51	16,34	5842	2,20		
30% HCl techn.	5,28	33,28	51,79	14,93	5940	2,21		
50% HCl techn.	5,23	34,10	51,71	14,19	5990	2,22		
1% HNO <sub>3</sub>	5,24	31,62	52,89	15,49	5898	2,26		
5% HNO <sub>3</sub>	5,15	31,51	53,04	15,45	5902	2,20		
10% HNO <sub>3</sub>	5,18	31,71	53,45	14,84	5946	2,18		
15% HNO <sub>3</sub>	5,56	33,69	51,24	15,07	5931	2,19		
30% HNO <sub>3</sub>	6,30	33,53	53,40	13,07	6055	1,49		
50% HNO <sub>3</sub>	6,45	30,42	57,43	12,15	6117	1,11		
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,67	33,37	51,10	15,53	5902	2,35		
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,61	31,51	51,02	17,47	5765	2,37		
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,52	32,58	52,07	15,35	5918	2,41		
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,70	30,33	54,29	15,38	5913	2,48		
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,60	32,87	51,96	15,17	6026	2,45		
50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,48	33,65	50,90	15,45	5910	2,37		

Резултати испитивања показују, да се аноргански делови угља (пепео) у извесној мери могу смањити простим испирањем у води. Код зеничког угља се на тај начин дестилованом водом уклања приближно 0,75%, а код какањског угља 1,3% пепела. То исто се постиже — грубо узето — и речном водом. Анализа испране супстанције показује да се углавном испира  $CaSO_4$  (гипс).

### Г — Огледи са већим количинама несамлевеног угља

Код тих огледа хтело се видети, да ли је при екстракцији минералним киселинама потребно претходно уситњавање угља, и у којој мери могу да послуже практичке величине зрна угља, онакве какве се директно добијају из рудника. Очекивало се унапред, да ће резултати у многеме да се разликују од оних са фино самлевеним угљем, пошто је површина угља на коју се делује много мања, а сем тога је испирање анјона после дејства киселина јако отежано услед капиларних сила у већим зрнима угља.

Огледи су вршени са количинама од 100 kg угља у керамичким кацама. Угаљ се убацио у каце, затим потопио

Таблица 4

Врста угља	Растворљивост мрких угљева у води (24 часа потапања) Wasserlöslichkeit von Braunkohlen (24-stündiges Benetzen)								
	Укупна влага у % Gesamtfenchtigkeit %	Прерачунато на суво (105°) Berechnet auf Trockensubstanz (106°)					Укупан сумпор % Gesamtschwefel	Испрани сув остатак из дест. $H_2O$ Trockenrückstand aus dest. Wasser	Испрани сув остатак из речне $H_2O$ Trockenrückstand aus Flusswasser
		Испарљива материја % Flüchtige Bestandteile %	Кокс % Koks %	Пепео % Asche %	Калорије Kalorien	Укупан сумпор % Gesamtschwefel			
Зеница изворни	(15,85)	42,17	35,87	21,96	5246	5,25	—	—	
Зеница после екстракције	(16,42)	43,33	35,51	21,16	—	5,32	0,73%	0,47%	
Какањ изворни	(8,30)	30,25	51,27	18,48	5658	2,20	—	—	
Какањ после екстракције	(7,78)	30,10	52,75	17,15	—	2,21	1,28%	1,23%	

Анализа сувог остатка из дестиловане воде:

	$SiO_2$	$R_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_3''$	Укупно
Зеница	0,0031	0,0020	0,2921	0,0337	0,4404	0,7713 %
Какањ	0,0020	0,0052	0,3562	0,0588	0,5817	1,0039 %

Таблица 5

Влага		Срачунато на суву супстанцу (105°C)					Укупан сумпор
груба % <sub>0</sub>	хигро- скопна % <sub>0</sub>	Испарљиве материје % <sub>0</sub>	Кокс % <sub>0</sub>	Пенео % <sub>0</sub>	Кало- рије		
Feuchtigkeit		Berechnet auf Trockensubstanz (105°C)					
grobe % <sub>0</sub>	hiskopo- pische % <sub>0</sub>	Flüchtige Bestand- teile in % <sub>0</sub>	Koks % <sub>0</sub>	Asche % <sub>0</sub>	Kalo- rien	Gesamt- schwefel	

Мрки угаљ из Зенице, коцкаст. Зрновитост изнад 30 *мм* (55,22%<sub>0</sub>), од 15—30 *мм* (34,22%<sub>0</sub>), од 5—15 *мм* (8,58%<sub>0</sub>), испод 5 *мм* (1,97%<sub>0</sub>). Braunkohle aus Zenitz, Stück. Korngrösse über 30 *mm* (55,22%<sub>0</sub>), von 15—30 *mm* (34,22%<sub>0</sub>), von 5—15 *mm* (8,58%<sub>0</sub>), unter 5 *mm* (1,97%<sub>0</sub>).

Изворни узорак Originalprobe	5	14,87	35,72	44,40	19,88	5320	3,49
1% <sub>0</sub> HCl . . . . .	7,5	11,49	34,43	45,69	19,88	5819	3,44
5% <sub>0</sub> HCl . . . . .	10,5	13,72	35,99	48,16	15,85	5583	3,49
10% <sub>0</sub> HCl . . . . .	7,5	12,11	36,37	51,52	12,11	5792	3,84
1% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	10	13,03	37,68	44,46	17,86	5449	3,37
5% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	10	13,92	35,02	51,83	13,15	5763	3,40
10% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	7,5	15,44	36,14	51,16	12,70	5789	3,68
1% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10	14,78	34,07	48,82	17,11	5526	4,64
5% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	5	15,37	36,32	49,42	14,26	5705	4,31
10% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	9	14,05	36,95	49,72	13,33	5762	4,00

Мрки угаљ из Зенице, орашаст. Зрновитост изнад 30 *мм* (13,31%<sub>0</sub>), од 15—30 *мм* (42,60%<sub>0</sub>), од 5—15 *мм* (37,67%<sub>0</sub>), испод 5 *мм* (6,41%<sub>0</sub>). Braunkohle aus Zenitz, Nuss. Korngrösse über 30 *mm* (13,31%<sub>0</sub>), von 15—30 *mm* (42,60%<sub>0</sub>), von 5—15 *mm* (37,67%<sub>0</sub>), unter 5 *mm* (6,41%<sub>0</sub>).

Изворни узорак Originalprobe	7	13,39	32,38	39,29	28,32	4813	6,15
1% <sub>0</sub> HCl . . . . .	10	13,50	37,47	40,02	22,51	5196	6,05
5% <sub>0</sub> HCl . . . . .	12	13,10	41,78	40,50	17,72	5503	5,70
10% <sub>0</sub> HCl . . . . .	11	12,10	39,18	43,31	17,51	5528	5,98
1% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	7,5	15,19	35,08	45,25	19,67	5379	6,01
5% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	10	14,33	34,60	46,75	18,65	5439	5,81
10% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . . . .	11	14,48	32,39	51,82	15,79	5620	5,50
1% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10	13,56	41,21	39,90	18,89	5436	6,19
5% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	12,5	13,04	41,85	38,73	19,42	5404	6,41
10% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	12,5	11,96	43,51	37,97	18,52	5467	6,73

Таблица 5

Влага		Срчунато на суву супстанцу (105°C)					Укупан сумпор
груба % <sub>0</sub>	хигро- скопна % <sub>0</sub>	Испарљиве материје % <sub>0</sub>	Кокс % <sub>0</sub>	Пенео % <sub>0</sub>	Кало- рије		
Feuchtigkeit		Berechnet auf Trockensubstanz (105°C)					
grobe % <sub>0</sub>	hygrosko- pische % <sub>0</sub>	Flüchtige Bestand- teile in % <sub>0</sub>	Кокс % <sub>0</sub>	Asche % <sub>0</sub>	Кало- риен	Gesamt- schwefel	

Мрки угаљ из Зенице, ситан. Зрновитост изнад 30 мм (1,97%<sub>0</sub>), од 15—30 мм (6,60%<sub>0</sub>), од 5—15 мм (85,99%<sub>0</sub>), испод 5 мм (5,45%<sub>0</sub>).  
Braunkohle aus Zenitz, feinkörnig. Korngrosse über 3 mm (1,97%<sub>0</sub>), von 15—30 mm (6,60%<sub>0</sub>), von 5—15 mm (85,99%<sub>0</sub>), unter 5 mm (5,45%<sub>0</sub>).

Изворни узорак Originalprobe	10	13,00	36,93	43,42	19,65	5476	4,25
1% <sub>0</sub> HCl . . . .	12,5	12,52	34,91	46,00	19,09	5386	4,23
5% <sub>0</sub> HCl . . . .	10	12,86	35,31	48,26	16,43	5613	4,35
10% <sub>0</sub> HCl . . . .	15	12,48	36,63	50,91	12,46	5821	4,22
1% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	7,5	13,12	37,56	44,75	17,69	5474	4,13
5% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	7,5	13,06	36,39	46,15	17,46	5490	4,00
10% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	6	13,00	30,50	53,24	16,26	5563	3,67
1% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	7,5	13,20	38,20	43,91	17,89	5468	4,51
5% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	8	13,72	37,41	42,28	20,31	5330	5,56
10% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	8	15,08	35,93	44,60	19,47	5386	6,17

Мрки угаљ из Какња, орашаст. Зрновитост изнад 30 мм (29,58%<sub>0</sub>), од 15—30 мм (55,42%<sub>0</sub>), од 5—15 мм (13,01%<sub>0</sub>), испод 5 мм (1,97%<sub>0</sub>).  
Braunkohle aus Kakanj, Nuss. Korngrosse über 30 mm (29,58%<sub>0</sub>), von 15—30 mm (55,42%<sub>0</sub>), von 5—15 mm (13,01%<sub>0</sub>), unter 5 mm (1,97%<sub>0</sub>).

Изворна узорак Originalprobe	1,0	7,30	29,88	50,73	19,39	5640	2,68
1% <sub>0</sub> HCl . . . .	6,0	7,60	31,39	50,54	18,07	5727	2,49
5% <sub>0</sub> HCl . . . .	5,5	8,90	31,05	48,97	19,98	5600	2,51
10% <sub>0</sub> HCl . . . .	5,5	9,36	30,87	50,39	18,74	5684	2,58
1% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	5	8,40	32,31	50,11	17,58	5761	2,33
5% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	7,5	8,40	32,43	51,15	16,12	5857	2,13
10% <sub>0</sub> HNO <sub>3</sub> . . .	8	9,50	32,04	52,71	15,25	5914	2,05
1% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	6	7,30	32,14	49,63	18,23	5719	2,62
5% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	5,5	7,50	32,22	50,81	16,97	5818	3,36
10% <sub>0</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	5,5	6,60	31,71	51,37	16,92	5822	3,43

у претходно припремљеној киселини, која се испуштала из стаклених балона, и коначно пустило да стоји, уз повремено мешање дрвеним моткама, приближно један час. После се киселина извадила помоћу натее, а угаљ прао водом све док је нестало реакције на анјон одговарајуће киселине. Угаљ се прао тако, да се потопио сав у воду, добро мешао дрвеним моткама, а затим пустио да се слегне. Вода се извадила натеем и то понављало док је нестало реакције на анјон киселине. Затим се угаљ извадио, оставио да се осуши на ваздуху, и потом изузео прописан углед за анализу.

Угаљ се узимао како је долазио из рудника и по могућности свеж. Киселине су употребљене у техничком квалитету. (Види таблицу 5 на стр. 51 и 52).

Резултати испитивања, према очекивању, показују знатна отступања од оних са фино самлевеним угљевима.

Код упоређења разних врста, али једног истог угља тј. зеничког, не могу се приметити неке јасне правилности. Види се, да се пепео може уклонити у знатним количинама, што је у практичном погледу врло корисно. При томе пепео највише уклања  $HCl$ , затим  $HNO_3$ , а најмање  $H_2SO_4$ . Интересантно је, и треба да се истакне, да је јаче дејство киселина што угаљ има више пепела. Наравно, да се уклањањем пепела повећавају калорије. У погледу сумпора се не види правилност, али се може приметити, да се код већег зрна незнатно повећава сумпор, што је тек привидно услед растварања анорганских делова пепела, док се код ситнијих врста угља — особито  $HNO_3$  — донекле умањује. Како се концентрација киселина узимала максимално 1:10, то се није могло приметити јаче дејство  $HNO_3$ .

За какавски угаљ важи углавном исти закључак.

### Д — Закључак

Резултати рада показују да се сумпор, а такође и пепео из домаћих мрких угљева, може врло ефикасно да екстрахује простим потапањем самлевених угљева у минералним киселинама. Поред тога се из огледа изведених са угљевима у трговачком асортиману, онако као што долазе из рудника, могло констатовати, да се такође екстрахује пепео, док сумпор остаје исти (код употребљених концентрација киселина). Наравно, да се у оба случаја зато повећава калорична моћ угља, а тиме и његов квалитет.

Ти добијени резултати су изванредно важни за нашу индустрију кокса, пошто је један од њезиних проблема баш то питање како да се смањи садржина сумпора у угљу, а да се не мења квалитет. Како се код израде кокса и онако мора претходно да сачеље угаљ, то би врло корисно било да се огледи понове и са другим врстама угља, од којих се непосредно израђује кокс. Затим, да се испита рентабилитет и да се види колико се у ствари троши, рецимо,  $HNO_3$  при једној екстракцији сумпора и пепела, и колико дуго се то

може поновити, док се не утроши киселина. Како су минералне киселине основе за велику хемиску индустрију — и према томе јевтине — не би тај метод рада требало да буде нерентабилан.

Исто би тако корисно било, да се испита и други резултат рада, а тај је да се оплемењивање тј. побољшавање квалитета угља врши директно на рудницима потапањем у техничким киселинама ( $HCl$  или  $H_2SO_4$  1 : 10). Према огледима се види, да се пепео уклања у већој мери (10 до 13%) онда, кад га има више у угљу и тиме повећава његова калорична вредност за 700 до 800 kcal.

Конечно би, у теориском погледу, било интересантно да се испитају и друге киселине (на пример, перхлорна) или једињења на њихову могућност да се екстрахује сумпор и пепео из угља.

#### И в в о д

Рад показује да се сумпор (40 до 50% од укупне количине) а такође и пепео (30 до 50% од укупне количине) из домаћих мрких угљева може врло ефикасно да екстрахује простим потапањем самлевених угљева у минералним киселинама. Поред тога се из огледа, изведених у трговачком асортиману (у обичајеним величинама зрна) онако као што долази из рудника могло констатовати да се (са концентрацијама киселина до 1 : 10) такође екстрахује пепео, док се сумпор не мења. У оба случаја се квалитет угља знатно побољшава, што је за домаћу индустрију кокса, а такође и за остале потрошаче угља од великог интереса.

Београд, Технолошки факултет, ТВШ,  
Завод за металургију

Примљено 3 новембра 1952

### ZUSAMENFASSUNG

#### Extraktion von Schwefel und Asche aus Braunkohlen mit Mineralsäuren

von

B. I. Božić

Die Versuche zeigen, dass sich der Schwefel (40 – 50 % der gesamten Menge) so wie auch die Asche (30 – 50 % der gesamten Menge) aus den vorgemahlten einheimischen Braunkohlen, vorteilhaft durch einmaliges Eintauchen in Mineralsäuren extrahieren lässt. Ausserdem wurde auch bei Kohlen in handelsüblichen Korngrößen eine Verminderung der Asche festgestellt, wobei der Schwefel mit Säurekonzentration 1 : 10 nicht berührt wurde. In beiden Fällen wird dadurch die kalorische Kraft der Kohle d. h. ihre Qualität erhöht, was insbesondere für die einheimische Kokserzeugung sowie auch andere Kohlenverbraucher von besonderem Interesse ist.

Beograd, Technologische Fakultät  
der T. H., Metallurgisches Institut

Eingegangen am 3. November 1952

**Предлог међународног назива за јединицу  
система релативних атомских  
и молекулских тежина**

од

Војислава Ђ. Максимовића

Као што је познато, проналазак апсолутних атомских тежина није потиснуо из употребе релативне атомске тежине, нити умањио њихов значај. Појам релативних атомских тежина потиче од енглеског природњака *Ђона Далтона* (*John Dalton*, 1766-1844), који је први покушао да утврди колико је пута атом извесне материје тежи од водониковог атома. *Далтон* је одабрао водоников атом, јер му је било познато да је водоник најлакша материја. Данас се тежине атома и молекула не упоређују с тежином водониковог атома, него са  $\frac{1}{16}$  тежине кисеониковог атома (из разлога који су добро познати и које није потребно наводити). Желео бих да укажем на чињеницу да ова важна јединица још нема посебно име, што није случај ни с једном јединицом чији би значај био барем приближно исти. У неким уџбеницима се може наћи назив „међународна кисеонична јединица“, али је то још увек покушај без већих претензија. Мишљења сам да би било врло потребно да ова важна јединица добије одговарајуће име. Она се засад просто прећутно подразумева покрај бројева којима приказујемо релативне атомске и релативне молекулске тежине.

Отсуство одговарајућег назива за ову јединицу и њено прећутно подразумевање претставља сметњу за наставу хемије, где је непосредно прећутно подразумевати, већ је потребно именовати. Име „ $\frac{1}{16}$  тежине кисеониковог атома“ је дугачко и описно, а назив „интернационална кисеонична јединица“ не подвлачи довољно њен основни и општи значај за хемију као егзактну науку. Стога би било најприродније, да се ова важна јединица назове „интернационална хемиска јединица“, или скраћено „ИХЈ“. Скраћеница ИХЈ је веома погодна за економично и кратко називање и може учинити значајних услуга у настави хемије.

Да не би, можда, скраћеница ИХЈ задржала локални значај, јер на страним језицима овакву скраћеницу није увек погодно извести, (на пр. на немачком: „IChE“, предложио бих за међународну употребу подеснији назив: „I Dalton“,



чиме би уједно било одато признање творцу идеје о стварању система релативних атомских и молекулских тежина и једном од оснивача модерне хемије.

Желео бих да скренем пажњу на чињеницу да је у физици низ јединица назван именима заслужних физичара (*Ampère, Watt, Volt, Coulomb, Ohm, Oersted*, итд.) и да би усвајање назива *1 Dalton* било сасвим природно, оправдано и потребно. Усвајање овог назива не искључује употребу назива интернационална хемиска јединица (ИХЈ). Оба назива се не искључују, него се допуњују.

Виша педагошка школа,  
Нови Сад

Примљено фебруара 1953

## S U M M A R Y

### Proposal of an international term for the unit of the system of relative atomic and molecular weights

by

V. G. Maximovich

The discovery of the absolute atomic weights has not put the relative atomic weights out of use, and their significance still remains undiminished. The idea of the relative atomic weights belongs to the English natural scientist *John Dalton*, who was the first to try to find out how many times the atom of a certain element is heavier than the atom of hydrogen.

At present the atomic and molecular weights are compared to  $\frac{1}{16}$ th of the weight of the atom of oxygen, for reasons which are well known. The author points out that this unit has no name yet, unlike other units of similar importance. So far this nameless unit has been simply understood beside the numbers representing the relative atomic and molecular weights.

Therefore the author suggests the designation „*1 Dalton*“ for this important unit, which would also be an acknowledgement to the man whose idea it was to establish a system of relative atomic and molecular weights and who was one of the founders of modern chemistry.

Teachers College  
Novi Sad

Received, Februar, 1953.

## Базични алуминијумнитрати

од

Р. Д. Живадиновића, Ј. Јорговића, И. Костићеве и С. Ристићеве

На обичној температури алуминијумнитрат кристалише са девет молекула воде и он је стабилан у температурском интервалу од  $-27^{\circ}$  до  $+73^{\circ}$  <sup>1)</sup>). Загреван на  $73,5^{\circ}$  хидрат са 9 молекула воде прелази у хидрат са 6 молекула воде<sup>2)</sup>). *N. Paravano* и *G. Malquori*<sup>3)</sup> загревањем  $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  на  $140^{\circ}$  добили су његов базични нитрат састава  $4Al_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 14H_2O$ . *K. Inamura*<sup>4)</sup> је на воденом купатилу загревао  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , а затим га сушио 10 часова на  $100^{\circ}$ . Овако добивени базични нитрат алуминијума имао је састав  $Al_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 9H_2O$ . *A. Ditte*<sup>5)</sup> је загревао метални алуминијум у концентрованом воденом раствору алуминијумнитрата и притом добио бели талог, чији је састав одговарао  $2Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 10H_2O$ . *E. Grobet*<sup>6)</sup> је на основу термометриске титрације концентрованог раствора алуминијумнитрата са *NaOH*, приметио да у раствору настаје базични нитрат састава  $2Al_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 3H_2O$ . *L. Liechti* и *W. Suida*<sup>7)</sup> су третирањем раствора алуминијумнитрата са *NaHCO\_3* добили следеће базичне нитрате:  $2Al_2O_3 \cdot 5N_2O_5 \cdot H_2O$ ;  $Al_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot H_2O$ ;  $2Al_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 3H_2O$  и  $Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$ , али из раствора нису могли да изолују ова једињења у чврстом стању. Приликом испитивања процеса хидролизе и појаве агрегације у воденим растворима алуминијумових соли, *G. Jander* и *H. Winkel*<sup>8)</sup> су на основу тока криве моћи дифузије алуминијума закључили, да, зависно од концентрације водоникових јона, настају многобројна алуминијумова једињења у раствору и то, како мономолекулски  $Al(NO_3)_3$  у киселој средини, тако и базична, високо молекулска алуминијумова једињења у слабо киселој средини, али им није успело да препаративно изолују настала базична алуминијумова једињења.

*H. A. Пушкин* и *Р. Д. Живадиновић*<sup>9)</sup> описали су методу, на основу које им је успело да из алкохолног раствора галијумнитрата помоћу етра исталоже и изолују базични нитрат галијума —  $2Ga_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 9H_2O$ . По свом хемиском понашању галијум је врло сродан алуминијуму и стога је,

у циљу добијања базичног алуминијумнитрата, било од интереса да се иста метода примени и на алуминијумнитрат.

Алуминијумнитрат, као и галијумнитрат, лако се раствара у алкохолу. Ако  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  није претходно сушен, не може да се помоћу етра врши његово директно таложење из алкохолног раствора; због мале растворљивости воде у етру, његовим додатком алкохолном раствору нитрата истовремено са таложењем истискују се и вода и стварају два слоја. Из тих разлога кристалан алуминијумнитрат је претходно сушен на воденом купатилу, чија температура није прелазила  $75^\circ$ , да би се избегло термичко разлагање нитрата. Загревање је вршено у порцеланској шољи уз стално мешање, да би се спречило стварање коре на дну посуде и тиме успорило сушење целокупне узете количине алуминијумнитрата. Загревање на воденом купатилу је вршено све док повременим мерењем у току сушења није утврђено да је кристални алуминијумнитрат практично отпустио највећи део своје воде.

Овако добивен препарат растваран је у свеже дестилсаном етанолу. Раствор који је био замућен и садржавао нешто нерастворног талоба због делимичног разлагања нитрата, филтрисан је на стакленом нучу, а затим је филтрату у великом вишку додат претходно сушен ( $CaCl_2$ ) свеже дестилсан етар (на 1 запр. алкохолног раствора око 5 запр. етра). Бели, волуминозан талог, који је моментално настао додатком етра, после стајања (око 24 часа) офилтрисан је на порцеланском нучу и испиран етром све док алкохол није практично уклоњен, а затим стављен у вакум-ексикатор ( $CaCl_2$ ). Ексикатор је евакуисан све док етар практично није уклоњен.

Добивена бела, прашкаста супстанца приликом загревања у епрувети испушта воду, која се кондензује на хладнијим местима епрувете у виду водених капљица. При јачем загревању развијају се нитрозни гасови. После краћег жарења у порцеланском лончићу остаје безводни  $Al_2O_3$ . Супстанца се лако раствара у води, њен раствор реагује кисело (лакмус) и даје реакције на  $Al$ - и  $NO_3$ -јоне.

Алуминијум је квантитативно одређен жарењем супстанце до  $Al_2O_3$ , а  $NO_3$ -група је одређена помоћу нитрометра по *Lunge-y\**). Анализа је дала следеће резултате:

Из 0,1484 gr супстанце добијено је 0,0488 gr  $Al_2O_3$ ,

Из 0,1165 gr супстанце добијено је 17,3 ccm  $NO$  на  $18^\circ$  (761,5 mm Hg).

\*) Нитрометар нам је ставио на расположење Завод за физ. хемију и електрохемију на Технолошком факултету ТВШ, на чему се и овом приликом захваљујемо.

Израчунато Нађено

За  $Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O$  (318), односно 16,96%, Al 17,40 Al%  
 $Al(OH)_2NO_3 \cdot 2H_2O$  (159) „ 39,0%  $NO_3$  38,65%  $NO_3$

Према томе, базични алуминијумнитрат, добивен по описаној методи има састав  $Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O$ , односно  $Al(OH)_2NO_3 \cdot 2H_2O$  и разликује се за 4 молекула воде од оног, кога су *L. Liechti* и *W. Suiaa*<sup>10)</sup> добили у раствору.

## И в в о д

Описан је начин добијања и састав једног новог базичног алуминијумнитрата. Аналитички подаци за Al и  $NO_3$  - групу у овом нитрату одговарају формули  $Al(OH)_2NO_3 \cdot 2H_2O$ , односно  $Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O$ .

Институт за неорганску и аналитичку хемију, Примљено 30-IV-1953  
 Фармацеутски факултет, Београд

## ZUSAMMENFASSUNG

## Über ein neues basisches Aluminiumnitrat

von

R. D. Živadinović, J. Jorgović, I. Kostić und S. Ristić

Es wurde die Herstellung und Zusammensetzung eines neuen basischen Aluminiumnitrates beschrieben. Kristallisiertes Aluminiumnitrat wurde am Wasserbade (bis 75°) solange getrocknet, bis es nicht den grössten Teil seines Kristallwassers verlor. Das getrocknete Nitrat wurde dann in frisch destilliertem Alkohol aufgelöst und die Lösung filtriert. Der alkoholischen Lösung wurde daraufhin frisch destillierter Aether in grossem Überschuss zugefügt (ca. 1:5). Sofort scheidete sich ein voluminöser weisser Niederschlag aus, deren Zusammensetzung der Formel:  $Al(OH)_2NO_3 \cdot 2H_2O$  bzw.  $Al_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O$  entspricht.

## Литература

- 1) *N. V. Sidgwick*, The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. 1, стр. 427.
- 2) Познати су такође хидрати са 4 и 2 молекула воде, види *Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, Aluminium, Teil B*, стр. 154; *Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. V, стр. 360.
- 3) *Gmelins Handb.*, стр. 152.
- 4) 5), 6), 7). *Ibid.*, стр. 156.
- 8) *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **200** (1931) 257. С. 1932, 1, 627.
- 9) *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **228** (1936) 255; Гласник хем. друштва, **7**, (1936) 17.
- 10) *loc. cit.*



## ГОДИШЊИ ИЗВЕШТАЈ

Двадесетшестог јануара 1953 године одржана је редовна годишња скупштина Српског хемиског друштва у амфитеатру Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду са овим дневним редом:

- 1) Бирање претседника, записничара и два оверача записника;
- 2) Читање извештаја о раду Друштва у 1952 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 Правила Друштва. У 18 часова проф. А. *Леко* отвара Скупштину и предлаже за претседника Скупштине *Светолика Дреновца*, дипл. хем. Скупштина једногласно усваја предлог.

Претседник *С. Дреновца* предлаже за записничаре инж. *Велимира Цанића* и инж. *Владимира Алмажана*, а за овераче записника др *Радивоја Живадиновића* и инж. *Славка Рашајског*, што Скупштина једногласно усваја.

Претседник даје реч секретару Друштва инж. *Слободану Кончар-Ђурђевићу*, који чита извештај Управног одбора о раду у протеклој години. Извештај обухвата рад Управе у периоду од 29 јануара 1952 до 26 јануара 1953 године.

У наведеном временском периоду одржано је 12 редовних састанака:

- 1) 14—II—52 Dr. *Hans Erbring*, Köln, као гост: Хроматографија на хартији у служби хемиског истраживања;
- 2) 3—III—52 Д-р инж. *Панша Тушунџић*: Са Конгреса за научну и техничку документацију у Франкфурту;

- 3) 13—III—52 Dr. *Georg Maria Schwab*, München: Новији проблеми и резултати испитивања на пољу катализе;
- 4) 12—V—52 а) Инж. *Александар Косицки*: Процес угљенисања и елементарни састав горива;  
 б) Инж. *С. Кончар-Ђурђевић* и инж. *Аниша Дмићровић*: Једна проста адаптација *Lange*-овог колориметра за колориметрисање чврстих површина у дифузно одбијеној светлости;
- 5) 22—V—52 Dr. *Rosalinda Franklin*, London: Ультрафина структура угља и кокса;
- 6) 18—VI—52 Dr. *Rudolf Kroke*, Grötzingen (Baden): Основи модерног хлоровања воде;
- 7) 8—IX—52 а) Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Електролитички потенцијал електронских проводника у затвореном колу;  
 б) Инж. *Александар Косицки*: Нови огледи у процесу сагоревања чврстог горива;
- 8) 25—IX—52 Dr. *R. Signer*, Bern, као гост: Фива структура текстилних влакана;
- 9) 26—IX—52 Dr. *R. Signer*, Bern, као гост: Раздвајање органских смеша дијализом и противструјном екстракцијом;
- 10) 3—XI—52 а) Д-р *Павле Тринац*: Извештај са II интернационалног конгреса за биохемију одржаног од 21 до 27 јула 1952 год. у Паризу;  
 б) Д-р *Радивој Живадиновић*: Извештај са Конгреса за аналитичку хемију одржаног септембра 1952 године у Оксфорду;
- 11) 8—XII—52 а) Инж. *Велимир Цанић*: Проучавање амфотерности пиколинске и изоникотинске киселине потенциометричком методом;  
 б) Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Потенција водоника у смешама и његов значај за испитивање конституције смеша;
- 12) 5—I—53 а) Д-р *Александар Хоровиц*: Зависност вискозитета раствора кончастих макромолекула од степена супституције;  
 б) Инж. *Божидар Појовић*: IV Међународни конгрес за индустриско ложење у Паризу;  
 ц) Инж. *Слободан-Кончар-Ђурђевић*: АСНEMA X.

Просечна посета ових предавања била је 87 присутних, док је посета када су само наши домаћи стручњаци излагали своје радове износила 77 чланова, што према прошлогодишњој посети од 88 чланова значи извесно опадање у броју посетилаца.

Од предавача из иностранства као гости СХД били су Dr. *Hans Erbring* и Dr. *R. Signer*. Ови стручњаци су били истовремено и гости ДИТ-а НРС, са којима је СХД делило трошкове боравка и пута. Остали предавачи из иностранства били су гости других установа и СХД их је позивало да одрже само предавања.

15—II—1952 године са Dr. *H. Erbring*-ом одржана је трочасовна консултација хемичара заинтересованих по питању аналитике хроматографије на хартији. Било је присутно 17 хемичара.

У жељи да омогући што већем броју хемичара из НРС да упознају широк форум слушајалаца са својим научним радом и да научним третирањем једног актуелног проблема наше индустрије помогне истој, Управа СХД је организовала II Саветовање хемичара НРС. Због тога је програм Саветовања подељен на два дела: на део посвећен радовима из разних области хемије и на део у коме се третира питање аранђеловачке глине.

Програм II Саветовања хемичара НРС, које је одржано у Београду од 6 до 9 октобра 1952 год. био је овај:

**6 октобра пре подне:**

Свечано отварање II Саветовања хемичара НР Србије.

1) *Павле Савић*, академик: Хемиска лабораторија института у Винчи и радиоактивни индикатори;

2) Д-р инж. *Панша С. Тушунџић*: Електролитички потенцијали електронских проводника и међуелектрода у затвореном колу;

3) Д-р *Александар Хоровиц*: Тиксотропија раствора етера целулозе;

4) Дипл. хем. *Слободан Ристић*: Један нов тип ротационе електроде за спектрографију у затвореној атмосфери;

5) Инж. *Душан Мушицки* и маг. фарм. *Нада Голубовић*: Тернерне смеше: 1) TNT-вода-сумпорна киселина и 2) TNT-вода азотна киселина;

6) Д-р инж. *Слободан Радосављевић* и инж. *Александар Десић*: Дискусија *Дармоа-Дийонове* методе за одређивање састава терпентинских уља и предлог једне њене нове модификације;

7) Инж. *Велимир Цанић*. Проучавање киселих и базних раствора никотинске киселине потенциометриском методом;

8) Инж. *Слободан Кончар-Бурђевић* и *Слободанка Јокимовић-Тгајкин*: Једна нова атомска метода за квантитативно одређивање обојене материје у траговима.

**После подне:**

9) Д-р *Богдан Шолаја*: Физичке и хемиске особине балзама и колофонијума борова врсте *Pinus nigra Agr* (црни бор) и *Pinus silvestris L* (бели бор) са Личког крша;

10) Инж. *Душан Живановић*: Прилог проблему арсена од антима. Одређивање арсена и антима;

11) Инж. *Слободан Шушић*: О квантитативном одређивању мангана уз живу;

12) Поч. Д-р *Светозар Јовановић* и дипл. хем. *Вилим Вајланд*: Одређивање олова као оловодиоксид брзом електролизом;

13) Инж. *Слободан Шушић*: О квантитативном одређивању фосфорне киселине манганом и цинком.

14) Дипл. хем. *Томислав Јањић* и дипл. хем. *Драган Вишоровић*: Нов начин за квантитативно одвајање базних сулфида II аналитичке групе једних од других.

**7 октобра пре подне:**

15) Д-р *Вукић Мићовић* и дипл. хем. *Михаило Михаиловић*: Синтеза пиридил-алдехида.

16) Д-р *Александар Дамански* и сарадници *С. Станимировић* и *Милица Јовановић*: Међусобна зависност витамина С и целулозе у плоду ораха и шећерној репи у току вегетационе периоде;

17) Д-р *Борђе Стефановић*: О реакционим способностима бисамида;



18) Инж. *Борђе Димићријевић*, д-р инж. *Боривоје Басић* и *Живорад Тадић*: Конституција хинанилне киселине;

19) Др. инж. *Боривоје Басић*: О постајању лактама-(4)-[бензимидазил]-(2)-пиридин карбонске киселине (3);

20) Д-р инж. *Панџа С. Тушунџић*: Хидрометалуршко искоришћавање оксидних бакових руда;

21) Инж. *Људевит Слани*: Прилог правилном оцењивању састава воде за наводњавање.

#### После подне

22) Инж. *Миро Арсенијевић*, инж. *Миодраг Јанчић* и инж. *Душан Трифуновић*: Добијање гвозденог праха из домаћих сировина;

23) Инж. *Тамара Марић*: Физичко-хемијска испитивања воде Дунава и Тисе;

24) Инж. *Мирослав Блажон* и д-р инж. *Фран Подбрежник*: Испитивање могућности употребе дестабилизираних трихлоретилена за индустријско одмашћивање метала;

25) Дипл. хем. *Ангелина Пујић-Николић*: О расподели сумпора у алексиначком битуминозном шкриљцу, као и о облику у коме се сумпор јавља;

26) Поч. д-р *Светозар Љ. Јовановић* и дипл. хем. *Драган Вишоровић*: Прилог познавању парафинских шкриљаца из Алексинца;

27) Инж. *Бора В. Милојевић*: Клипни прстенови мотора са унутрашњим сагоревањем.

#### 8 октобра пре подне

#### Хемија и технологија силиката нарочито с обзиром на глине НР Србије

1) Инж. *Павле Бугариновић*: Стање индустрије ватросталног материјала у НР Србији и њене перспективе са освртом на сировинску базу;

2) Д-р инж. *Мирослав Каршулин*, академик: Генеза хидратизираних алумосиликата у бокситима;

3) Дипл. фил. *Жика Васиљевић*, геолог: Геолошка испитивања Аранђеловачког базена;

4) *Душан Штаначиловић*: Глине НР Србије, НР Македоније и НР Црне Горе;

5) Инж. *Милушин Јовановић*: Диференцијална термиска анализа неких аранђеловачких глина;

6) Инж. *Нада Пејчић-Урлић*: Структурне промене силиката и њихово печење;

7) Д-р *Александар Леко* и инж. *Александар Гризо*: Гвожђе у аранђеловачким глинама;

8) Инж. *Александар Гризо*, инж. *Милушин Јовановић* и инж. *Марија Тецилазић*: Дисперсност, вискозитет и пластичност неких аранђеловачких глина;

9) Инж. *Слободан-Кончар Бурђевић*: Сушење аранђеловачке глине;

10) Инж. *Бранка Бошковић-Васиљевић*: Активне глине домаћег порекла;

11) Инж. *М. Каџијан*, инж. *К. Брун* и инж. *Мара Крижнар*: Неке особине наших глина за производњу електропорцелана;

12) Дипл. фарм. *Никола Туђеџић*: Испитивање глина и дијатомејске земље НР Србије у циљу примене у фармацији и медицини.

9 октобра је 122 пријављених учесника обишло фабрике за керамику у Аранђеловцу, и то Фабрику електропорцелана

и Фабрику шамота, а при повратку Фабрику керамике у Младеновцу.

II Саветовање хемичара НРС приказано у бројевима изгледало би овако: на њему је укупно одржано 39 реферата и то 27 са слободним темама и 12 посвећених проучавању аранђеловачке глине и силикатној хемији уопште. Укупан број аутора са сарадницима који су радили на овим радовима био је 72. Као гост СХД био је присутан д-р инж. *Мирослав Каршулин*, академик, редовни професор Техничког факултета Свеучилишта у Загребу. Из унутрашњости на овом саветовању изнета су 4 рада. На крају Саветовања изабрани одбор донео је закључке у вези са Саветовањем. Они гласе:

*„Закључци II Саветовања хемичара НР Србије*

1) Од Првог саветовања хемичара НР Србије, које је имало општи карактер, до овог Другог саветовања показује се веома велика активност на решавању разноврсних како научних тако и практичних проблема. Јасно је изражена мобилизација научних радника на разноврсним проблемима хемије и резултати њиховог рада претстављају озбиљан позитиван корак у развијању хемиске науке и праксе у нашој средини, а по проблемима који су третирани радови стоје добрим делом на нивоу савремене хемиске науке у свету.

2) У дискусији по рефератима констатована је нужност и корисност сарадње људи који научно обрађују поједине проблеме и хемичара који у пракси решавају иста питања.

3) Констатује се да је иницијатива Српског хемиског друштва и организација Саветовања показала да је ова форма рада, проистекла из досадашњег рада и потреба, веома погодна, корисна и плодна. Сматрамо да би било од несумњиве користи да се ова искуства, као нов облик заједничког рада научних радника и људи из праксе, прошири и ван оквира наше Републике, како би се искористило у што ширем обиму искуство свих научних и практичних радника на пољу хемије из целе наше земље.

Српско хемиско друштво предузеће све потребне кораке да се закључци овог Саветовања спроведу у живот.“

На Саветовању првог дана било је присутно пре подне 301, а после подне 162 лица; другог дана 228 пре подне, а 164 после подне; трећег дана пре подне 187, а после подне 185, а четвртог дана у обиласку фабрика у Аранђеловцу и Младеновцу 122 особе.

Одржавање Саветовања су материјално помогли Савет за просвету, науку и културу НР Србије и Главна дирекција за неметале, којима за ову помоћ дугујемо захвалност.

И ове године је било предвиђено да се одржи уобичајени циклус предавања, али се она због објективних тешкоћа нису могла да одрже.

До краја децембра 1952 године отштампано је 5 свезака Гласника и то :

Књига XVII, свеска	1 са 3	оригинална рада (6 сарадника)
" " "	2 са 7	" " (7 сарадника)
" " "	3 са 5	" " (4 сарадника)
" " "	4 са 5	" " (4 сарадника)
" " "	5 са 9	" " (5 сарадника)

Књига XVII, свеска 6 почела је да се слаже јануара 1953 године. Она садржи 5 оригиналних радова са 4 сарадника.

У књизи XVII укупно је објављено 34 оригинална рада, на којима је радило 30 сарадника од којих се један део појављује први пут са својим радовима у научним часописима. У поређењу са 1951 годином број објављених радова у 1952 години повећао се за 9, што претставља такође до сада највећи број објављених оригиналних радова у једној години.

Због повећаног броја радова Управни одбор је био приморан да повећа број свезака Гласника хемиског друштва са 4 на 6 годишње.

И поред свих тешкоћа на које је Управа наилазила у вези са штампањем Хемиског прегледа, у току 1952 године отштампане су три заостале свеске из 1951 године, као и прве две за 1952 годину. Почетком јануара 1953 године дате су у штампу и остале четири свеске Прегледа за 1952 годину. У објављеним трима свескама из 1951 године отштампано је 14 већих чланака и 22 мања од укупно 14 сарадника. У отштампане прве две свеске Прегледа за 1952 годину објављено је 24 већа чланка и 7 мањих од укупно 11 сарадника, а у 3, 4, 5 и 6 свесци за 1952 годину које се налазе у штампи биће објављено 18 већих чланака и 17 мањих од укупно 12 сарадника. По утврђеним рубрикама Хемиски преглед доноси чланке из теорије хемије, из наставе хемије, из технике извођења огледа, о проблемима наше хемиске индустрије, затим реферате из појединих области хемије, реферате о конгресима и скуповима хемичара у иностранству, новости из науке и технике и приказе.

За штампу су примљени ови рукописи: Југословенска хемиска библиографија (12 штампаних табака) од проф. *Алексе М. Сјанојевића*; два предавања добитника Нобелове награде за хемију, одржана при добијању исте (6 штампаних табака у редакцији дипл. хем. *Слободана Ристића*) и „Модерна аналитичка хемија у науци, техници и настави“ (4 штампана табака) од др инж. *Мирка Мирника*, што укупно за сва три рада износи 22 штампана табака.

Током 1952 године Српско хемиско друштво примило је за размену 145 свезака од 27 разних часописа из иностранства. Размена се врши са Аргентином (2 часописа), Аустријом (1), Бугарском (1), Белгијом (1), Данском (2),

Енглеском (1), Индијом (1), Индонезијом (2), Италијом (2), Јапаном (5), Пољском (1), САД (2), Француском (3), Швајцарском (2).

У току протекле године проширена је размена са Јапаном и установљена са Аустријом; престали су да долазе часописи из Чехословачке (1) и Француске (1). Од домаћих часописа, на рачун размене примили смо 16 свезака од 8 разних часописа. У току 1952 године у библиотеку Српског хемиског друштва ушло је 27 купљених књига на нашем језику, а 7 књига добијено је на поклон.

Наставна секција у овој години одржала је 7 пленарних седница од којих једну за наставнике из унутрашњости, и то :

- 7—II—1952: Дискусија о наставном плану и програму;
- 5—III—1952: Дипл. хем. *М. Милић*: Колоидни раствори;
- 18—IV—1952: Др *А. Хоровиц*: О макромолекулима;
- 8—X—1952: Дискусија о наставном плану, програму и уџбеницима;
- 17—XII—1952: Дискусија о раду на унапређењу наставе хемије у средњим школама и о обилажењу средњих школа;
- 24—XII—1952: Др *А. Дамански*: О беланчевинама.

Наставна секција у сарадњи са Удружењем средњошколских наставника и уз материјалну помоћ Савета за просвету, науку и културу НРС одржала је у времену од 8—30 јула 1952 године феријални курс за наставнике хемије у средњим школама. На курс се пријавило 34 наставника, а посећивало је курс 20 наставника из унутрашњости и 3 из Београда. Предавања су одржавана по унапред утврђеном распореду. Држана су сваког дана од 7—12 часова, а практичне вежбе од 10 до 13 часова. Одржана су следећа предавања :

- Д-р *А. М. Лeko*: Лавоазје;
- Д-р *Вукић Миховић*: Теорија органске хемије;
- Д-р *Вукић Миховић*: Нафта;
- Д-р инж. *П. С. Тушунџић*: Јони;
- Д-р инж. *П. С. Тушунџић*: Електромоторна сила;
- Д-р инж. *П. С. Тушунџић*: Електролиза;
- Д-р *Б. Стефановић*: Хроматографија;
- Инж. *С. Рашајски*: Пластичне масе;
- Дипл. хем. *М. Милић*: Методика наставе хемије, (колоидни раствори, теорија о електролитичкој дисоцијацији, основни хемиски закони и теорије, структура атома и везивање атома у молекуле);
- Дипл. хем. *М. Милић*: Бачке дружине за хемију;
- Дипл. хем. *М. Милић*: Рад наставника на популарисању науке;
- Инж. *В. Цанић*: Неорганска микрохемија;
- М. Павичић*: Органска микроанализа;
- И. Пејковић*: Дијенске синтезе;
- И. Стојиљковић*: Антибиотици.

После завршеног курса извршена је анкета о курсу. У временском периоду од 28—I—1952 године до 26—I 1953 године на популаризацији хемије учињено је ово:

## Одржана су предавања:

- 29—II—52 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Вештачко стварање органских материја (на Радио-Универзитету);
- 20—III—52 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Атомска енергија у служби човечанства (Народни универзитет у Раковици);
- 24—IV—52 Д-р *А. Лeko*: О атомској енергији са хемиског становишта (Народни универзитет у Крагујевцу);
- 26—VI—52 Д-р *А. Лeko*: Лавоазје (у Дому културе и Српском хемиском друштву у Крагујевцу);
- 6—VIII—52 Д-р *А. Хоровиц*: Проблем хартије у свету и код нас (на Радио-универзитету);  
Д-р инж. *Б. Басџић*;
- 23—IX—52 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Научна и техничка документација (на Радио-универзитету);
- 23—IX—52 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: О нафти (Народни универзитет VII реона);
- 12—I—53 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Наука у служби човечанства (Пешадиска официрска школа на Бањици);
- 20—I—53 Д-р инж. *Панџа Тушунџић*: Наука у служби човечанства (Омладински дом Иве Лоле Рибара);
- У току 1952 Д-р *Александар Дамански*: Биолошка вредност хлеба (на Радио-универзитету);
- „ „ „ Д-р *Александар Дамански*: Проблем исхране будућих поколења (на Радио-универзитету).

Појмови припремљени за Енциклопедиски речник сада се у неколико група стручњака критички разматрају и допуњавају. Обрада појединих појмова од стране већег броја наших чланова почеће у априлу месецу ове године.

Чланови секције за терминологију активно су радили на питањима хемиске терминологије. Д-р *В. М. Мићковић* је објавио низ чланака по питању стручне терминологије, укључујући ту и хемиску, у часопису „Наш језик“ (књ. 3 стр. 160—170, 259—266, 309—321, 1952 г. и књ. 4 стр. 31—37, 1953 год.). Дипл. хем. *С. Рисџић* је на Конгресу за чисту и примењену хемију НР Хрватске у Загребу 1952 године поднео реферат „Неколико примедба по питању наше хемиске терминологије“.

На седници Управе од 28—XII—1951 год. одлучено је да се при библиотеци Српског хемиског друштва образује картотека часописа који се налазе у Београду, а у ширем плану и у целој Југославији. Овај посао је поверен др *А. Хоровицу* који га је једним делом и испунио. Картотека часописа који се налазе у београдским библиотекама биће завршена до краја јануара ове године. Управа сматра да ће на овај начин знатно олакшати научни и стручни рад хемичара НР Србије и ФНР Југославије пружајући им тачан преглед периодичне стручне штампе. У договору са Хрватским и Словеначким хемиским друштвом биће наши подаци међусобно измењани и вероватно публиковани у „Хемиском прегледу“.

На седницама Управе од 28-X-1952 и од 26-XII-1952 претресан је и усвојен предлог за организовање и припремање материјала за хемиски а у даљој перспективи и за технички музеј. У том циљу основан је одбор.

Четврта година рада Подружнице у Новом Саду обележена је видним напретком. Њен извјештај поднет на Годишњем пленарном састанку 11 јануара 1953 у скраћеном облику био би: у протеклој 1952 години рад Подружнице одвијао се према предвиђеном плану, који је углавном носио обележје стручног уздицања чланства, упознавања чланства са новим достигнућима на пољу хемиске науке и технологије као и на популаризацији хемије. Осим тога настојало се да редовни састанци чланства носе карактер ужег колегијалног повезивања и упознавања са проблематиком рада појединих чланова. Редовних састанака било је 12:

- 1) Инж. *Сл. Кончар-Ђурђевић* (Београд): Зависност интензитета обојења од брзине протицања флуида;
- 2) Проф. *Dr. Hans Erbring* (Köln): Хроматографија на хартији у служби хемиског истраживања;
- 3) Инж. *Љ. Слани*: Техничка анализа печене џибре;
- 4) Инж. *Фрања Риштер*: Витамини;
- 5) *М. Радосављевић*: Поливинилхлорид;
- 6) *Стејан Малчић*: О изомерима;
- 7) Д-р *Славић*: Реферат о предавању проф. *Сигера* у Београду;
- 8) Приказивање научног филма о радијуму са предавањем инж *Воје Максимовића*;
- 9) Проф. *Виктор Кунц*: Стогодишњица наставе хемије у Војводини;
- 10) Инж. *Иван Симић*: Хемија и исхрана;
- 11) *Стејан Малчић*: Течан ваздух (пропраћено експериментима);
- 12) Инж. *Сл. Кончар-Ђурђевић* (Београд): АСНЕСА X у Франкфурту на Мајни 1952 год.

Поред тога организоване су три колективне екскурзије и то:

- 1) Посета Творнице сапуна „Албус“ и Творнице „Новкабел“;
- 2) Посета Творнице цемента у Беочину;
- 3) Посета Института за проучавање структуре материје у Винчи

Рад Подружнице наишао је на разумевање и признање јавности и народних власти које су у сврху материјалног олакшања њеног рада доделиле Друштву новчану дотацију у износу од 60.000 динара. У сврху проширења рада Српског хемиског друштва Управни одбор је основао 24 јуна 1952 године Подружницу у Зрењанину.

На делимичан неуспех Управа Подружнице је наишла у окупљању хемичара међу наставницима хемије у средњим школама који нису редовно пратили рад Друштва.

Предавања на састанцима посећивали су поред хемичара и други стручњаци, што је потврда правилног рада Подружнице на пољу популарисања хемиске науке.

Годишњи извештај Подружнице Српског хемиског друштва у Нишу у изводу гласи: Подружница у Нишу има 22

члана, и ни један хемичар није остао ван Удружења. Број чланова се повећао и уписом дипломираних студената Више педагошке школе у Нишу који се налазе на раду у осмолеткама у граду. Већина чланова активно сарађује у Подружници и својим рефератима, присуством састанцима као и учешћем у дискусији помаже рад Друштва. Редовни састанци одржавани су једанпут месечно по унапред одређеним терминима. Састанцима је присуствовало просечно 10 чланова. Одржано је 11 редовних и 4 ванредна састанка:

- 1) Дипл. хем. *Сћанимир А. Арсенијевић*: Електролитичка дисоцијација;
- 2) Дипл. хем. *Славка Бошњаковић*: Колоиди;
- 3) Инж. *Драгослав Павловић*: Хемиски састав и физичка својства целулозних влакана;
- 4) Инж. *Вера Сшојановић*: Корозија метала;
- 5) Дипл. хем. *Сћанимир Арсенијевић*: Трансурани;
- 6) *Душан Радовановић*: Ферментативно разлагање целулозе у тракту;
- 7) Дипл. хем. *Радмила Радовановић*: Електрони;
- 8) Инж. *Драгослав Павловић*: Хроматографија на папиру;
- 9) Д-р инж. *Боривој Басић* (Београд): Хинолинска и цинкомонронска киселина.

На иницијативу Подружнице Д-р инж. *Б. Басић* је одржао на Народном универзитету популарно предавање „Вода, ваздух и угљак као сировине у хемиској индустрији“.

Озбиљан недостатак Подружнице је недостатак библиотеке са стручним страним часописима. У том погледу Подружница се помогла позајмљујући важније часописе од Библиотеке Српског хемиског друштва у Београду. Током године посећени су Хигијенски завод и РР Заводи у Нишу. Народном универзитету је предат списак чланова и тема које би чланови подружнице могли одржати као предавања. Подружница је слала своје делегате на разне стручне и културно-просветне састанке. Поред основних задатака предвиђених Правилима Српског хемиског друштва Подружница се примила и нових задатака које јој намеће наша социјалистичка стварност, а то је углавном везано за унапређење школства, за изграђивање стручно, идеолошко и педагошко усавршавање наставника и тиме побољшање квалитета наставе и успеха ученика. У том смислу је изведена посета часова хемије у осмолеткама у Нишу коју су извршили чланови ове Подружнице. Запажања са ових посета изнета су на једном састанку.

Годишњи извештај Подружнице Српског хемиског друштва у Крагујевцу у нешто скраћеном облику гласи:

Подружница Српског хемиског друштва у Крагујевцу основана је 25 фебруара 1952 године. Она данас има 11 редовних чланова. При оснивању одлучено је да се чланови састају једанпут месечно. Поред тога је препоручено чла-

новима да се узајамно посећују и указују помоћ једни другима како би се настава хемије што боље проводила. Током године одржано је 12 састанака на којима су одржани и реферати по следећим темама:

- 1) Д-р *А. М. Лeko* (Београд): О валенци;
- 2) Инж. *Браниш Војша*: Развој хемиске индустрије код нас;
- 3) Дипл. хем. *Василије Антонов*: Грађа атома, његово разбијање и могућност коришћења атомске енергије;
- 4) Инж. *Марко Мањарић*: Пластичне масе;
- 5) Д-р *А. М. Лeko* (Београд): Лавоазје;
- 6) Дипл. хем. *Радмила Марковић*: Утисци са првог рефератног скупа ДИТ-а, Другог саветовања хемичара НРС у Београду и Састанак хемичара у Загребу;
- 7) Инж. *Марко Мањарић*: Утисци са предавања Д-р Сигнера.

Други део предвиђеног рада — узајамно посећивање наставника делимично је остварен; дискусије после ових посета нису вођене.

Недостаци рада и пропусти били би наредни: није се приступило учлањивању наставника хемије и хемичара из оближњих срезова; веза са Удружењем наставника и професора средњих и стручних школа није била најбоља, док веза са Саветом за просвету и културу НО града није уопште постигнута, што се на неке моменте у раду Друштва није повољно одразило.

Годишњи извештај Подружнице у Зрењанину у нешто скраћеном облику гласи:

На иницијативу претседника новосадске Подружнице проф. *Виктора Кунца* основана је 24 јуна 1952 године Подружница у Зрењанину, у присуству 18 чланова. Велики део слободног времена чланова а и новца отишло је на регистровање Подружнице које је још у току. За време од четири и по месеца, колико је остало члановима Подружнице за рад, Подружница је одржала 4 пленарна састанка и две седнице Управе Друштва као и две заједничке посете чланова Скробари, Хемиском научном институту и Фабрици шећера у Зрењанину. При томе су чланови Друштва који су истовремено и руководиоци и оснивачи овог великог Комбината стручно објашњавали присутним колегама поједине фазе продукције и изградње. Том приликом је инж. *С. Волф*, један од главних стваралаца овог комбината, одржао присутним члановима предавање о научној, технолошкој и привредној важности овог индустриског комбината.

Подружница је слала своје делегате и на Друго саветовање хемичара у Београду, на I Конгрес за чисту и примењену хемију НР Хрватске, на предавања др Сигнера из Берна, који су подносили реферате о утисцима са ових посета. Инж. *С. Кончар-Ђурђевић* као делегат Српског хемиског друштва из Београда на Годишњој скупштини одржао је предавање о теми: „Асхета X — Изложба и Конгрес у Франкфурту на Мајни 1952 год.“



Поред споменutih предавања Подружница је постигла и то што је створила колегијалан однос међу својим члановима и ближе упознала и међусобно повезала хемичаре из привреде са хемичарима из просветних и здравствених установа. Подружницу у раду знатно је ометао недостатак финансиских средстава као и недостатак библиотеке.

Анализирајући рад Подружница Српског хемиског друштва може се рећи с великим задовољством да све функционишу добро, да су прикупиле и заинтересовале за рад већину својих хемичара и да врло активно раде на основним циљевима које су себи поставиле.

Управа Српског хемиског друштва верује да ће током идућег месеца бити основана Подружница Српског хемиског друштва и у Суботици.

Као што се из изнетих извештаја види, Српско хемиско друштво из Београда помажући Подружнице новчано омогућило је њиховим члановима да присуствују значајним предавањима која су се одржавала у Београду. Да би се веза између Подружница и матичног друштва у Београду што боље одржала, Управа је слала своје предаваче у Подружнице као и на годишње пленарне састанке, да присуствују овима ради што боље даље сарадње и упознавања и да истовремено одрже предавања. Тако су на годишњем пленарном састанку у Новом Саду присуствовали и одржали кратка предавања: д-р *Вукић Мићовић*: О пиридинским дериватима и њиховом утицају на туберкулозне бациле; д-р *Ђорђе Стефановић*: О прототипима пеницилина и д-р *Александар Дамански*: О улози витамина „С“ на билкама. Делегати Управе у Нишу били су; д-р *А. М. Леко* и инж. *В. Цанић*, који је истовремено одржао предавање: Проучавање амфотерности пиридинмонокарбонских киселина потенциометриском методом. Д-р инж. *Панџа С. Тушунџић* присуствовао је као делегат Српског хемиског друштва у Подружници у Крагујевцу и одржао је предавање са темом: О раду и циљевима Српског хемиског друштва. Инж. *С. Кончар-Ђуђевић* присуствовао је као делегат у Зрењанину и одржао предавање с темом: АСНЕМА X.

У чланство Српског хемиског друштва уписано је укупно 480 чланова. Од тога броја Подружница у Београду има 391 члана, Подружница у Новом Саду 32 члана, Подружница у Нишу 18 чланова, у Крагујевцу 10 а у Зрењанину 28 чланова.

У току овог временског периода у Београду се је уписало 82 члана.

Да би секретаријат Друштва у Београду дошао до што очигледнијег прегледа чланства основао је картотеку својих чланова. Прегледом исте утврђено је да извесни чланови већ годинама не одговарају својим материјалним обавезама према Друштву због чега их је по овлашћењу Управе специјално образована комисија брисала из чланства. Број брисаних чланова износи 35.

Током 1952 године Српско хемиско друштво је изгубило једног свог члана д-р инж. *Радомира Николића*, професора Технолошког факултета.

У току протекле године Српско хемиско друштво преко својих делегата било је заступљено у раду Координационог одбора хемиских друштава ФНРЈ. О састанцима Координационог одбора Управа је повремено обавештавала чланство на састанцима Друштва. На свом састанку у Загребу 18 октобра 1952 претставници свих хемиских друштава у Координационом одбору одлучили су да се оснује Савез хемиских друштава ФНРЈ. Предлог Статута Савеза је израђен и биће поднет годишњој Скупштини на дискусију.

Током године Српско хемиско друштво је одржавало везу са друштвом хемичара и технолога из Београда и на тај начин што је и своје чланство обавештавало и позивало на интересантније и значајније приредбе овог Друштва. На I Конгресу за чисту и примењену хемију у Загребу, Српско хемиско друштво је било заступљено преко својих делегата.

У наведеном временском периоду Управни и Надзорни одбор одржали су 9 седница поред неколико ужих састанака Председништва.

Извештај о стању благајне на Скупштини је прочитао инж. Владимир Алмажан.

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

По саслушању свих извештаја и дискусије о њима Скупштина их је без примедбе усвојила и дала разрешницу старој управи.

У име старе Управе инж. Велимир Цанић прочитао је на годишњој скупштини предлог плана рада Друштва за 1953 годину. План рада Друштва за 1953 годину гласи:

#### 1) Организациони сектор

а) Повисити број чланова на 500 и истовремено уредити питање дуговања чланарине.

б) Основати Подружницу у Суботици и Аранђеловцу; са оснивањем нових подружница приступити изради плана рада за њих, водећи рачуна о општим задацима друштва као и о посебној проблематици саме подружнице.

ц) Наставити са прикупљањем хемиске литературе на нашем језику, а нарочито оне која претставља историски материјал, као и сепарата југословенских научника-хемичара.

д) Повећати размену публикација са иностранством за 5 часописа.

е) Организовати III Саветовање хемичара НР Србије.

ф) Обратити изузетну пажњу повећању броја претплатника на Гласник хемиског друштва и Хемиски преглед.

## 2) Научно-стручни сектор

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

б) Организовати циклус предавања — симпозиум, од 5 — 6 предавања. По могућству у првом полугодишту најмање 2 предавања из овог циклуса.

ц) Издати 10 свезака Гласника хемиског друштва.

д) Издати 6 бројева Хемиског прегледа.

е) Приказивати поједине публикације у Хемиском прегледу.

ф) Наставити са израдом рукописа Хемиског енциклопедског речника.

г) Довршити штампање рукописа Историјати Хемије који су реферисани на I Саветовању хемичара НРС. Оштампати рукопис „Књижевна и научна сарадња Југословена у разитку хемије“ од проф. А Станојевића. Отштампати рукопис „Модерна аналитичка хемија у науци, техници и настави“ од д-р инж. М. Мирника.

х) Третирати привредну и наставну проблематику кроз Хемиски преглед.

к) Помоћи привреди у разради перспективног плана хемиске индустрије у НР Србији, дискусијом, чланцима и одржавањем посебних састанака посвећених овоме питању.

## 3) Наставни сектор

а) Ради упознавања са најновијим резултатима хемије наставника београдских средњих школа, организовати низ информативних предавања и састанака у оквиру Наставне секције,

б) Обрађивати питања наставе у Хемиском прегледу.

ц) Помагати наставницима хемије уз сарадњу са Саветом за просвету, науку и културу НР Србије на извођењу наставе хемије обиласком 15 средњих школа.

д) Организовати два двадесетодневна курса за стручно и експериментално усавршавање наставника хемије.

## 4) Сектор популаризације хемије

а) Одржати 6 научно-популарних предавања у Београду или у унутрашњости.

б) Отштампати најмање 2 свеске из предавања добитника Нобелове награде одржаних при добијању истих.

ц) Одржати најмање 6 предавања на Радничким универзитетима у циљу културног уздизања радника.

д) Одржати низ предавања о основама хемије на специјалним курсевима посвећеним културном уздизању радника.

е) Одржати најмање 4 предавања у радничким колективима.

ф) Помоћи домаћим стручно-популарним часописима у настојањима за популаризацију хемије давањем стручно-популарних чланака и мишљења по разним питањима.

г) Помоћи средњешколским хемиским кружоцима у њиховом раду.

На крају је скупштина саслушала извештај проф. Тутунџића по питању оснивања Савеза хемиских друштава ФНР Југославије и дала овлашћење да се тај рад продужи у духу основних поставки изложених од стране делегата Српског хемиског друштва на састанку Координационог одбора хемиских друштава ФНР Југославије у Загребу октобра 1952 год. Скупштина је закључена у 20,20 часова.

На седници од 3-И-1953 године конституисали су се одбори овако:

#### Управни одбор:

Претседник: *Александар М. Лeko*

Потпретседници: *Вукић Мишовић* и *Панџа Тушунџић*

Секретари: *Слободан Кончар-Ђурђевић* и *Велимир Цанић*

Благајник: *Зора Марковић* и *Владимир Алмажан*

Књижничар: *Сисасоје Ђорђевић*

Чланови: *Александар Дамански, Ненад Радошевић, Миленко Милић, Јован Илић, Слободан Рисџић, Радмила Жежeљ, Персида Илић, Александар Хоровиц, Миленко Гелaй, Драгомир Вишоровић, Милош Младеновић, Ђорђе Димићријевић, Симиша Сџанковић, Ђорђе Сџефановић, Глигорије Мундрић, Божидар Рашајски, Даница Безуховић, Боривоје Басџић, Александар Десџић, Чедомир Јенић, Ђорђе Лазаревић, Каица Јузбашић и Сџеван Дињашки.*

#### Надворни одбор:

Претседник: *Свџолик Дреновац*

Потпретседник: *Миољуб Тодоровић*

Чланови: *Јован Ђирић, Никола Милуџиновић* и *Драгомир Вишоровић*

#### Редакциони одбор:

Уредник Гласника: *Александар М. Лeko*

Уредници Хемиског прегледа: *Миленко Милић* и *Чедомир Јенић*

Чланови: *Александар М. Лeko, Панџа С. Тушунџић, Вукић Мишовић, Александар Хоровиц, Ђорђе Сџефановић, Ђорђе Димићријевић, Миленко Милић, Чедомир Јенић, Божидар Рашајски, Каица Јузбашић*

**Секција за популаризацију хемije**

*Слободан Рисџић, Александар Хоровиц, Слободан Кончар-Бурђевић*

**Наставна секција**

*Миленко Милић, Александар Леко, Персида Илић, Радмила Жежељ, Даница Безуховић, Вукић Мићовић, Симиша Сџанковић, Милош Младеновић, Миленко Гелай*

**Одбор за енциклопедиски речник**

*Панџа Тушунџић, Александар Леко, Вукић Мићовић, Милош Младеновић, Милош Мокрањац, Павле Трџинац, Ђорђе Димићријевић, Александар Хоровиц*

**Секција за терминологију**

*Вукић Мићовић, Слободан Рисџић, Миленко Милић, Александар Леко, Ђорђе Димићријевић, Александар Хоровиц*

**Одбор за припрему материјала за хемиски музеј**

*Слободан Кончар-Бурђевић, Глигорије Мундрић, Миленко Гелай, Слободан Рисџић*

**Одбор за припрему III Саветовања хемичара НР Србије**

*Панџа С. Тушунџић, Александар Дамански, Божидар Рашајски, Никола Милушиновић, Боривоје Басић, Зора Марковић, Драган Вићоровић, Ненад Радошевић, Симиша Сџанковић, Александар Хоровиц, Слободан Кончар-Бурђевић, Велимир Цанић*

**Управа подружнице у Новом Саду за 1953 годину**

Претседник: *Виктор Кунц*

Потпретседник: *Људевит Слани*

Секретар: *Тамара Марић*

Благајник: *Александар Буџор*

**Надворни одбор**

*Фрања Риџер, Христина Симоновић, Душан Хинић*

**Управа подружнице у Нишу за 1953 год.**

Претседник: *Сџанимир Р. Арсенијевић*

Секретар: *Славка Бошњакковић*

Благајник: *Верослава Сџојановић*

Књижничар: *Радмила Радовановић*

Управа подружнице у Крагујевцу за 1953 годину

Претседник: *Василије Анђонов*

Секретар: *Радмила Марковић*

Благајник: *Јелица Ошашевић*

Чланови: *Марко Мањарић, Михаило Малешкић*

Управа подружнице у Зрењанину за 1953 годину

Претседник: *Војислав Борјановић*

Потпретседник: *Софија Ђук*

Секретар: *Јозо Јанош*

Благајник: *Вера Божић*

Чланови: *Бела Швирџлић, Ђорђе Мандрино, Миливоје Мољац.*

---



**ORGANIC CHEMISTRY** — *E. E. Turner and Margaret M. Harris.*  
Longmans, Green and Co, London,  
New-York, Toronto. 1952. XI + 904  
str. 50 s (\$ 10).

Ова књига намењена је онима који су већ упознати с основима органске хемије и који желе да се шире и дубље упуте у све њене области, те ће студија ове књиге, као што сами писци кажу у предговору, оспособити студента да може читати оно што је потребно за научан рад у ма којој грани органске хемије.

Књига се састоји од тридесет и пет глава.

У првој глави говори се о општим појмовима: о формулама (емпириским и молекулским), о структури, структурним и конфигурационим формулама, о хомологим редовима, о супституцији, о незасићености (коњуговани системи), о хиперкоњугацији и резонанцији, о диполним моментима и индукованим ефектима. Све је то концизно изложено на 18 страна и више је потсетник за оне који то знају. У овој глави нема ни једне речи о ономе што се обично налази у почетку сваког уџбеника органске хемије (елементарна анализа, хемиске операције и др.), јер, као што је поменуто, писци претпостављају да читалац већ те ствари познаје.

Четрнаест глава (од 19 до 210 стр.) посвећено је алифатичној хемији: две главе: XV (210—230 стр.) и XXIX (595—654 стр.) стереохемији; а глава XVI (230—238 стр.) геометриској изомерији и незасићеним дикарбинским киселинама; у посебној глави XVII (238—272 стр.) изложени су угљени хидрати; две главе затим, XVIII и XIX (272—300 стр.), обухватају алициклична једињења и терпене; седам глава — ароматична једињења, XX—XXVI (348—517 стр.), а остатак књиге третира трополоне, стероиде, слободне радикале, органометална једињења, хетероциклична једињења, витамине, алкалоиде и пурине.

На крају књиге налази се посебан индекс аутора и посебан индекс ствари.

У књизи нису подједнако обрађене све главе и поједине партије. Као што то често бива при писању уџбеника аутор или аутори детаљније излажу оне области у којима су сами



радили, које их специјално интересују или које нарочито познају. Уосталом, то аутори и сами напомињу. Тако су главе о витаминима и нуклеинским киселинама кратке, од антибиотика говорено је само о пеницилину (чак ни реч антибиотик није поменута), насупрот томе неки одељци из стереохемије су исцрпни, што је и разумљиво када се има у виду да је Турнер дао значајне прилоге у овој области. Сем тога, поред личних схватања шта треба изложити опширније, а шта краће, сваки аутор је ограничен при писању још величином књиге и њеном наменом тј. за које је читаоце пише.

Аутори су кроз целу књигу обраћали пажњу на извођење структуре, на одређивање конфигурације и на објашњење механизма реакција, а нарочито код природних производа.

У књизи овога обима тешко би било наводити библиографске податке, али је често дато име аутора и година објављеног рада, тако да читалац на основу ове индикације може с мање тешкоће доћи до оригиналних публикација.

У техничком погледу књига је добро опремљена; не само хартија и повез, већ и штампа, формуле, дијаграми и остале ознаке су на завидној висини. Штампарских погрешака је мало и њих је лако уочити (на пр. стр. 267 у 1 реду оздо на угљениковом атому 5 стоји  $OH$ , а треба  $H$ ; стр. 669 у формули циклохексена стоји  $CH$  а треба  $CH_2$ ; стр. 747 у формули 4-фенил-2,6-диметил-пиридина испуштена је једна метил-група; стр. 749 у формули метил-пиридона 1 ред оздо не треба двоуба веза у положају 1,2 итд.).

Аутори у предговору кажу да није лако написати потпуну и модерну књигу, јер с једне стране протекне доста времена док се напише и публикује, а с друге, што је развитак и напредак органске хемије брз и велик.

По нашем мишљењу писци су, према својој замисли и обиму књиге, дали модерно и заокругљено дело. С *Karrer*-ом, *Fieser*-ом, *Grignard*-ом, *Perkin-Kipping*-ом ова књига треба да чини саставни део лектире сваког студента хемије, а поготову онога који се посвећује органској хемији, као и уопште сваког хемичара органичара.

Хемиски институт  
Природно-математичког факултета

В. М. Мићовић

*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. 18**

**N<sup>o</sup> 1**

	Page
<i>N. A. Pushin</i> : Melting Point Diagrams of Different Organic Binary Systems . . . . .	7
<i>Eksakustodian Dobrocvetov</i> : Standardisation of Potassium Permanganate Solution . . . . .	19
<i>Alexander Kossitzky</i> : The Process of Carbonisation and the Elementary Composition of Fuels . . . . .	23
<i>S. D. Radosavljevič et. A. R. Despich</i> : Le discussion de la méthode Darmois-Dupont pour la détermination de la composition des essences de térébenthine et la proposition d' une nouvelle modification de celle-ci . . . . .	27
<i>B. I. Božić</i> : Extraktion von Schwefel und Asche aus Braunkohlen mit Mineralsäuren . . . . .	45
<i>V. G. Maximoyich</i> : Proposal of an international term for the unit of the system of relative atomic and molecular weights . . . . .	55
<i>R. D. Živadinović, J. Jorgović, I. Kostić u. S. Ristić</i> : Über ein neues basisches Aluminiumnitrat . . . . .	57

**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. Dimitrijevič, Chim. dipl. M. Milić, Dr. A. Horović, Pharm. dipl. B. Rašajski.**

Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, шест свезака) износи 600 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-Т-116.

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  $\frac{1}{2}$  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.

G. f + A

# 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

1953

Digitized by Google

THE JOHN CRERAR LIBRARY

RECEIVED  
AUG 8 - 1953

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

**„Гласник“ налази двомесечно**

## С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<b>Борђе Стефановић и Јелена Бојановић:</b> О реакционим способностима бисамида I. Синтеза деривата $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина . . . . .	81
<b>Борђе Стефановић, Јелена Бојановић и Ксенија Сирошановић:</b> О реакционим способностима бисамида II. Синтеза деривата $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника . . . . .	91
<b>Борђе Стефановић и Милушин Стефановић:</b> О реакционим способностима бисамида III. Синтеза $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-арил-етил-метил-кетона . . . . .	97
<b>Борђе Стефановић и Зорица Никић:</b> О реакционим способностима бисамида IV. Синтеза деривата $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акричних киселина . . . . .	101
<b>В. Мићовић и М. Љ. Михаиловић:</b> Добивање пиридинских алдехида оксидацијом одговарајућих алкохола помоћу оловотетраацетата . . . . .	108
<b>Борђе Стефановић и Милушин Стефановић:</b> Гаспаринијева метода за одређивање сумпора у органским супстанцама електрооксидацијом . . . . .	115
<b>Јелена Ђорић:</b> Минералне воде у НР Србији II . . . . .	121

### 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 инж. А. Хоровић, дипл. фарм. Б. Рашајски.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

Књига 18

1953

Свеска 2

## О реакционим способностима бисамида I.

Синтеза деривата  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина\*)

од

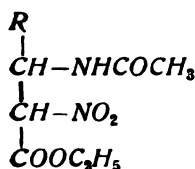
Борџа Стефановића и Јелене Бојановић

Стављајући у реакцију бензалдехид са етил-естром нитросирћетне киселине и ацетамидом или амонијум-ацетатом у присуству анхидрида сирћетне киселине ми смо изоловали из реакционе смесе једно једињење молекулске формуле:  $C_{13}H_{16}O_5N_2$ , са приносима до 63%.

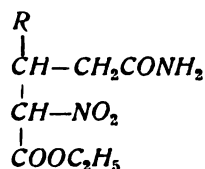
Према томе формула  $C_{13}H_{16}O_5N_2$  мања је за  $H_2O$  од збира молекулских формула реакционих компонената (бензалдехида, ацетамида и етил-естра нитросирћетне киселине -  $C_{13}H_{18}O_6N_2$ ).

Ово исто се дешава када се место бензалдехида употребе и други алдехиди као вератрум-алдехид, ацетил-ванилин, пиперонал, *o*-нитро-бензалдехид и други.

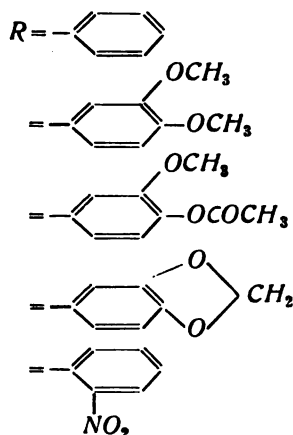
За овако добивене производе могле би се поставити две структурне формуле I и II:



I



II



\*) Овај рад је објављен у The Journal of Organic Chemistry, 17, 816, 1952.

Загревањем изолованих супстанци са воденим раствором алкалних хидроксида (20%  $KOH$ ) као први производ добива се амонијак, а сам раствор мирише слабо на алдехид употребљен при синтези ових једињења (бензалдехид за  $R - C_6H_5$ ). Када се алкални раствори закиселе издваја се у знатним количинама цијановодонична киселина, сирћетна киселина и киселине које одговарају алдехидима употребљеним у реакцији (бензоева киселина за  $R - C_6H_5$ , у приносима око 74% па и више).

Ослобађање амонијака при овој деградацији не може да нам послужи за одређивање структуре, јер једињења типа I као и типа II у сваком случају треба да дају амонијак при сапонификацији. У првом случају (I) треба да се добију  $\beta$ -амино киселине које загревањем лако отпуштају амонијак (као  $\beta$ -фенил-аланин) (1) а у другом случају (II) већ самом функцијом примарног амида.

Присуство секундарне нитро-групе утврђено је редукцијом\*) а и понашањем ових супстанци према алкалним хидроксидами. Као и други естри  $\alpha$ - и  $\beta$ -примарних и секундарних алифатичних нитро-карбонских киселина тако се и ове супстанце растварају у алкалијама дајући жуто обојене растворе (аци-облик), мада су саме као и у алкохолном раствору безбојне. Дејством минералних киселина раствор се обезбоји и добивају се поново непромењена једињења. Изгледа, да цијановодонична киселина потиче из секундарне нитро-групе, што је слично са распадањем нитро-сирћетне киселине на метазонску киселину, која се даље разлаже на угљендиоксид, цијановодичну киселину, амонијак, азотну киселину и хидроксиламин (2, 3).

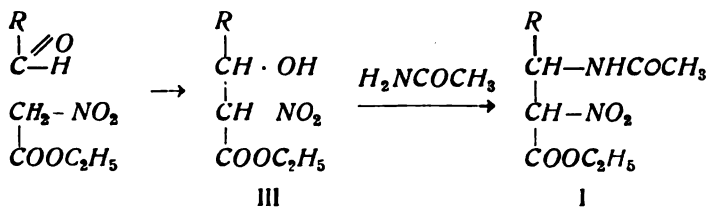
Релативно лако постајање одговарајућих киселина, односно алдехида при овој деградацији могло би се објаснити ако се претпостави да синтетизована једињења имају структуру I. Приликом сапонификације прво постају соли аци-облика, затим се врши сапонификација естарске групе те постају соли деривата нитро-сирћетне киселине, затим се сапонификује амидна група па се добивају  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино деривати хидроциметних киселина, из којих се прво елиминује амонијак па се затим изврши оксидација у одговарајуће киселине.

На основу добивених деградационих производа сматрамо да синтетизована једињења имају структурну формулу I, тј. да су деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино-киселина.

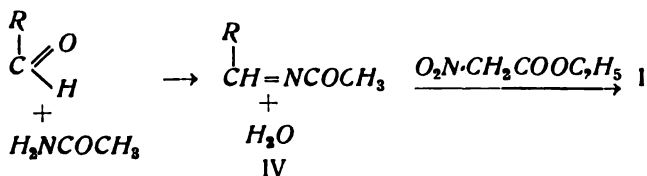
Њихово постајање би се могло објаснити на четири начина:

\*) О овим редукцијама саопштићемо у нашим следећим публикацијама.

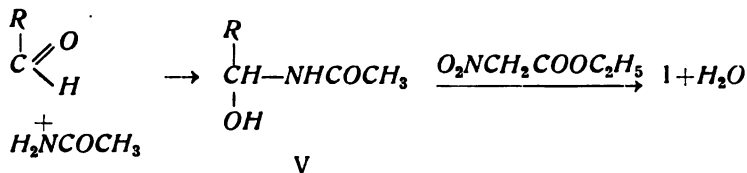
а) У реакцију ступа алдехид са естром нитро-сирћетне киселине дајући при томе адисиони производ III који се затим кондензује са ацетамидом у I:



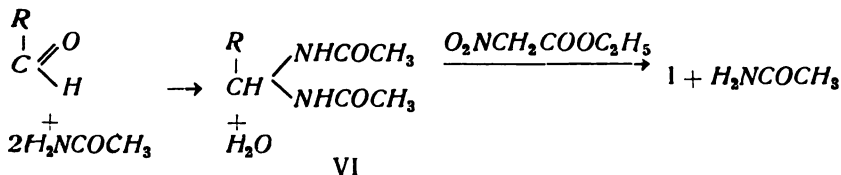
б) Алдехид прво реагује са ацетамидом дајући кондензациони производ ацетимина IV (4), на који се затим адира естар нитро-сирћетне киселине, дајући I:



в) Алдехид ступа у реакцију са ацетамидом дајући адисиони производ V, који се затим кондензује са естром нитро-сирћетне киселине у I:



г) Два молекула ацетамида се кондензују са алдехидом у бисамид VI па се затим врши измена једног ацетамидног остатка са естром нитро-сирћетне киселине дајући опет I:



Наши покушаји да наградио једињења III алдехида са естром нитро-сирћетне киселине у анхидриду сирћетне киселине, без присуства других реагенаса, према а) остали су безуспешни. Исто тако наши покушаји да кондензујемо алдехиде са ацетамидом у присуству анхидрида сирћетне киселине да би добили ацет-имино деривате IV према б) нису довели до позитивног резултата. Кондензацијом наведених алдехида са ацет-амидом у присуству анхидрида сирћетне



киселине према в) једињењу ми смо увек добивали искључиво одговарајуће бисамиде VI и то у добром приносу.<sup>1)</sup>

Добивање бисамида из алдехида и амида киселина у присуству анхидрида сирћетне киселине навело нас је на мисао да се синтеза типа једињења формуле I врши само према формулацији д). Да бисмо ово потврдили, ми смо на-градили одговарајуће бисамиде VI и на њих дејствовали естром нитро-сирћетне киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине. Овако добивена једињења из бисамида и естра нитро-сирћетне киселине била су идентична са једињењима добивеним из реакционе смесе алдехида, ацетамида или амонијум-ацетата и естра нитро-сирћетне киселине, само с том разликом што смо при реакцији с бисамидима доби-вали приносе до 85% а при реакцији са поменутом смесом приноси су били до 63%.

Синтеза из бисамида је доказ, да синтетизоване суп-станце имају структуру I и да су према томе деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина.

На овај начин ми смо до сада синтетизовали следеће деривате ове класе једињења: етилестре  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-фенил-пропионске киселине,  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-3,4-метокси-фенил-пропионске киселине,  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-3,4-метилен-диокси-фенил-пропионске киселине,  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино- $\alpha$ -нитрофенил-пропионске киселине и  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-3-метокси-4-ацетилокси-фенил-пропионске киселине.

Ове супстанце су чврста, безбојна (о нитро-дериват је отворено зелене боје), кристална тела. Њихове тачке топљења крећу се од 132-141° (са распадањем). Лако се растварају у алкохолу и ацетону, врло тешко у етру и води. Са алкалијама дају обојене растворе (соли аци-облика) из којих се могу поново регенерисати додатком минералних киселина.

Уколико смо ми могли да утврдимо, на основу података у литератури, класа једињења  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино-киселина као и њихови деривати нису били до сада познати. Истраживање ове нове класе једињења, као алифатичних тако и ароматичних биће и даље предмет наших студија.

О реактивности бисамида познато је врло мало. У литератури се помиње да лако реагују са разблаженим мине-ралним киселинама дајући при томе полазне компоненте, односно алдехиде и амиде киселина (5). Загревањем са алкалијама остају непромењени (5). Загревањем деривата бис-формамида добивају се три-арил-амини, формил-ди-арил-

<sup>2)</sup> Овај начин добивања бисамида из киселина и алдехида помоћу анхидрида сирћетне киселине није до сада описан у литератури. Бисамиди су раније добивани директним загревањем амида киселина и алдехида (5, 6, 7, 8), загревањем амида киселина и алдехида додатком HCl (9), или додатком сирћетне киселине (10), додатком пиридина (11), затим из нитрила (12, 15), из меркури-ацетамида и тритио-формалдехида (9).

-амини, ди-арил-амини и формил-моно-арил-амини (14). Са хипохлорастом киселином добивају се *N*-ди-хлор и *N*-моно-хлор деривати (8). Бензилиден-бис-формаимид загреван са бензалдехидом даје тетра-фенил-пиазин(15).

Међутим ми смо нашли да су бисамиди врло реактивне супстанце. Они не реагују само са естром нитро-сирћетне киселине него и са другим једињењима која садрже активне водоникове атоме, као што су на пр.: малонски естар, алкил-малонски естар, ацетсирћетни естар, цијансирћетни естар, ацетилен и др., што ће бити предмет даљих саопштења једног од нас (Ђ. С.) са својим сарадницима.

Описане реакције, било директно са самим бисамидима или индиректним путем, загревањем смесе алдехида и ацетамиди (или амонијум-ацетата) могу се употребити за препаративне синтетичке сврхе.

### Експериментални део\*)

#### *Етил-естар α-нитро-β-ацетил-амино-фенил-пропионске киселине (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).*

А) Добивен из бензалдехида, амонијум-ацетата и етил-естра нитро-сирћетне киселине. У балон од 100 *сст* снабдевен усправним кондензатором и калцијумхлоридном цеви стави се 20,4 *g* ( $\frac{1}{5}$  мола) свеже дестилованог анхидрида сирћетне киселине и дода 5,3 *g* ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, справљеног по методи Bouvault-Wahl (16) и 21,2 *g* ( $\frac{1}{5}$  мола) свеже дестилованог бензалдехида. Овом раствору се дода 3,1 *g* ( $\frac{1}{25}$  мола) амонијум ацетата при чему се реакциона смеша нешто загреје и раствор обоји слабо жуто. Смеса се загрева на воденом купатилу седам часова. (Код неких огледа примећено је да се у почетку загревања ствара кристална маса која изчезава даљим загревањем). Пошто се реакциона смеша охлади, сипа се у 500 *сст* хладне воде и остави да стоји 24 часа да се вишак анхидрида сирћетне киселине хидролизује. При томе кристалише првобитно издвојено уље. Течност се декантује, кристална маса се испере са мало етра и цеди. Добивено 7,08 *g*, или 63% сировог производа т. т. 139°. После кристализације из 90% етил-алкохола добивају се безбојни шестострани плочасти кристали, т. т. 140,5–141°C (с распадањем).

В) Добивено из бензалдехида, етил-естра нитро-сирћетне киселине и ацетамиди. Поступа се као горе. 5,3 *g* ( $\frac{1}{25}$  мола) етил естра нитро-сирћетне киселине, 21,2 *g* ( $\frac{1}{5}$  мола) бензалдехида, 20,4 *g* ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида сирћетне киселине и 4,7 *g* ( $\frac{1}{25}$  мола) ацетамиди. (Смеса се не загреје сама од себе као код А). Загрева се седам часова на воденом купатилу и по хлађењу сипа у воду. Кристални талог се

\*) (Тачке топљења нису кориговане.)

оцеди и пере етром. Добивено 6,92 g сировог производа (61% приноса), т. т. 139–140°. Прекристалисано из 90% етил-алкохола, т. т. 140,5–141°C. Тачка топљења смесе овог производа са производом под А) не показује депресију.

С) Добивен из бензилиден-бис-ацетамида. 5,8 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине и 8,2 g ( $\frac{1}{25}$  мола) бензилиден-бис-ацет-амида унесе се у 10,2 g ( $\frac{1}{10}$  мола) анхидрида сирћетне киселине и загрева 7 часова на воденом купатилу. Охлађена смеша се сипа у хладну воду, при чему се кристали одмах издвајају. Талог се цеди и пере етром. Добивено 9,52 g сировог производа 85%, тачке топљења 129,5°C. Прекристалисано из 90% етил-алкохола има т. т. 140–141°C. Тачка топљења смесе овог производа са производом под А) не показује депресију.

За  $C_{15}H_{16}O_5N_2$  (280,31) израчунато: С, 55,69; Н, 5,76; N, 9,99; нађено: С, 55,77; Н, 5,87; N, 10,11.

*Етил-естар- $\alpha$ -нишро- $\beta$ -ацетил-амино-3,4-метокси-фенил-пропионске киселине, [I, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

А) Добивен из вератрум-алдехида (17), амонијум-ацетата и етил-естра нитро-сирћетне киселине. 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, 6,2 g ( $\frac{1}{25}$  мола) вератрум-алдехида (12) стави се у 20,4 g ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида сирћетне киселине и дода 3,1 g ( $\frac{1}{25}$  мола) амонијум-ацетата. Раствор се спочтано загреје и обоји затворено црвено. Загрева се 7 часова на воденом купатилу. Охлађен раствор се сипа у воду и остави да стоји 24 часа. Течност се декантује а кристална маса оцеди и испере етром. Добивено 5,52 g (41%) сирове супстанце, т. т. 133–135°C. Сирова супстанца се раствори у алкохолу, дода етар док се не замути, па се остави да кристализује. Кугласти кристали агрегати, радиалне структуре, беле боје, т. т. 138° (с распад.).

В) Добивен из 3,4-метокси-бензилиден-бис-ацетамида. 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, 10,7 g ( $\frac{1}{25}$  мола) 3,4 метокси-бензилиден-бис-ацетамида и 20,4 g ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се 7 часова на воденом купатилу, раствор сипа у воду, кристална маса одвоји декантовањем и испере етром. Добивено 5,07 g (44%) сирове супстанце, т. т. 137°C. Прекристалисано више пута из алкохола-етар, т. т. 138°C. Тачка топљења смесе овог производа са производом добивеним под А) не показује депресију. За  $C_{15}H_{20}O_7N_2$  (340,37) израчунато: С, 52,92; Н, 5,93; N, 8,23; нађено: С, 52,98; Н, 6,04; N, 8,23.

*Етил-естар- $\alpha$ -нишро- $\beta$ -ацетил-амино-3-метокси-4-ацетил-окси-фенил-пропионске киселине (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>OCOSH<sub>3</sub>)*

А) 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, 7,81 g ( $\frac{1}{25}$  мола) ацетилованог ванилина, справљеног по методи Pschorr и Simuleanu (18) 20,4 g ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида

сирћетне киселине и 3,1 g ( $\frac{1}{25}$  мола) амонијум ацетата загревано на воденом купатилу 7 часова. Жута уљаста течност се сипа у 500 *смт* хладне воде и остави да стоји 24 часа. Течност се одвоји декантовањем а кристали цеде и перу етром. Добивено 5,94 g (40%) сирове супстанце, т. т. 128°C. Прекристалисано из 96% етил-алкохола, т. т. 132°C (с расп.). Безбојни шестострани плочасти кристали.

В) Добивен из 3-метокси-4-ацетил-окси-бензилиден-бис-ацет-амида и етил-естра нитро-сирћетне киселине. 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, 11,8 g ( $\frac{1}{25}$  мола) 3-метокси-4-ацетил-окси-бензилиден-бис-ацетамида и 20,4 g ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се 7 часова на воденом купатилу, и поступи као под А). Добивено 6,35 g (43%) сирове супстанце, т. т. 129,5°C. Прекристалисано из 96% етил-алкохола, т. т. 132°C. Тачка топљења овог производа са производом добивеним под А) не показује депресију

За  $C_{16}H_{20}O_8N_2$  (368,38) израчунато: С, 52,16; Н, 5,48; N, 7,60; нађено: С, 52,79; Н, 5,52; N, 7,72.

*Етил-естар- $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-3,4-метилен-диокси-фенил-пропионске киселине.* (I, R =  $C_6H_3(O_2CH_2)$ )

Добивен из пиперонала, амонијум ацетата и етил-естра нитро-сирћетне киселине. 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине, 6,2 g ( $\frac{1}{24}$  мола) пиперонала 20,4 g ( $\frac{1}{5}$  мола) анхидрида сирћетне киселине и 3,1 g ( $\frac{1}{25}$  мола) амонијум ацетата загрева се 8 $\frac{1}{2}$  часова на воденом купатилу. Охлађена смеша се сипа у воду при чему, после извесног времена, издвојена мрко обојена течност искристалише. Течност се одвоји декантовањем а кристална маса цеди и пере са мало етра. Добивено 6,38 g (49%) сирове супстанце, т. т. 123°C. Прекристалисано из етил алкохола. Друзе безбојних табличастих кристала облика розете, т. т. 129°C (с расп.).

За  $C_{14}H_{16}O_7N_2$  (324,32) израчунато: N, 8,63; нађено N, 8,82.

*Етил-естар- $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-о-нитро-фенил-пропионске киселине* (I, R =  $C_6H_4NO_2$ ).

Добивен из о-нитро-бензалдехида, амонијум ацетата и етил-естра нитро-сирћетне киселине. 5,3 g ( $\frac{1}{25}$  мола) етил-естра нитро-сирћетне киселине. 6,0 g ( $\frac{1}{25}$  мола) о-нитро-бензалдехида унесе се у 20,4 g ( $\frac{1}{25}$  мола) анхидрида сирћетне киселине. Томе се дода 3,1 g ( $\frac{1}{25}$  мола) амонијум ацетата и загрева 7 часова на воденом купатилу. Охлађена маса се изручи у хладну воду и после 24 часа стајања кристална маса се одвоји од воде, пере етром и процеди. Добивено 1,6 g (12%) сировог производа, т. т. 135—136°C. Прекроста-

лисано из етил алкохола. Шестострани плочасти кристали, развученог облика отворено зелене боје, т. т. 135—136°С (с расп.).

За  $C_{18}H_{18}O_7N_8$  (325,31) израчунато:  $N$ , 12,92; нађено  $N$ , 12,70.

*Деградација етил-естра- $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-фенил-пропионске киселине алкалним хидроксидима*

2,5 g наведеног естра загрева се до кључања са 15 *сст* 20% калијум хидросида у балону са усправним кондензатором до престанка развијања амонијака. Добивен раствор се охлади и неутралише са 20% хлороводоничном киселином до конго киселе реакције, при чему се издвојена цијановодонична киселина одводи струјом ваздуха у раствор натријум-хидросида. Сталожена бензоева киселина се процеди, испере хладном водом. Добивено 0,8 g (74%) бензоеве киселине, т. т. 121°. У филтрату се сирћетна киселина доказује на уобичајени начин.

*3-метокси-4-ацетил-окси-бензилиден-бис-ацетамид.<sup>1)</sup>*

7,8 g ( $1/25$  мола) ацетиловавог ванилина, 4,7 g ( $1/12,5$  мола) ацет-амида и 10,2 g ( $1/10$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се 7 часова на воденом купатилу. Када се охлади, дода се 600 *сст* етра. Издвојени кристали се цеде, перу етром. Добивено 4,03 g (34%) сирове супстанце т. т. 211°. Прекристалисано из 96% етил алкохола. Бели влакнасти кристали, т. т. 212°.

За  $C_{14}H_{18}O_5N_2$  (294,34) израчунато:  $N$ , 9,52; нађено:  $N$ , 9,70.

*3,4-метокси-бензилиден-бис-ацетамид.<sup>2)</sup>*

6,6 g ( $1/25$  мола) вератрум алдехида, 4,7 g ( $1/12,5$  мола) ацетамида и 10,2 g ( $1/10$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се 10 часова на воденом купатилу. Охлађеној смеси се дода 600 *сст* етра, цеде и пере етром. Добивено сирове супстанце 5,43 g (52%) т. т. 231—232°. Прекристалисано из 96% етил-алкохола; бели влакнасти кристали, т. т. 233,5°.

За  $C_{13}H_{18}O_4N_2$  (266,33) израчунато:  $N$ , 10,52; нађено:  $N$ , 10,77.

Све микроанализе извршила је асистент *Милица Павичић*, те јој се и овом приликом захваљујемо.

**И в в о д**

1) Реакцијом смесе ароматичних алдехида, амида и етил естра нитро-сирћетне киселине у анхидриду сирћетне киселине, или дејством естра нитро-сирћетне киселине на бисамиде у анхидриду сирћетне киселине, добива се нова класа једињења и то деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино киселине у добром приносу.

<sup>1), 2)</sup> Ови бисамиди до сада нису били справљани.

2) Загревањем естра  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетил-амино-киселине са растворима алкалних хидроксида постају следећи производи деградације: амонијак, сирћетна киселина, цијановодонична киселина и киселина која одговара алдехиду употребљеном у синтези.

3) Бисамиди се могу добити у добром приносу загревањем алдехида и амида или амонијумових соли одговарајућих киселина у анхидриду сирћетне киселине.

4) Бисамиди лако реагују са једињењима која садрже активне водоникове атоме.

(Саопштење Хемиског института Српске Академије Наука и Хемиског института Природно-математичког факултета Универзитета у Београду)

Примљено 10-X-1952

## S U M M A R Y \*)

### Reaction of Bisamides I.

Synthesis of the Derivates of the  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -amino acids.

by

Gjorgje Stefanović and Jelena Bojanović

1) By the reaction of the mixture of aromatic aldehydes, amides and ethyl nitro acetate in acetic anhydride, or by action of the nitro ester on bisamides in acetic anhydride, a new class of compounds is obtained, namely the derivates of  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino acids in satisfactory yields.

2) When heating esters of  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -acetyl amino acids with solutions of alkali hydroxides, the following degradation products are formed ammonia, acetic acid, hydrogen cyanide, and the acids corresponding to the aldehydes used for the synthesis.

3) Bisamides can be obtained in good yields by heating aldehydes with amides or ammonium salts of carboxylic acids in acetic anhydride.

4) Bisamides react readily with compounds possessing active hydrogen atoms.

Communication from the Chemical Institute of the Serbian Academy of Sciences and the Chemical Institute of the Faculty of Sciences in Belgrade

Received, October 10, 1952

### Литература

- 1) *T. Posner*, Ber., 38, 2321 (1905);
- 2) *W. Meister*, Ber., 40, 3435 (1905);
- 3) *A. Hantsch и Voigt*, Ber., 45, 85 (1912);
- 4) *R. Mehra и K. Pandua*, Chem. Abst., 34, 1981 (1940);

\*) This paper has been published in the Journal of Organic Chemistry, 17, 816 (1952).

- 5) *E. Roth*, Ann., 154, 72 (1870);
- 6) *A. Schuster*, Ann., 154, 80 (1870);
- 7) *A. Béhal* и *E. Chaouy*, Ann. Chim (6) 27, 321 (1892),
- 8) *F. Chattway* и *K. Swinton*, J. Chem Soc., 101, 1208 (1912);
- 9) *G. Pulvermacher*, Ber., 25, 304, 310 (1892);
- 10) *W. Noyes* и *D. Forman*, J. Am. Soc. 55, 3493 (1933);
- 11) *K. Pandua* и сарадници, Chem. Abstr., 32, 7434 (1938); 33, 8589 (1939); 34, 1981 (1940); 36, 1308 (1942); 36, 6144 (1942); 37, 2725 (1943); 34, 4595 (1945); 41, 3774 (1947);
- 12) *E. Hepp* и *G. Spiess*, Ber., 9, 1424 (1876);
- 13) *E. Hepp*, Ber., 10, 1649 (1877);
- 14) *K. Leuckart*, Ber., 18, 2341 (1885); *C. Pollard* и *D. Young*, J. Org. Chem., 16, 9 (1951);
- 15) *K. Büllow*, Ber., 26, 1972 (1893);
- 16) *L. Bouveault* и *A. Wahl*, Bull. Soc. Chim. (3) 31, 847 (1904);
- 17) *S. Kostanecki* и *S. Tambor*, Ber., 39, 4022 (1906);
- 18) *K. Pschorr* и *C. Simuleanu*, Ber., 32, 3045 (1899).

## О реакционим способностима бисамида II

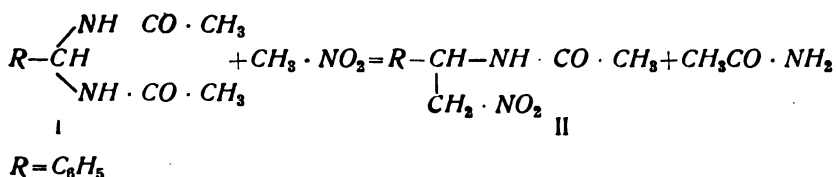
Синтеза деривата  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника\*)

од

Борђа Стефановића, Јелене Бојановић  
и Ксеније Сиротановић

У нашем раду о реакционим способностима бисамида (I) саопштили смо да се при реакцији бисамида са естром нитросирћетне киселине добивају деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина.

Изучавајући даље ову реакцију односно реактивност бисамида према једињењима са активним водониковим атомом ми смо нашли да нитрометан слично реагује као и естар нитросирћетне киселине т. ј. да се једна амидна група бисамида може супституисати остатком нитрометана. Овом реакцијом добивају се деривати класе једињења  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника (II), према схеми:



У случајевима и под условима које смо засада примењивали естар нитросирћетне киселине је много активнији од нитрометана. Ово се огледа у трајању реакције и у приносима добивених једињења при реакцији. Тако на пример загревањем еквимолекуларних количина бензилден-бисацетамиди (I,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) и етил естра нитросирћетне киселине за време од седам часова добива се одговарајућа  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина (III,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) у приносима до 85%, а загревањем истога бисамида за 34 часа са 16 пута већом количином нитрометана добива се  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламинофенилетан (II,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) у приносима до 32% (рачунајући регенерисани бисамид). Разлог што су приноси овако мали није вероватно само у мањој реактивности нитрометана већ и у томе што се награђено једињење распада дугим загревањем у анхи-

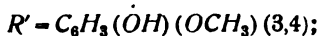
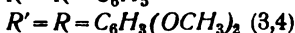
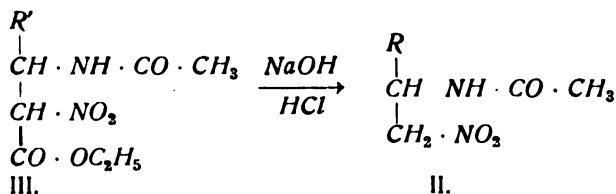
\*) Овај рад је објављен у Journal of Organic Chemistry, 17, 1110 (1952).



дриду сирћетне киселине, јер наши покушаји да из 3,4-диметоксибензилиден-, 4-метоксибензилиден-, и 3,4-метилендиоксибензилиден-бисацетамида наградимо одговарајуће  $\alpha$ -нитро  $\beta$ -амино угљоводонике са нитрометаном (под истим условима реакције као код бензилиден-бисацетамида) нису дали очекиване резултате. Ово распадање смо утврдили и загревањем чистог  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино-фенилетана у анхидриду сирћетне киселине.

Како је само бензилиден-бисацетамид са нитрометаном у присуству анхидрида сирћетне киселине дао одговарајући дериват  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника, ми смо покушали да остале добијемо из одговарајућих деривата  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина.

И заиста смо парцијалном сапонификацијом ових киселина добили у врло добрим приносима (до 96%) деривате  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника.



Тако смо парцијалном сапонификацијом добили  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино-фенилетан (II,  $R = C_6H_5$ );  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино-3,4-диметокси-фенилетан (II,  $R = C_6H_5(OCH_3)_2$ ), и  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино-3-метокси-4-окси-фенилетан (II,  $R = C_6H_5(OH)OCH_3$ ).

Производи добивени реакцијом нитрометана са бензилиден-бисацетамидом и парцијалном сапонификацијом етилестра  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино-фенилпропионске киселине били су идентични.

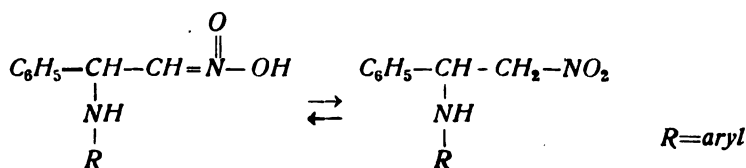
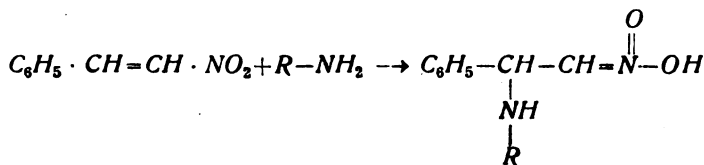
Према томе за добивање ових угљоводоника засада је много боље поћи из деривата  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино киселина сапонификујући их парцијално, јер су у овом случају приноси много бољи.

Ова једињења су чврсте безбојне супстанце које врло добро кристализују. Загревана изнад тачке топљења се распадају. Лако се растварају у алкохолу и ацетону а тешко у етру и води. Растварају се у алкалијама дајући жуто обојене растворе (соли аци-облика) из којих се могу лако издвојити помоћу минералних киселина а да се при томе не мењају. Када се алкалним растворима дода калијум-нитрит па се овој смеси додаје разблажена сумпорна киселина раствори се обоје црвено (соли нитролних киселина).

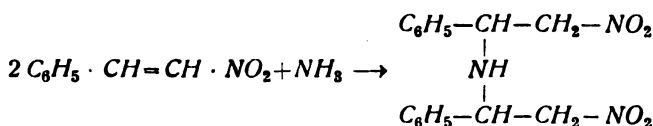
При загревању синтетизованих једињења са воденим растворима алкалних хидроксида развија се амонијак, а када

се ови раствори закиселé са минералним киселинама развија се цијановодонична киселина, сирћетна киселина и киселине које одговарају алдехидима употребљеним при синтези бисамида (бензоева киселина за  $R = C_6H_5$ ).

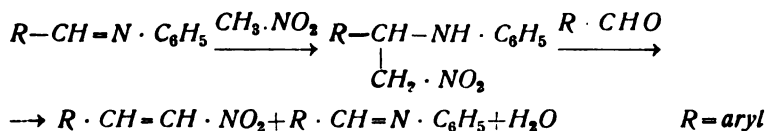
Чланови ове класе једињења су већ раније синтетизовани на друге начине. Наиме, *Worrall* (2) је, испитујући адицију amino и хидразо база на нитростирол, синтетизовао  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ариламиноетане адицијом арил-амина на нитростирол у смислу једначине:



Међутим, дејством амонијака на нитростирол добио је  $\alpha$ - $\alpha'$ -дифенил- $\beta$ - $\beta'$ -динитро-диетиламин, јер се амонијак адире на два молекула нитростирола:



Исти аутор (3) такође добива  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ариламино-фенилетане као интермедијарне производе при синтези незасићених нитроједињења *Knoevenagel*-овом реакцијом (4), т. ј.



Наши покушаји да синтезу арил деривата  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино угљоводоника извршимо адицијом ацетамида на нитростирол дали су негативне резултате. Исто тако ни покушаји да поменута једињења добијемо при синтези нитростирола дејством вишка алдехида на одговарајуће ацетил-деривате нису довели до циља.

Према томе, у случајевима које смо испитивали ацетамид не реагује у смислу реакција које је дао *Worrall*, тј. као амини или амонијак.

## Експериментални део

### $\alpha$ -нигро- $\beta$ -ацетиламино-фенилешан (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

А) Добивен из бензилиден-бисацетамида и нитрометана. У балону од 100 *сст* са усправним кондензатором помеша се 4,1 (1/50 мола) бензилиден-бисацетамида, 20 *g* нитрометана и 20 *g* анхидрида сирћетне киселине. Смеса се загрева на воденом купатилу све дотле док се сав бисамид потпуно не раствори што траје 12—24 часа. Раствор се охлади на 0° при чему се издваја неизреаговани бисамид. Процедити и у вакууму на што нижој температури предстиловати са 4/5 анхидрида сирћетне киселине. При хлађењу се одваја поново извесна количина бисамида (укупно 0,3 *g*) која се оцеди а остатак анхидрида сирћетне киселине удаљи у вакууму. У охлађено, жућкасто обојено уље дода се хладна вода (са 80 *сст*) и остави да стоји 24 часа. Очврсла маса се испере водом и етром. Добивено сировог производа 1,2 *g* (32%) т. т. 132°С (у другим огледима добивено 20—32% сировог производа). Прекристалисано из 96% етил алкохола има т. т. 138—140°С (некориговано).

В) Добивен из етилестра  $\alpha$ -нигро- $\beta$ -ацетиламино-фенилпропионске киселине. 5 *g* етилестра  $\alpha$ -нигро- $\beta$ -ацетиламино-фенилпропионске киселине добивеног по методи *Штефановић-Бојановић* (1) раствори се на хладноћи у 40 *сст* 10% раствора *NaOH* и остави да стоји 68 часова на 0°С. Хладан раствор се неутралише са 10% раствором *HCl* до *pH* = 5, при чему се издваја кристална супстанца. Добивени кристали се цеде и испирају са мало хладне воде. Добивено 3,8 *g* (88%) сирове супстанце т. т. 138°С. После кристализације из 96% етилалкохола добивају се безбојне кристалне иглице константне тачке топљења 138—140°С. [Пада у очи да је т. т. 138—140°С ове супстанце приближно иста са т. т. (140,5—141°С) полазне супстанце, али је т. т. њихове смесе знатно нижа (117°С)]. Тачка топљења смесе супстанци (добивених према А и В) не показује депресију.

За C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>(208,24)

израчунато: С, 57,67, Н, 5,82, N, 13,45

нађено: С, 57,78, Н, 5,93, N, 13,60.

### $\alpha$ -нигро- $\beta$ -ацетиламино-3-метокси-4-окси-фенилешан

#### (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>OH).

5 *g* етилестра  $\alpha$ -нигро- $\beta$ -ацетиламино-3-метокси-4-ацетилокси-фенилпропионске киселине, добивеног по поступку *Штефановић-Бојановић* (1), раствори се у 60 *сст* 10% натријумхидроксида, хладећи, и остави да стоји 68 часова на 0°С. После неутрализације са 10% хлороводоничном киселином (до *pH* око 5) издвојени кристали се цеде и перу водом.

Добивено 2,82 g (94,7%) сировог производа т. т. 151—152°C, који прекристалисан из 96% етилалкохола даје безбојне кристале шестостраног облика, т. т. 154°C.

За  $C_{11}H_{14}O_5N_2(254,27)$

израчунато: C, 51,95, H, 5,56, N, 11,02

нађено: C, 52,06, H, 5,67, N, 11,02

*α-нигро-β-ацетиламино-3,4-диметокси-фенилестан*

[III, R =  $C_6H_3(OCH_3)_2$ ]

5 g етилестра α-нигро-β-ацетиламино-3,4-диметокси-фенилпропионске киселине раствори се на хладноћи у 60 *сст* 10% натријум-хидроксида и остави да стоји 24 часа на 0°C. Алкални раствор се неутралише са 10% раствором хлороводоничне киселине (до pH 5), издвојени кристали опеде, перу водом. Добивено 3,36 g (85%) сировог производа т. т. 127°C, који прекристалисан из 96% етилалкохола уз додаток етра даје безбојне, влакнасте кристале т. т. 132°C.

За  $C_{12}H_{16}O_5N_2(268,30)$

израчунато: N, 10,44.

нађено: N, 10,42.

*Распадање α-нигро-β-ацетиламино-фенилестана загревањем са анхидридом сирћетне киселине*

1 g чистог производа т. т. 138—140°C загрева се 12 часова са 10 g анхидрида сирћетне киселине на воденом купатилу. Анхидрид сирћетне киселине се удаљи у вакууму, чврст остатак се испере са мало етра и мери. Добивено натраг почетне супстанце 0,5 g (50%), т. т. 138—140°C. 0,5 g ове супстанце поново загревано са 10 g анхидрида сирћетне киселине 12 часова на воденом купатилу. После удаљавања анхидрида сирћетне киселине као горе и испирања етром добивено натраг полазне супстанце 0,2 g (40%) т. т. 138—140°C.

Све микроанализе извршила је асистент *Милица Павичић*, те јој се и овом приликом захваљујемо.

#### И в о д

1) Нађено је да бисамиди реагују са нитрометаном слично као са естром нитросирћетне киселине, при чему се добивају деривати α-нигро-β-амино угљоводоника.

2) Реакциона способност нитрометана према бисамидима под датим условима мања је од реакционе способности естра нитросирћетне киселине.

3) α-нигро-β-амино угљоводоници загревани дуже времена у анхидриду сирћетне киселине распадају се.

4) Деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоника могу се добити у добрим приносима (до 95%) парцијалном сапонификацијом одговарајућих естара  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино киселина.

5) Загревањем  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино угљоводоника са воденим растворима алкалија добивају се као деградациони производи амонијак, цијановодонична киселина, сирћетна киселина и киселине које одговарају алдехидима употребљеним при синтези бисамида.

6) Примарна нитро група синтетизованих угљоводоника доказана је *Mauser*-овом реакцијом помоћу калијум-нитрита и сумпорне киселине.

Саопштење Хемиског института  
Српске Академије Наука  
и Хемиског института  
Природно-математичког факултета  
Универзитета у Београду

Примљено 10-X-1952

## S U M M A R Y\*)

### Reactions of Bisamides II. Synthesis of Derivatives $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino Hydrocarbons by

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Ksenija Sirotanović

1) Bisamides react with nitromethane in a similar manner as with ethyl nitroacetate, yielding derivatives of  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino hydrocarbons.

2) The reactivity of nitromethane toward bisamides is lower than that of ethyl nitroacetate.

3)  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -amino hydrocarbons decompose on heating in acetic anhydride.

4) The derivatives of  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino hydrocarbons can be obtained in good yields (up to 95%) by partial saponification of the corresponding  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -acetyl amino acid esters.

5) By heating  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -acetyl amino hydrocarbons with aqueous solutions of alkalis the following degradation products are obtained: hydrogen cyanide, ammonia, acetic acid, and the acids corresponding to the aldehydes used in the synthesis of the bisamides.

(Communication from the Chemical  
Institute of the Serbian Academy of  
Sciences and the Chemical Institute  
of the Faculty of Sciences  
in Belgrade.

Received, October 10, 1952

### Литература

- 1) *Stefanović и Bojanović*, I. Org. Chem., 17, 816 (1962)
- 2) *D. E. Worrall*, J. Am. Chem. Soc., 49, 1598 (1927)
- 3) *D. E. Worrall*, J. Am. Chem. Soc., 56, 1556 (1934)
- 4) *Knoevenagel and Walter*, Ber., 37, 4503 (1904).

\*) This paper has been published in the Journal of Organic Chemistry, 17, 1110 (1952).

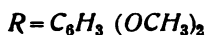
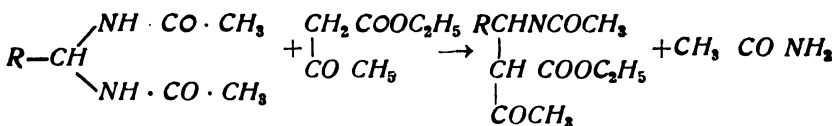
## О реакционим способностима бисамида III\*)

Синтеза  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино- $\beta$ -арил-етил-метил-кетона

од

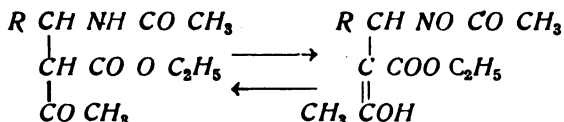
Ђорђа Стефановића и Милутина Стефановића

Настављајући своја проучавања (1) и (2) о реактивности бисамида са једињењима која садрже активне водоникове атоме показало се да активан водоников атом ацетсирћетног естра исто тако реагује са бисамидима, при чему се једна амидна група бисамида лако супституише остатком ацетсирћетног естра према схеми:



Тако нам је успело да загревањем различитих бисамида са ацетсирћетним естром у присуству анхидрида сирћетне киселине наградимо у добрим приносима (до 74%)  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-арил-етил-метил кетоне (II) и то  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-фенил-етил-метил кетон ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ );  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-3,4-диметокси-фенил-етил-метил-кетон  $R = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  и  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$  ацетил-амино-3,4-метилден-диокси-фенил-етил-метил кетон ( $R = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ ).

Ова једињења су безбојне супстанце које добро кристалишу, лако се растварају у алкохолу и топлој води, теже у етру, реагују таутомерно као и сам ацетсирћетни естар:



(Њихови алкохолни раствори после дужег стајања боје се мркцрвено са фери-хлоридом и обезбојавају бромну воду што је у сагласности са њиховом структуром).

\*) Овај рад је објављен у Journal of Organic Chemistry 17, 111 (1952)

## Експериментални део

*α-Карбетокси-β-ацетил-амино-фенил-етил-метил кетон (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*

20,6 g ( $\frac{1}{10}$  мола) бензилиден-бис-ацетамида, 13,0 g ( $\frac{1}{10}$  мола) ацетсирћетног естра и 10,2 g ( $\frac{1}{10}$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се у балону од 100 *сст* са усправним кондензатором 5 часова на 120°C (уљано купатило). Анхидрид сирћетне киселине се предестилује у вакуму на што нижој температури. Охлађено уље се сипа у хладну воду (са 100 *сст*). После неколико часова очврсла маса се оцеди и пере са мало хладног етра. Добивено сировог производа 20 g (72,2%) т. т. 92°C. Прекристалисано више пута из 30% етил-алкохола има т. т. 95 – 96°C (некориговано).

За C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (мол. тежина 277.15)  
израчунато: C, 64,94; H, 6,90; N, 5,05  
нађено: C, 65,16; H, 7,13; N, 5,37.

*α-Карбетокси-β-ацетил-амино-(3,4-диметокси-фенил-етил-метил кетон [II. R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

5.3 g ( $\frac{1}{50}$  мола) вератрилиден-бис-ацетамида, 2,6 g ( $\frac{1}{50}$  мола) ацетсирћетног естра и 10,2 g ( $\frac{1}{10}$  мола) анхидрида сирћетне киселине загревано 5 часова на 120°C (уљано купатило). После удаљавања анхидрида сирћетне киселине додаје се хладна вода. Очврсла маса се цеди и испира са мало хладног етра. Добивено сировог производа 5.0 g (74,6%) т. т. 131 – 133°C. Прекристалисан из 50% етил-алкохола има т. т. 135 – 136°C (некориговано).

За: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N (мол. тежина 337)  
израчунато: C, 60,53; H, 6,87; N, 4,15  
нађено: C, 60,58; H, 7,08; N, 4,48.

*α-карбетокси-β-ацетил-амино-(3,4-метилден-диокси-фенил-етил-метил кетон (II. R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),*

5 g ( $\frac{1}{50}$  мола) пиперолиден-бис-ацетамида, 2,6 g ( $\frac{1}{50}$  мола) ацетсирћетног естра и 2.1 g ( $\frac{1}{50}$  мола) анхидрида сирћетне киселине загрева се на 120° (уљано купатило) 5 часова. Анхидрид сирћетне киселине се удаљи у вакуму а у охлађени остатак дода хладна вода. После 12 часова стајања очврсла маса се цеди и испере са мало хладног етра. Добивено сировог производа 3.2 g (50%) т. т. 95 – 97°. Прекристалисано из 30% етилалкохола има т. т. 100 – 101°. (некориговано).

За: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (мол. теж. 321)  
израчунато: C, 59,78; H, 5,91; N, 4,36  
нађено: C, 59,61; H, 6,20; N, 4,53.

Све микроанализе извршила је асистент *Милица Павичић* те јој се и овом приликом захваљујемо.

## И в в о д

У проучаваним случајевима је утврђено да ацетсирћетни естар реагује са бисамидима тако што се једна амидна група супституише остатком ацетсирћетног естра, при чему се добијају  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -ацетил-амино-арил-етил-метил кетони.

Саопштење Хемиског института  
Српске Академије Наука  
и Хемиског института  
Природно-математичког факултета  
Универзитета у Београду

Примљено 10-X-1952

## S U M M A R Y\*)

Reactions of Bisamides III. Synthesis of  $\alpha$ -Carbethoxy-  
 $\beta$ -Acetylamino- $\beta$ -Arylethyl Methyl Ketones

by

Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović

Bisamides react with acetoacetic esters in the presence of acetic anhydride by substitution of one amide group by the acetoacetic ester radical, resulting in the formation of  $\alpha$ -carbethoxy- $\beta$ -acetyl-amino- $\beta$ -arylethyl methyl ketones.

Communication from the Chemical  
Institute of the Serbian Academy  
of Sciences and the Chemical  
Institute of the Faculty  
of Sciences in Belgrade

Received, October 10, 1952

## Литература

- 1) *Stefanović и Bojanović*, *Org. Chem.*, **17**, 816 (1952)
- 2) *Stefanović, Bojanović и Sirotanović*, *J. Org. Chem.*, **17**, 1110 (1952)

\*) This paper has been published in the *Journal of Organic Chemistry* **17**, 1114 (1952).





## О реакционим способностима бисамида IV

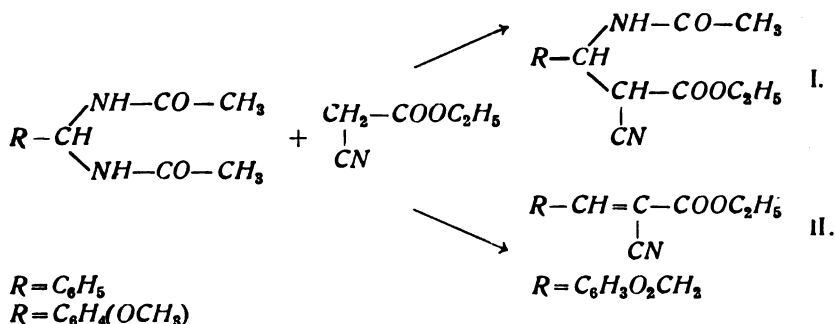
Синтеза деривата  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акрилних киселина\*)

од

Борџа Стефановића и Зорице Никић

Студије описане у претходним публикацијама ове серије су показале да су бисамиди реактивне супстанце које лако реагују са једињењима која имају активни  $H$  атом. Тако се при реакцији бисамида са естром нитро-сирћетне киселине добивају деривати  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино киселина (1), са нитро-метаном  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -амино угљоводоници (2), а при реакцији са ацет-сирћетним естром  $\alpha$ -карбетокси  $\beta$ -(ацетиламино)-арилетил метил кетони (3). Дакле, у случају нитро-сирћетног естра, нитро-метана и ацет-сирћетног естра измена се врши само с једном амидном групом бисамида, а друга остаје непромењена.

У овом раду дајемо резултате нашег проучавања о дејству естра цијан-сирћетне киселине на бисамиде. Могло се претпоставити да ће и цијан-сирћетни естар реаговати с бисамидима на начин аналог са поменутиим реагенсима, тј. да ће се измена вршити само с једном амидном групом, и дати I. Међутим, показало се да, за разлику од претходних супституција, цијан-сирћетни естар, бар у случајевима које смо досад испитивали, реагује с оба амидна остатка бисамида, при чему се добивају  $\beta$ -арил-деривати- $\alpha$ -цијан-акрилних киселина II.



Овај тип једињења је већ синтетизован, и то углавном на следеће начине: из ароматичних алдехида и цијан-сир-

\*) Овај рад је објављен у Journal of Organic Chemistry.

нетног естра у алкохолу, у присуству *Na*-етилата као кондензационог средства (4); дејством хидрамида на цијан-сирнетни естар у бензолу (5); из диетил-естара супституисаних бензал-малонских киселина и цијан-сирнетног естра у алкохолу, у присуству диетил-амина (6).

Дејством цијан-сирнетног естра на бензилиден-бис-ацетамид ми смо добили етил-естар  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -фенил-акрилне киселине (II,  $R = C_6H_5$ ) који се показао идентичан с једињењем које је *Carrick* (4) синтетизовао кондензацијом бензал-дехида са естром цијан-сирнетне киселине. Из цијан-сирнетног естра и одговарајућих бисамида добили смо и етил-естар  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -(3,4-метилен-диоксифенил)-акрилне киселине (II,  $R = CH_2O_2C_6H_3$ ) и етил-естар  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -(4-метокси-фенил)-акрилне киселине (II,  $R = CH_3OC_6H_4$ ) који су се показали идентични са једињењима која је *Bechert* (7) на други начин синтетизовао.

Све ове реакције врше се директно, тј. загревањем еквимолекулских количина бисамида и естра цијан-сирнетне киселине без присуства макаквог растварача или кондензационог средства. Приноси сирових естара  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акрилних киселина се крећу између 50% и 80%.

Ове кондензације могу се вршити и у присуству анхидрида сирнетне киселине (5 молова анхидрида на 1 мол реакционих компонената), али су у том случају приноси знатно мањи.

#### Експериментални део

##### *Етил-естар $\alpha$ -цијан- $\beta$ -фенил-акрилне киселине* (II, $R = C_6H_5$ )

А) Добивен из бензилиден-бис-ацетамида и цијан-сирнетног естра. У балон од 100 *ccm* снабдевен ваздушним кондензатором стави се 20,6 *g* бензилиден-бис-ацетамида т. т. 240°C (0,1 мол) и 11,3 *g* свеже дестилованог етил-естара цијан-сирнетне киселине (0,1 мол). Смеса се загрева 8 часова на уљаном купатилу (темп. купатила 140—150°C). По хлађењу реакциона смеша се испира два до три пута са по око 50 *ccm* вруће воде да би се отстранио ацет-амид. Вода се оцеди а кристална маса се муња неколико пута са по 50 *ccm* етра. Етарски раствор се цеђењем на пумпи одвоји од неизреаговањог бисамида. Из раствора се етар предестилише а остатак етра се отстрани на вакууму, па се заостала кристална маса прекристалише из 96% етил-алкохола. Добивено 12,1 *g* сировог производа (принос 60,19%), т. т. 49°C. После неколико прекристалисавања из 96% етил-алкохола уз додатак акт. угљена добивају се безбојни кристали т. т. 51°C, што одговара т. т. коју *Carrick* (4) даје за овај производ.

Б) Добивен из бензилиден-бис-ацетамида и етил-естара цијан-сирнетне киселине у присуству анхидрида сирнетне

киселине. 10,3 g бензилиден-бис-ацетамида (0,05 мола) и 5,6 g етил-естра цијан сирћетне киселине (0,05 мола) помеша се у балону од 100 *смт*, прелије са 25,5 g анхидрида сирћетне киселине (5 x 0,05 мола) и загрева 4 часа, као под А). После загревања смеша се остави да стоји на леду 48 часова, при чему се делимично издвоје кристали ацетамида. Течност се цеђењем одвоји од кристала, па се филтрат дестилује на вакууму да би се одвојио од анхидрида сирћетне киселине и неизреагованог естра цијан-сирћетне киселине. Чврста кристална маса заостала у балону се испере са топлом водом да би се коначно отстранио ацет-амид, а остатак се прекри-сталише из 96% етил-алкохола. Добивено 1 g сировог производа (принос 10,77%), т. т. 48°C. После неколико прекристалисавања добивен чист проивод т. т. 51°C.

За  $C_{12}H_{11}O_2N(201)$

израчунато: N, 6,96%

нађено: N, 7,19%

*Етил-естар α-цијан-β-(4-метокси-фенил)-акрилне киселине*  
(II, R =  $CH_3OC_6H_4$ )

Добивен из 4-метокси-бензилиден-бис-ацетамида и цијан-сирћетног естра. 11,8 g 4-метокси-бензилиден-бис-ацетамида т. т. 231°C (0,05 мола) помеша се са 5,6 g етил-естра цијан-сирћетне киселине (0,05 мола) и поступи као што је за естар α-цијан-β-фенил-акрилне киселине описано под А). Добивено 7,2 g (62,24%) сировог производа т. т. 81°C. После неколико прекристалисавања уз додатак активног угљена добивени су једва приметно зеленкасти кристали т. т. 85°C. т. т. *Bechert*-овог производа (7) је 85°C.

За  $C_{18}H_{18}O_8N(231)$

израчунато: N, 6,06%

нађено: N, 6,27%

*Етил-естар α-цијан-β-(3,4-метилен-диокси-фенил)-акрилне киселине*  
(II, R =  $CH_2O_2C_6H_3$ )

Добивен из 3,4-метилен-диокси-бензилиден-бис-ацетамида и цијан-сирћетног естра. Рађено на горе описани начин (само, с обзиром на веома малу растворљивост ново насталог једињења, употреби се неколико пута већа количина естра). Употребљено 12,5 g 3,4-метилен-диокси-бензилиден-бис-ацетамида т. т. 238°C (0,05 мола) и 5,6 g етил-естра цијан-сирћетне киселине (0,05 мола). Добивено 12,3 g (90,82%) сировог производа т. т. 101°C. После неколико прекристалисавања из 96% етил-алкохола, уз додатак активног угљена,

добивени зеленкасти кристали т. т. 106°C. По *Bechert*-у т. т. 106°C (7). По *Piccinini*-у т. т. 110°C (8).

За  $C_{18}H_{11}O_4N$  (245)  
израчунато: N, 5,71%  
нађено: N, 5,96.

Све микроанализе извршила је асистет *Милица Павичић*, те јој се и овом приликом захваљујемо.

#### И в в о д

Бисамиди реагују са естром цијан-сирћетне киселине. За разлику од естра нитро-сирћетне киселине, нитро-метана и ацет-сирћетног естра који реагују само с једном амидном групом бисамида, у проучаваним случајевима је утврђено да естар цијан-сирћетне киселине реагује са обе амидне групе бисамида, при чему се добивају β-арил-деривати α-цијан-акрилних киселина.

Саопштење Хемиског института  
Српске Академије Наука  
и Хемиског института  
Природно-математичког факултета  
Универзитета у Београду

Примљено 10 октобра 1952

#### S U M M A R Y\*

Reactions of Bisamides IV. Synthesis of Derivates of  
α-cyano-β-arylacrylic Acids  
by

Gjorgje Stefanović and Zorica Nikić

Bisamides react with cyanoacetic acid ethylester. Unlike nitroacetic acid ester, nitromethane and aceto-acetic ester which react with one amide group of the bisamides only, it was found that ethyl cyanoacetate, in the cases studied, reacted with both amide groups of the bisamide, yielding β-aryl-derivatives of cyanoacrylic acids.

Communication from the Chemical Institute  
of the Serbian Academy of Sciences  
and the Chemical Institute of the Faculty  
of Sciences in Belgrade

Received, October 10, 1952

#### Литература

- 1) Б. Стефановић и Ј. Бојановић, *J. Org. Chem.*, **17**, 816 (1952).
- 2) Б. Стефановић, Ј. Бојановић и К. Сирошановић, *J. Org. Chem.*, **17**, 1110 (1952).
- 3) Б. Стефановић и М. Стефановић, *J. Org. Chem.*, **17**, 1114 (1952).
- 4) J. T. Carrick, *J. prakt. Chem.*, **45**, 501 (1892).
- 5) L. Vescari, *Chem. Zentr.*, **73**, (2), 741 (1902).
- 6) Scheiber u. Meisel, *Ber.*, **48**, 253, (1915).
- 7) C. Bechert, *J. prakt. Chem.*, **50**, 18 u 10 (1894).
- 8) G. Piccinini, *Chem. Zentr.*, **76**, (2), 622 (1905).

\* This paper has been published in the *Journal of Organic Chemistry*.

## Добивање пиридинских алдехида оксидацијом одговарајућих алкохола помоћу олово-тетраацетата

од

В. М. Мићовића и М. Љ. Михаиловића\*)

Алдехиди пиридинског реда, тј. пиколиналдеhid, никотиналдеhid и изоникотиналдеhid, осетљива су и нестабилна једињења, па се стога уобичајене методе не могу применити за њихово добивање.

Методе које су употребљене за справљање ових алдехида су у већини случајева приметне и дају мале приносе (20 – 30%), а често се сами алдехиди нису могли ни изоловати, већ су само идентификовани у облику својих деривата.

Како су пиридилалдехиди и неки њихови деривати важни не само са синтетичке тачке гледишта, већ су постали предмет свестраног бактериостатичког испитивања и како не постоји погодна метода за њихово добивање, то смо ми проучавали могућности за практичну, лабораториску синтезу ових алдехида и њихових сумпорних деривата.

Прво ћемо дати кратак преглед метода употребљених за добивање пиридилалдехида и реакција при којим постају ови алдехиди.

Пиколиналдеhid (2-пиридилметанол) добивен је озонолизом 2-стирил-пиридина с приносом од 31%<sup>1)</sup>), односно 20%<sup>3)</sup>), а такође и из хидразида пиколинске киселине преко симетричног пиколилбензолсулфохидазида (*McFadyen-Stevens*-ова реакција<sup>4)</sup>) с приносом од 20%, рачунајући на сирови, непредестилловани производ<sup>5)</sup>). У свим осталим случајевима, тј. хидролизом метилјодида *Schiff*-ове базе добивеним из *p*-нитрозодиметиланилина и 2-метилпиридин-метилјодида<sup>6)</sup>), оксидацијом 2-пиридиламино-метана помоћу нитрозобензола или тионилхлорида<sup>7)</sup> хидролизом  $\omega$ -дихлор- $\alpha$ -пиколина<sup>8)</sup>), као и оксидацијом  $\alpha$ -пиколина помоћу селен-диоксида<sup>9)</sup>), алдеhid није ни изолован, већ је само идентификован у облику својих деривата. Тиосемикарбазон пиколиналдехида лако се добива вршећи *McFadyen-Stevens*-ову реакцију у присуству тиосемикарбазида<sup>10)</sup>).

\*) Cf V. M. Mićović и M. Lj. Mihailović, Rec. trav. chim., 71, 970 (1952)

Никотиналдехид (3-пиридилметанал) добивен је озонолизом бензоил-метаникотина с приносом од 25%<sup>2)</sup> *McFadyen-Stevens*-овом реакцијом с укупним приносом од 22%<sup>5)</sup>, односно 31,5%<sup>11)</sup>, као и дејством етарског раствора анхидрованог стано-хлорида и хлороводоника на производ реакције *N*-етилникотинамида и фосфор-пентахлорида (*Sonn-Müller*-ова реакција<sup>12)</sup>) у приносу од око 30%<sup>13)</sup>. Покушаји да се никотиналдехид добије киселом хидролизом адиционог производа хлорида никотинске киселине и хинолина<sup>11)</sup> или *Stephen*-овом реакцијом<sup>14)</sup> (из нитрила никотинске киселине преко одговарајућег иминохлорида и алдимина<sup>15)</sup>) остали су безуспешни, али је његов тиосемикарбазон добивен у врло добром приносу (72%<sup>6)</sup>), када је *Stephen*-ова реакција вршена у присуству тиосемикарбазида<sup>15)</sup>.

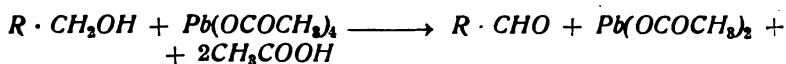
Изоникотиналдехид (4-пиридилметанал) добивен је тек у најновије време озонолизом 4-стирилпиридина с приносом од 20%<sup>16)</sup>. Раније је његов фенолхидразон изолован из реакционе смесе 4-пиридиламинометана и нитрозобензола (или тионилхлорида)<sup>7)</sup>, а тиосемикарбазон је добивен *McFadyen-Stevens*-овом реакцијом у присуству тиосемикарбазида<sup>10)</sup>, при чему се алдехид не мора изоловати. Покушаји да се сам изоникотиналдехид добије овом и другим методама (*Stephen*-овом реакцијом, оксидацијом  $\gamma$ -пиколина помоћу селен-диоксида) остали су без успеха<sup>5)</sup><sup>10)</sup>.

Најзад треба напоменути да пиридилалдехиди нису могли да се добију ни *Rosenmund*-овом редукцијом одговарајућих хлорида киселина помоћу паладијума<sup>11)</sup><sup>17)</sup>.

*Criegee* и сарадници<sup>18)</sup> проучавајући оксидације помоћу олово-тетраацетата нашли су да се ово једињење раствара у вишку апсолутног алкохола (метанола, етанола и изопропанола) при чему, дужим стајањем, постају одговарајући алдехиди или кетони и издваја се талог оловодиацетата. Осим тога утврђено је да ову реакцију убрзава топлота те да би оксидације требало вршити у неком индиферентном растварачу а не у глацијалној сирћетној киселини (која је иначе уобичајени растварач за оксидације гликола помоћу олова-тетраацетата), јер овај растварач помера равнотежу реакције на страну полазних производа. Тако је бензил-алкохол у апсолутном бензолу лако оксидован до бензалдехида. При свим овим дехидрогенизацијама сами алдехиди нису изоловани, већ само њихови деривати. На крају свога саопштења аутори напомињу да се ове оксидације не могу применити за препаративно добивање алдехида.

Проучавајући методе за добивање пиридинских алдехида испитивали смо *Criegee*-ову реакцију, и то прво на бензил-алкохолу, и утврдили смо да се под нашим условима рада бензалдехид добива у приносу од 75—80%. Примењујући, затим, ову оксидацију на пиридилметаноле нашли смо да се ови алкохоли, растворени у апсолутном бензолу, могу лако и са врло

добрим приносима дехидрогенизовати до одговарајућих алдехида (65% за пиколиналдеhid, 77% за никотиналдеhid и 68% за изоникотиналдеhid), а према следећој једначини:

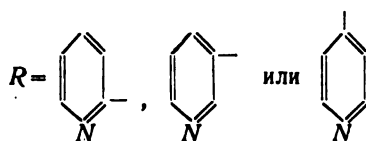
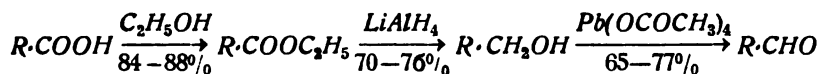


$R$  — пиридински остатак.

За разлику од ранијих метода за добивање ових нестабилних алдехида које су давале мале приносе и код којих су полазни производи били често тешко приступачни, метода описана у овом раду врло је погодна:

- јер се полази од производа који су лако приступачни;
- јер су услови реакције благи;
- јер се оксидације врше у индиферентном растварачу;
- јер је време трајања саме реакције кратко;
- јер су приноси, као што је поменуто, добри.

За синтезу пиридилалдехида пошли смо од одговарајућих пиридинкарбонских киселина. Пиколинска киселина добивена је из  $\alpha$ -пиколина с приносом од 83% на начин који су описали *Cleno* и *Ramage*<sup>19</sup>), а изоникотинска киселина из пиридина, преко 4-етилпиридина (укупан принос 66,7%) према елегантној синтези *Wibaut*-а и *Arens*-а<sup>20</sup>). Киселине су естерификоване, етилестри редуковани помоћу литијум-алуминијум-хидрида у карбиноле и ови оксидовани оловотетра-ацетатом до одговарајућих пиридилметанала:



Редукције етилестара пиридинкарбонских киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида вршене су на ниским температурама (0° или -7°) и у што краћем времену (40–80 минута), јер на вишој температури и при дужем трајању реакције постају мале количине пиперидилкарбинола и метилпиридина. Из истог разлога, разлагање створеног редукционог комплекса и вишка хидрида помоћу воде завршено је одмах по додатку супстанце редукционом средством.

Из пиридилалдехида наgraђени су њихови фенилхидразони, тиосемикарбазони и хлорхидрати тиосемикарбазона и описане су њихове особине и константе.

О резултатима бактериостатичког дејства сумпорних једињења биће говора на другом месту.



### Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане.

#### *Етилестри пиридинкарбонских киселина* (2-, 3- и 4-)

Ови естри добивени су из одговарајућих киселина на начин који су описали *Camps*<sup>21</sup>) или *LaForge*<sup>22</sup>) у приносима који су се кретали од 84—88%.

#### *Пиридилметаноли (2-, 3- и 4-)*

Ови алкохоли награђени су редукијом одговарајућих етилестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида<sup>23</sup>).

У округли балон од једног литра са три грлића, снабденим левком за додавање, механичком мешалицом са живиним затварачем, усправним кондензатором и доводном цеви за азот и заштићеним од влаге  $CaCl_2$ -цевима, стави се 9,5 g литијум алуминијум-хидрида (0,25 мола; вишак од 150%) и 400 ml анхидрованог етра (сушеног преко натријума), мешалица одмах пусти у рад и стално уводи лагана струја азота до краја реакције. Хладећи балон ледом или смесом леда и соли дода се суспензији хидрида у етру, у року од 40—80 минута, раствор од 30,2 g (0,2 мола) естра у 200 ml анхидрованог етра. Кад је сва супстанца додата, реакциони производ и вишак литијум-алуминијум-хидрида одмах се разложе пажљиво додајући 25 ml воде, при чему се стално хлади и меша. Смеса се процеди и талог литијум- и алуминијум-хидроксида се екстрахује апсолутним метанолом. (Неоргански талог се суспендује у 250 ml метанола, смеса засити угљен-диоксидом, загреје до кључања и цеци под притиском. Екстракција се понови са истом количином метанола). Спојени алкохолни раствори испаре се у вакууму и заостала течност екстрахује етром (200—300 ml). Етарски екстракт се споји са првобитним раствором, осуши преко анхидрованог калијум-карбоната и, после испаравања етра, пиридилметаноли дестилују у вакууму.

*2-Пиридилметанол.* За добивање овог карбинола горе описана метода модификована је на следећи начин:

По завршеној редукији талог хидроксида се екстрахује два пута са по 200 ml апсолутног етанола (али без увођења угљен-диоксида), растварач предестилује у вакуму и остатак екстрахује апсолутним етанолом (70 ml). Затим се дода 200 ml анхидрованог етра да би се сталоживо растворени литијум-хидроксид и после 12 часова стајања смеса се цеци под притиском. Из спојених етарских и алкохолних раствора добивен је карбинол у приносу од 70,2%. Тачка кључања 103—105° под притиском од 11 mm. Његов *пикраш* се топи на 153—159° с распадањем<sup>2)</sup>, а *Влашинихлорид* на 179° (расп.)<sup>2)</sup>.

*3-Пиридилметанол*, тачка кључања 140—141° под 13 *mm*. Принос 75,7%. *3-Пиридилметанол-пикраин*, тачка топљења 158° (расп.)<sup>11)</sup>, *3-Пиридилметанол-бензоат* - *хлорхидрат*, т. т. 116°<sup>11)</sup>.

*4-Пиридилметанол*, тачка кључања 141—142° под притиском од 12 *mm*, тачка топљења 49—50°, добивен је с приносом од 73,4%. Његов *пикраин* се топи на 139° с распадањем<sup>16)</sup>.

#### *Пиридилметанали (2-, 3- и 4-)*

Ови алдехиди добивени су дехидрогенизацијом одговарајућих карбинола помоћу олово-тетраацетата на следећи начин:

У округли балон од једног литре са три грлића, који је снабдевен механичком мешалицом са живиним затварачем, усправним кондензатором и левком за додавање, стави се 53,2 *g* олово-тетраацетата (0,12 мола рачунајући на 100% производ) осушеног преко фосфор-пентоксида у вакууму, и 200 *ml* анхидрованог бензола (сушеног преко натријума). Мешалица се пусти у рад, смеша загреје до кључања, загревање прекине и у року од 3—5 минута дода се раствор од 13,1 *g* (0,12 мола) свеже предестилованог пиридилметанола у 50 *ml* сувог бензола. Мрк раствор, који услед реакције кључа сам од себе неколико минута, постаје отворено жут или бео, при чему се издваја талог олово-диацетата. Затим се загрева до кључања још 45 минута. евентуални вишак реагенса (који боји плаво јод скробну хартију) разори са неколико капи етилен-гликола, охлађена смеша цеди у вакууму и талог изапере два пута са по 50 *ml* апсолутног бензола. Сирћетна киселина се неутралише мућкањем са воденим раствором калијум-карбоната (20 *g*  $K_2CO_3$  у 200 *ml* воде) и водени раствор екстраује пет пута са по 100 *ml* етра или хлороформа. После сушења преко анхидрованог калијум-карбоната растварачи се отерају у вакууму и остатак фракционо дестилује под смањеним притиском у струји азота.

Добивени пиридилалдехиди су безбојне течности карактеристичног оштрог мириса, које јако преламају светлост. На ваздуху су непостојани, брзо помрче или пожуте и оксидују се у одговарајуће чврсте пирдинкарбонске киселине. Растворни су у обичним органским растварачима и у води. Водени раствори су постојани, реагују алкално и редукују амонијачни раствор сребро-нитрата и *Fehling*-ов раствор на топлоти.

*2-Пиридилметанал*, тачка кључања 70—73° под притиском од 13 *mm*, добивен је у приносу од 65,4%. Његов *фенилхидразон* се топи на 176—177°<sup>1)</sup>.

*3-Пиридилметанал* кључа на 86—89° под притиском од 13 *mm*. Принос 77,8%. *Фенилхидразон*, тачка топљена 158°<sup>11)</sup>.

*4-Пиридилметанал*, тачка кључања 90—91° под притиском од 20 *mm*, добивен је у приносу од 68,4%. Његов *фенилхидразон* се топи на 178°<sup>16)</sup>.

Сви пиридилалдехид-фенилхидразони дају с раствором калијум-дихромата у сумпорној киселини карактеристичну плаво љубичасту боју.

*Пиридилмешанал-тиосемикарбазони (2-, 3- и 4-)*

Ови деривати добивени су када се топао раствор који садржи 2,7 g (0,03 мола) тиосемикарбазида и 4,5 ml глацијалне сирћетне киселине у 75 ml воде дода раствору од 3,2 g (0,03 мола) алдехида у 60 ml 96% етанола и смеша загрева 90 минута на воденом купатилу до благог кључања. При стајању издвајају се кристали који се после 12 часова прскеде на пумпи, изаперу хладним 25% етанолом (10 ml) и прекристалишу два или три пута из 25% етанола.

2-Пиридилмешанал-тиосемикарбазон добивен је у приносу од 80%, у облику белих игличастих кристала, тачке топљења 203–204° (расп.).

*Анализа\** :

израчунато за  $C_7H_8N_4S$  (180,23): N% 31,09; S% 17,79  
нађено : N% 31,14; S% 17,70

3-Пиридилмешанал-тиосемикарбазон (принос 81,5 %), сјајни и безбојни игличасти и табличасти кристали жућкасте нијансе, тачке топљења 214–215° с распадањем (*Levaditi* и *сарадници* дају за ово једињење т. т. 227–230°<sup>24</sup>), *Gardner* и *сарадници* 222–223°<sup>15</sup>), а *Anderson* и *сарадници* 213°<sup>25</sup>).

*Анализа* :

израчунато за  $C_7H_8N_4S$  (180,23): N% 31,09; S% 17,79  
нађено : N% 31,00; S% 17,85

4-Пиридилмешанал-тиосемикарбазон (принос 80,6%) кристалиш: у отворено мрким призмама, а такође и у белим свиластим иглама, тачке топљена 225–226° (расп.).

*Аналза* :

израчунато за  $C_7H_8N_4S$  (180,23): N% 31,09; S% 17,79  
нађено : N% 31,20; S% 17,69

Тиосемикарбазони су тешко растворни у води и при хлађењу таложе се и из врло разблажених раствора (1 : 2000). Растворни су у врућем етанолу, метанолу и ацетону, а нерастворни у осталим органским растварачима. Под утицајем светлости брзо пожуте.

\*) Азот је одређен по *Dumas*-овој микро-методи а сумпор по *Gasparini*-јевој методи.

*Хлорхидрати пиридилметанал-тиосемикарбазона*  
(2-, 3- и 4-)

1,8 g (0,01 мол) тиосемикарбазона се раствори у што мање вруће 10% хлороводоничне киселине (14—15 ml; за растварање 2-пиридилалдехид-тиосемикарбазона потребно је узети 70 ml киселине), жути раствор се процеди и дода 150—200 ml апсолутног етанола. После 12 часова стајања на 0°, смеша се процеди на пумпи и талог изапере хладним анхидрованим ацетоном (10 ml), и анхидрованим етром (10 ml). Добивени хлорхидрати могу се пречистити растварањем у мало 2% хлороводоничне киселине, цеђењем топлог раствора и таложењем апсолутним етанолом.

*Хлорхидрат 2-пиридилметанал-тиосемикарбазона* (принос 80,1%). Жути кристали који се топе с распадењем на 226—228°.

*Анализа:*

израчунато за  $C_7H_8N_4S \cdot HCl$  (216,70):  $N\%$  25,86;  $S\%$  14,79  
нађено:  $N\%$  26,00;  $S\%$  14,62

*Хлорхидрат 3-пиридилметанал-тиосемикарбазона* је добивен (принос 93%) у облику жутих игала које се распадају без топљења на 230°.

*Анализа:*

израчунато за  $C_7H_8N_4S \cdot HCl$  (216,70):  $N\%$  25,86;  $S\%$  14,79  
нађено:  $N\%$  25,82;  $S\%$  14,86

*Хлорхидрат 4-пиридилметанал-тиосемикарбазона* (принос 90%). Жути кристални талог који се распада изнад 258°.

*Анализа:*

израчунато за  $C_7H_8N_4S \cdot HCl$  (216,70):  $N\%$  25,86;  $S\%$  14,79  
нађено:  $N\%$  25,70;  $S\%$  14,72

Хлорхидрати се лако растварају у води, а тешко су растворни или нерастворни у органским растворачима.

*4-Пиридилметанал-гуанилхидразон*

2,14 g (0,02 мола) алдехида растворено у 5 ml воде дода се раствору од 2,22 g (0,02 мола) аминокуанидин-хлорхидрата у 5 ml воде и по додатку једне капи концентроване хлороводоничне киселине смеша се промућка; ослобођава се топлота и раствор се замути. Без обзира на мали бео талог који при томе постаје дода се концентровани раствор калијум-хидроксида (2 g KOH растворено у 5 ml воде), смеша засити угљендиоксидом и затим охлади на 0°. Жути талог се цеди на пумпи и прекристалише из мало 96%.

етанола. Добивено је 1,95 g (54%) отворено жутих иглица, тачке топљења 194—195°. База кристалише с једним молекулом воде. Лако је растворна у води и етанолу.

*Анализа:*

израчунато за  $C_7H_9N_3 \cdot H_2O$  (181,20):  $N\%$  38,65,  $H_2O\%$  9,94  
 нађено:  $N\%$  38,68,  $H_2O\%$  9,99

Већину анализа у овоме раду извршили су *Милица Павичић* и *Милушин Стефановић*, асистенти у Хемиском институту Природно-математичког факултета, на чему им захваљујемо и овом приликом.

**И в в о д**

Описана је метода за добивање пиридилалдехида (пиридилметанала) као и неких деривата ових једињења. Алдехиди су добивени из одговарајућих пиридинкарбонских киселина, које су естерификоване, етилестри редуковани помоћу литијум алуминијум-хидрида до пиридилметанола и ови дехидрогенизовани олово-тетраацетатом у бензолском раствору.

Београд, Хемиски институт  
 Српске Академије Наука и  
 Хемиски институт  
 Природно-математичког факултета

Примљено 15 марта 1953

**S U M M A R Y**

**Preparation of Pyridylaldehydes by the Oxidation of the corresponding Alcohols with lead tetra-acetate**

by

V. M. Mićović (Mitchovitch) and M. Lj. Mihalović

Aldehydes of the pyridine series, i. e. picolinaldehyde, nicotinaldehyde and isonicotinaldehyde, are sensitive and unstable compounds and the usual methods could not therefore be applied for their preparation. However, as these aldehydes and some of their derivatives are not only important from the synthetic point of view, but have also become the subject of intensive bacteriostatic researches, we have investigated procedures for the practical, laboratory synthesis of these aldehydes. In the present communication a new method is described for the preparation of pyridylaldehydes, as well as of several derivatives of these compounds, namely the phenylhydrazones, thiosemicarbazones and thiosemicarbazone hydrochlorides, some of which have not hitherto been mentioned in the literature. The aldehydes were obtained from the corresponding pyridine-carboxylic acids, which were esterified, the ethyl esters reduced with lithium aluminium hydride to the pyridylmethanols (in yields ranging from 70 to 76%) and the latter in turn oxidized

with lead tetra-acetate in benzene solution. According to this procedure picolinaldehyde was obtained in 65%, nicotinaldehyde in 77% and isonicotinaldehyde in 68% yield.

Belgrade, Institute of Chemistry of the  
Serbian Academy of Sciences and  
Institute of Chemistry of the  
Faculty of Sciences.

Received March 15, 1953.

### Литература

- 1) G. H. Lénart, Ber., 47, 808 (1914).
- 2) C. Harries и G. H. Lénart, Ann., 410, 95 (1915).
- 3) L. Lautenschläger и A. G. T. Onsager, Ber., 51, 602 (1918).
- 4) J. S. McFadyen и T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 584 (1936).
- 5) C. Niemann, R. N. Lewis и J. T. Hays, J. Am. Chem. Soc., 64, 1678 (1942).
- 6) A. Kaufmann и L. G. Vallette, Ber., 45, 1736 (1912); Ber., 46, 55 (1913).
- 7) R. Graf, G. Perathoner и M. Tatzel, J. prakt. Chem. (NF), 146, 88 (1936).
- 8) P. Dyson и D. Ll. Hammick, J. Chem. Soc. 781 (1939).
- 9) M. Henze, Ber., 67, 750 (1934); W. Borsche и H. Hartmann, Ber., 73, 839 (1940).
- 10) H. H. Fox, XII th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Abstracts of Papers, New York, 1951, стр. 299-300.
- 11) L. Panizzon, Helv. Chim. Acta, 24, 24E (1941).
- 12) A. Sonn и E. Müller, Ber., 52, 1927 (1919).
- 13) T. S. Work, J. Chem. Soc., 429 (1942).
- 14) H. Stephen, J. Chem. Soc., 1874 (1925).
- 15) T. S. Gardner, F. A. Smith, E. Wenis и J. Lee, J. Org. Chem., 16, 1121 (1951).
- 16) J. P. Wibaut, E. C. Kooyman и H. Boer, Rec. trav. chim., 64, 30 (1945).
- 17) C. A. Rojahn и J. Schulten, Arch. Pharm., 264, 348 (1926); R. Graf и A. Weinberg, J. prakt. Chem. (2), 134, 177 (1832); R. Graf и P. László, J. prakt. Chem. (NF), 138, 231 (1933).
- 18) R. Criegee, L. Kraft и B. Rank, Ann., 507, 159 (1933).
- 19) G. R. Clemo и G. R. Ramage, J. Chem. Soc., 44 (1931).
- 20) J. P. Wibaut и J. F. Arens, Rec. trav. chim., 60, 119 (1941); *ibid.*, 61, 59 (1942); R. L. Frank и P. V. Smith, Org. Syntheses, 27, 38 (1948).
- 21) R. Camps, Arch. Pharm., 240, 345 (1902).
- 22) F. B. LaForge, J. Am. Chem. Soc., 50, 2477 (1928).
- 23) R. F. Nystrom и W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 1197 (1947); R. G. Jones и E. C. Kornfeld, J. Am. Chem. Soc., 73, 107 (1951).
- 24) C. Levaditi, A. Girard, A. Vaisman и A. Ray, Compt. rend., 231, 1174 (1950).
- 25) F. E. Anderson, C. J. Duca и J. V. Scudi, J. Am. Chem. Soc., 73, 4967 (1951).



## Гаспаринијева метода за одређивање сумпора у органским супстанцама електрооксидацијом\*)

од

Ђорђа Стефановића и Милутина Стефановића

Сумпор у органским супстанцама најчешће се одређује класичном *Carius*-овом методом<sup>1</sup> која скоро у свим случајевима даје добре резултате. Као што је познато она је приметна и често скопчана са незгодама разне врсте: затпање и отварање цеви, затим честе експлозије и друго. Сериско одређивање сумпора овом методом, поред поменутих незгода, захтева још и много времена и доста материјала. За сериско одређивање сумпора постоје друге методе, и то разних модификација, које се заснивају на оксидацији сумпорних једињења помоћу елементарног кисеоника.

За наша сериска испитивања сумпорних једињења која су била изолована, синтетизована или одређивана у биљним и животињским органима тражили смо погодну методу за што брже, лакше и тачно одређивање. Методу помоћу елементарног кисеоника нисмо могли применити из разлога што смо морали оксидовати поједине делове органа биљног и животињског порекла.

*O. Gasparini* је у својим радовима<sup>2</sup> (1905—1907) дао методу за разоравање органских супстанци електрооксидацијом у азотној киселини. Он је прво употребио у токсиколошким анализама, а доцније у своме раду „*Ossidazioni elettrolitiche applicate all'analisi quantitativa*“<sup>3</sup> он сумира своја раније стечена искуства и даје исцрпе аналитичне податке како за одређивање појединих елемената у токсиколошким анализама, тако и за одређивање сумпора и фосфора у дефинисаним органским супстанцама, чврстим и течним, каучуку, ебониту, кожи, семењу, землишту, нафти итд.

Сем за одређивање сумпора у вулканизованом каучуку нисмо нашли у литератури<sup>4</sup> да је *Gasparini*-еву методу неки други аутор проверавао или примењивао за разоравање и одређивање сумпора у органским материјама, па се вероватно због тога ова метода и не помиње у великим приручницима или којем од уџбеника органске хемије.

\*) Овај рад је објављен у *Analytica Chimica Acta*. 6, 506 (1952).



Принцип *Gasparini*-еве методе разоравања и одређивања сумпора у органским материјама састоји се у томе што се или чиста органска супстанца или делови појединих органа или сами органи биолошког порекла стављају у судове са платинским електродама, затим дода азотна киселина и пропушта струја малог напона. После разоравања одређује се сумпор на уобичајен начин.

Како нам је метода *O. Gasparini*-а за разоравање и одређивање сумпора у органским супстанцама била много простија од било које друге методе, а нарочито за материје биолошког порекла, то смо ми тачност и примену ове методе проверавали на разне случајеве.

Резултати које смо добили проверавајући ову методу дати су у приложеној табlici. Прво су наведени резултати

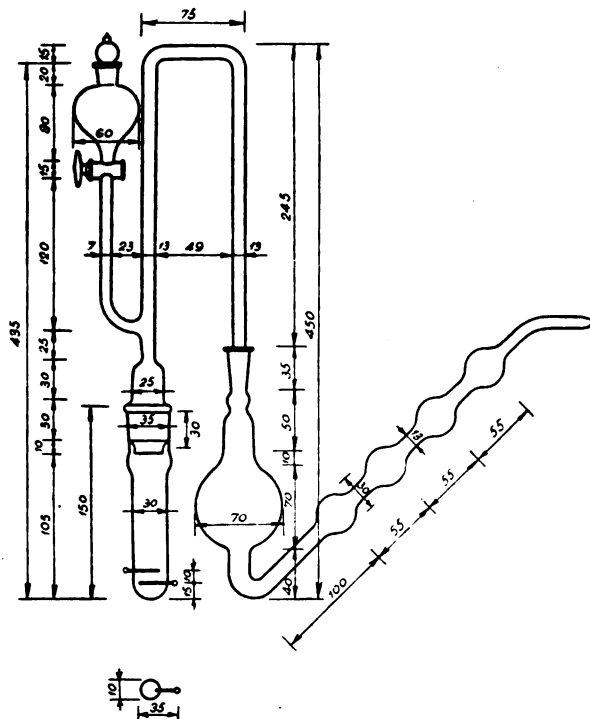
Назив супстанце	Мол. формула	Теор. вред. S. у %	Нађена вред. S %		По <i>Carius</i> -у	Разлика	
			I	II		I	II
I							
Тиосемикарбазид	$CH_5N_3S$	35,17	35,52	35,42		+0,35	+0,25
Сулфанилна кис.	$C_6H_7O_3NS$	18,52	18,48	18,58		-0,04	+0,06
Цистин	$C_8H_{12}N_2S_2O_4$	26,69	26,62	26,68		-0,07	-0,01
Сулкокарбамид	$CH_4N_2S$	42,12	42,23	42,31		+0,11	+0,19
Тетрабромсулфооста- леин	$C_{19}H_{10}O_5SBr_4$	4,78	4,99			+0,21	
Сулоосалицилна кис.	$C_7H_6O_6S+$ $2 H_2O$	12,62	12,63	12,41		+0,01	-0,21
1-Нафтиламино-4- сулфокиселина	$C_{10}H_9O_3NS$	14,37	14,27			-0,10	-
Тиосемикарбазон -пиридилалдехид	$C_7H_8N_4S$	17,79	17,69	-		-0,10	-
Чиста супстанца биолошког порекла	$C_3H_9ON_5S$	19,63	19,80		20,03		
"	$C_{15}H_{18}O_5N_2S$	9,51	9,43	9,47		-0,08	0,04
"	$C_{14}H_{17}O_4NS$	10,84	10,73			-0,11	-
Цистеинхлорхидрат	$C_3H_7NS \cdot HCl$ $+ H_2O$	18,24	18,01	18,27		-0,23	+0,03
II							
Супстанце биолош- ког порекла			1,27	1,22	1,19		
Коса човеља			4,46		4,43		
Семе црног лука екс. I			0,82	0,76	0,82		
Семе црног лука неекс. I			0,58	0,58	0,50		
Семе црног лука екс. II			0,71				
Семе црног лука неекс. II			0,50				
Главица белог лука			0,26		0,24		
III							
Na-со нафтали- суло киселине	$C_{10}H_7O_3SNa$	13,93	13,98	14,05		+0,05	+0,12

за познате супстанце (I), затim за супстанце биолошког порекла (II), код којих је сумпор упоредо одређиван *Carius*-овом методом, и најзад (III) дати су резултати за супстанцу за коју сам *Carius* тврди да је имао тешкоће при раду услед прскања цеви, те препоручује за одређивање сумпора у органским супстанцама ову врсту топљења. (Види таблицу на стр. 116).

Као што се из таблице види ова метода може у потпуности да замени *Carius*-ову методу како у погледу одређивања сумпора у дефинисаним органским једињењима, тако и у животињским и биљним деловима односно органима који садрже сумпор. Метода је као врло проста и тачна за сваку препоруку, па смо сматрали за потребно да је на овом месту поново прикажемо, нарочито с обзиром да је од публикације ове методе прошло скоро пола века, а њој се још увек не поклања пажња коју заслужује.

#### Кратак опис апаратуре

Апаратура за одређивање сумпора у неиспарљивим органским супстанцама електрооксидацијом састоји се из једног цилиндричног суда запремине око 60 *ccm*, са два на дну затопљеним платинским електродама, чије су спољне



жице савијене у ушницу. Доња електрода која служи као анода је конвексна да би мехурови који се на њој скупљају,

пењући се на горе, мешали течност. На грлићу суда ставља се углачана савијена цев која са странејима затопљену капалицу, а на другој страни налази се кугласти ваздушни кондензатор. За кондензатор су везане две испиранице, од којих прва служи за осигурање, а друга садржи концентровани раствор натријумхидроксида ради апсорбовања азотових оксида. Димензије су дате на цртежу.

#### Начин рада

Одмерити директно у електролизер (сл. 1) око 0.2 g супстанце, код биолошких материја 0.5—1 g, затворити затим апаратуру, пошто се у кондензатор 15 *cm* дестиловане воде и најзад из капалице додавати лагано 15 *cm* концентроване азотне киселине п. а., спец. теж. 1,42. Електроде везати и пропуштати струју од 6 *Amp* у року од 6 сати, при чему се напон креће од 2.5—4 волта. Код биолошких материја додати накнадно још 5 до 7 *cm* азотне киселине, и у почетку пропуштати струју од 2 до 3 *Amp* у року од  $\frac{1}{2}$  до 1 сата.

Када је оксидација завршена, а то се постиже највише за 6 сати, оставити да се апаратура потпуно охлади, и испрати добро све делове апаратуре са око 100 *cm* вреле дестиловане воде. Испарити садржај на сасвим малу запремину додајући концентроване хлороводоничне киселине да се потпуно истера азотна киселина, разблажити на око 150 *cm* и даље поступити на уобичајени начин за одређивање сумпорне киселине таложењем помоћу бариумхлорида.

#### И в в о д

*Gasparini*-јева метода за разоравање органских супстанци електрооксидацијом у азотној киселини проверена је и утврђено је да може у свим случајевима да замени класичну *Carius*-ову методу за одређивање сумпора у органским супстанцама, јер је простија и подеснија за сериско одређивање сумпора у различитим органским супстанцама и биљним и животињским органима.

Саопштење Хемиског института  
Српске Академије Наука  
и Хемиског института  
Природно-математичког факултета  
у Београду

Примљено новембра 1952

## S U M M A R Y\*)

**Gasparini's Method for the Determination of Sulphur  
in Organic Substances by Elektro-oxidation**

by

Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović

The Gasparini method for the destruction of organic substances by electrooxidation in nitric acid has been checked and it has been established that it could replace in all instances the classical method of Carius for the determination of sulphur in organic substances, but that it simpler and more convenient for the serial determination of sulphur in various organic matters and substances.

Communication from the Chemical  
Institute of the Serbian Academy  
of Sciences  
and the Chemical Institute of the  
Faculty of Sciences in Belgrade.

Received, November 1952.

## Литература

- 1) *L. Carius*, Ann., 116, 1 (1860);
- 2) *O. Gasparini*, Gaz. Chim. Ital., 551, 501 (1905); Chem. Ztg., 31, 641 (1907);
- 3) *O. Gasparini*, Gaz. Chim. Ital., 37<sup>a</sup>, 426 (1907);
- 4) *W. Hinrichsen*, Chem. Zent., II, 339 (1917).

---

\*) This paper has been published in the *Analytica Chimica Acta*, 6, 506 (1952).



## Минералне воде у НР Србији II\*)

од  
Јелене Ђорић

### 3) Минералне воде Прибојске бање

Прибојска бања лежи на једној висоравни удаљеној 5 *km* југоисточно од Прибоја. Има два топла извора који извиру испод једне велике стене у дворишту манастира св. Николе. Мисли се да је бања још из римског доба.

О водама ове бање имамо само податке о температури и радиоактивности. У „Лековите воде и климатска места“ 1922 год.<sup>1)</sup> наводи се да је температура воде већег извора (стара бања) 35—36°C, а мањег извора (нове-бање) 34—35°C. У књизи „Бање, морска и климатска места“<sup>2)</sup> наводи се да је температура воде у 1934 год. у првом базену (стара бања) 36,5°C а у другом базену (нова бања) 35°C. Исте године 16/IV проф. д-р Јовановић одредио је радиоактивитет воде: у првом базену  $1.2 \times 10^{-9}$  Curie (= 3.30 ME) а у другом базену  $1.57 \times 10^{-9}$  Curie (= 4.32 ME).

Таблица I

Анализа извора старог купатила у Прибојској бањи  
(стара бања, први базен)  
Температура воде: 35,5°C

1 литар воде садржи:					
Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачуно у проценте чврсте материје:	
<b>Катјона:</b>					
Калцијума ( $Ca^{++}$ ) . . . . .	0,0650	3,2443	1,6221	Ca . . . . .	25,190
Магнезијума ( $Mg^{++}$ ) . . . . .	0,0214	1,7598	0,8799	Mg . . . . .	8,294
		5,0041		$CO^3$ . . . . .	55,077
<b>Анијона:</b>					
Бикарбоната ( $CO^3H'$ ) . . . . .	0,2890	4,7390	4,7390	$SO^4$ . . . . .	2,015
Сулфата ( $SO^4''$ ) . . . . .	0,0052	0,1082	0,0541	Cl . . . . .	2,321
Хлора ( $Cl'$ ) . . . . .	0,0060	0,1692	0,1692	$PO^4H$ . . . . .	0,0465
Хидрофосфата ( $PO^4H''$ ) . . . . .	0,00012	0,0025	0,00125	$SiO^2$ . . . . .	6,58
		5,0189		$Fe^2O^3$ . . . . .	0,015
				$Al^2O^3$ . . . . .	0,449
Колоидално растворених оксида:					
Силицијум диоксида ( $SiO^2$ ) . . . . .	0,0170				100
Гвожђе оксида ( $Fe^2O^3$ ) . . . . .	0,00004				
Алуминијум оксида ( $Al^2O^3$ ) . . . . .	0,00116				
	Укупно . . . . .	0,40492			
Суви остатак на 180° . . . . .	0,2546			Салинитет	0,2580 gr/l
Бикарбонати прерачунати у карбонате . . . . .	0,2580				

\*) Прво саопштење, Глас. хемиског друштва. 17 (1952)

Угледы за анализу узети су 1950 год.\*) Вода је бистра, без боје, мириса и укуса. По свом хемиском карактеру вода долази у ред хомеотерма са израженим радиактивним карактером. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав *Калцијум хидрокарбонаш*. Укупна концентрација  $N/1000 = 10,02$ ,  $Ca$  3,24,  $Mg$  1,75,  $CO^2H$  4,739.

Према испитивањима д-р *Јовановића*, као што је наведено, радиоактивност је  $1.2 \times 10^{-9}$  Curie (= 3.30 ME).

Таблица II

Анализа извора новог купатила у Прибојској бањи  
(нова бања, други базен)

Температура воде: 35,3°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	мили- вала:	мили- мола:	Прерачуано у проценте чврсте материје
<b>Катјона:</b>				
Калцијума ( $Ca^{++}$ ) . . . . .	0,0648	3,2343	1,6171	
Магнезијума ( $Mg^{++}$ ) . . . . .	0,0216	1,7763	0,8881	
		5,0106		
<b>Анијона:</b>				
Бикарбоната ( $CO^2H'$ ) . . . . .	0,2885	4,7300	4,7300	$Ca$ . . . . 25,145
Сулфата ( $SO^4''$ ) . . . . .	0,0051	0,1061	0,0530	$Mg$ . . . . 8,381
Хлора ( $Cl'$ ) . . . . .	0,0060	0,1692	0,1692	$CO^2$ . . . . 55,064
Хидросулфата ( $PO^2H''$ ) . . . . .	0,00012	0,0025	0,00125	$SO^4$ . . . . 1,98
		5,0078		$Cl$ . . . . 2,32
				$PO^2H$ . . . . 0,046
				$SiO^2$ . . . . 6,59
				$Fe^2O^3$ . . . . 0,015
				$Al^2O^3$ . . . . 0,450
				100
<b>Колоидално растворених оксида:</b>				
Силицијум диоксида ( $SiO^2$ ) . . . . .	0,0170			
Гвожђе оксида ( $Fe^2O^3$ ) . . . . .	0,00004			
Алуминијум оксида ( $Al^2O^3$ ) . . . . .	0,00116			
	0,40432			
Суви остатак на 180° . . . . .	0,2540			
Бикарбонати прерачунати у карбонате . . . . .	0,2577			Салинитет 0,2577 gr/l

Вода је бистра, без мириса и укуса. По свом саставу долази у ред радиоактивних хомеотерма.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *Калцијум хидрокарбонаш*. Укупна концентрација  $N/1000 = 10,01$ ,  $Ca$  3,23,  $Mg$  1,77,  $CO^2H$  4,73.

Према одређивањима проф. д-р *Јовановића* 1934 год. радиоактивност је  $1,57 \times 10^{-9}$  Curie (= 4,32 ME).

Из горе изложених података види се да су воде оба извора (старог и новог купатила) у погледу минерализације исте. Незнатно се разликују само у погледу радиоактивности.

\*) Угледе је узео П. С. Тушунцић, који је одредио и температуре.

#### 4) Минералне воде у Сланкамену

У једном опису Сланкамена из 1702 г. помиње се „добро грађена турска бања и врело из кога кључа слана вода“.

Цело подручје Сланкамена је салински терен те је са њим у вези појава славих извора.

Бања се налази поред села Стари Сланкамен, на десној обали Дунава, близу ушћа Тисе у Дунав.

До 1951 г. бања је имала један извор-бунар (дубок 3.59 *m*, широк 1.4 *m*) који је удаљен од Дунава око 20 *m*, а од Бање око 1000 *m*. Вода из овог бунара спровођена је у резервоар изнад купатила из кога тече у парне котлове за загревање воде за купање, а из њих у купатило.

Временом, капацитет извора знатно се смањило и није више задовољавао бањске потребе. С обзиром на знатно опадање капацитета могло се претпоставити да су настале промене воде и у квалитативном погледу.

Имамо две анализе ове воде, комплетну из 1899 г. од *С. Бошњаковића*<sup>8</sup>, и од *М. Т. Леко*<sup>1</sup>) из 1909 г. Из ових анализа (Таблица III 1 и III 2) види се да је од 1899 до 1909 опала укупна минерализација воде.

Наша анализа из 1951 г. (таблица IV) показује даље опадање укупне минерализације, поглавито натријума, калијума и хлора.

У циљу добивања воде, која би задовољила потребе како у квантитативном тако и у квалитативном погледу, предузети су сондажни радови. На 50 *m* од старог бунара, 30 *m* од Дунава постављена је прва сонда на дубини од 30 *m*. Овом сондом није постигнут циљ. Укупна минерализација воде била је само 4,99 *gr/l*, *N/1000 Cl* 80.0.

Постављена је сонда бр. II, 20 *m* од бунара, на дубини од 15.9 *m*. Добивена је вода укупне минерализације 6.68 *gr/l*, *N/1000, Cl* 113, *t°* = 18,5°C — веће минерализације но вода сад у бунару, али мање но у 1899 г.

Ишло се даље са сондажним радовима. Сонда III и IV нису биле интересантне; задовољавајуће резултате дала је тек сонда V.

Сонда V постављена је на 20 *m* од бунара и 20 *m* од Дунава, а на дубини од 13 *m*.

Добивена је вода у довољној количини, а у погледу минерализације ближа је првобитној води. Интересантна је чињеница да вода из сонде V (таблица V) садржи знатне количине јода (2.8 *mg/l*), док у водама осталих сонди и бунара количина јода је испод 1 *mg/l*.



Таблица III

1		2			
<i>gr/l</i>		<i>gr/l</i>		<i>gr/l</i>	
<i>Na</i>	2,231	2,08	<i>PO<sup>4</sup>H</i>	0,03219	—
<i>K</i>	0,402	0,221	<i>SiO<sup>2</sup></i>	0,0402	0,044
<i>Li</i>	—	трагови	<i>Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup></i>	0,00142	0,0085
<i>NH<sup>4</sup></i>	0,0175	0,0219	<i>Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup></i>	0,00179	0,0025
<i>Ca</i>	0,1961	0,1822	<i>t<sup>o</sup></i>	19,2°C	18,75°C
<i>Mg</i>	0,0934	0,0983	Специфич. тежина	1,0062	—
<i>Sr</i>	0,000381	—	Укупна минерализација	7,687	—
<i>Ba</i>	0,00206	—	Прерачувано у карбонате	7,4	—
<i>Cl</i>	4,1179	4,1889	Суви остатак	—	6,94
<i>I</i>	0,0007	0,00085	Слободно <i>CO<sup>2</sup></i>	—	0,02
<i>SO<sup>4</sup></i>	0,00212	нез. трагови			
<i>CO<sup>3</sup>H</i>	0,5479	0,3562			

Таблица IV

Анализа минералне воде из старог бунара

Специфична тежина: 1,0059 (код 0°/0°C)  
Температура: 18,6°C

1 литар воде садржи:

Јона:	грама:	млн-вала:	млн-мола:	Прерачувано у проценте врсте субстанце:
<b>Катјона:</b>				
Натријума ( <i>Na<sup>+</sup></i> ) . . . . .	1,9760	85,9245	85,9245	<i>Na</i> 32,401
Калијума ( <i>K<sup>+</sup></i> ) . . . . .	0,0233	0,5957	0,5957	<i>K</i> . . 0,382
Амонијума ( <i>NH<sup>4+</sup></i> ) . . . . .	0,0360	2,0000	2,0000	<i>NH<sup>4+</sup></i> . 0,590
Калцијума ( <i>Ca<sup>++</sup></i> ) . . . . .	0,1949	9,7279	4,8639	<i>Ca</i> . . 3,195
Магнезијума ( <i>Mg<sup>++</sup></i> ) . . . . .	0,0908	7,4671	3,7335	<i>Mg</i> . . 1,488
Стронцијума ( <i>Sr<sup>++</sup></i> ) . . . . .	0,00034	0,00696	0,00348	<i>Sr</i> . . 0,0055
Баријум* ( <i>Ba<sup>++</sup></i> ) . . . . .	0,00230	0,00334	0,00167	<i>Ba</i> . . 0,0368
Манган* ( <i>Mn<sup>++</sup></i> ) . . . . .	0,00004	0,00144	0,00072	<i>Mn</i> . . 0,00065
		105,72694		<i>Cl</i> . . 58,620
<b>Анијона:</b>				
Хлора ( <i>Cl<sup>-</sup></i> ) . . . . .	3,5750	100,8200	100,8200	<i>I</i> . . 0,014
Јода ( <i>I<sup>-</sup></i> ) . . . . .	0,00085	0,0066	0,0066	<i>SO<sup>4-</sup></i> . 0,0368
Сулфата ( <i>SO<sup>4--</sup></i> ) . . . . .	0,0023	0,0478	0,0239	<i>CO<sup>3-</sup></i> . 2,356
Хидрокарбоната ( <i>CO<sup>3-</sup>H<sup>-</sup></i> ) . . . . .	0,2921	4,7900	4,7900	<i>PO<sup>4-</sup></i> . 0,049
Хидрофосфата ( <i>PO<sup>4-</sup>H<sup>-</sup></i> ) . . . . .	0,00304	0,0626	0,0313	<i>SiO<sup>2-</sup></i> . 0,773
		105,7270		<i>Fe<sup>2</sup>O<sup>3-</sup></i> . 0,026
<b>Колоидно растворених оксида:</b>				
Силицијум диоксида ( <i>SiO<sup>2-</sup></i> ) . . . . .	0,0472			<i>Al<sup>2</sup>O<sup>3-</sup></i> . 0,0196
Гвожђе оксида ( <i>Fe<sup>2</sup>O<sup>3-</sup></i> ) . . . . .	0,0016			100
Алуминијум оксида ( <i>Al<sup>2</sup>O<sup>3-</sup></i> ) . . . . .	0,0012			
Укупно	6,24697			Салинитет 6,0985 <i>gr/l</i>
Хидрокарбонати прерачуванати у карбонате . . . . .	6,0985			
Суви остатак на 180° . . . . .	6,1220			

Вода је мутна, слабо жута, без мириса, јако сланог укуса, реакције алкалне (лакмус). Према свом хемиском саставу ова вода долази у ред сланих (муријатичних) вода. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав *Нашријумхлорид*. Укупна концентрација  $N/1000 = 211,4$ ,  $Na$  85,92,  $Ca$  9,72,  $Mg$  7,46,  $Cl$  100,82.

Таблица V

Анализа минералне воде из сонде V

		Специфична тежина: 1.006 (код 0°/0°С)		
		Температура: 18.4°С		
1 литар воде садржи:				
Јона:	грама:	мили-вала:	мили-мола:	Прерачунато у проценте чврсте субстанце:
<b>Катјона:</b>				
Натријума ( $Na^+$ )	2,2306	96,9952	96,9952	
Калијума ( $K^+$ )	0,0240	0,6137	0,6137	
Амонијума ( $NH_4^+$ )	0,0340	1,8941	1,8941	$Na$ . . . 32,55
Калцијума ( $Ca^{++}$ )	0,2160	10,7811	5,3905	$K$ . . . 0,35
Магнезијума ( $Mg^{++}$ )	0,0998	8,2072	4,1036	$NH_4^+$ . . . 0,496
Стронцијума ( $St^{++}$ )	0,00034	0,00775	0,00387	$Ca$ . . . 3,152
Баријума ( $Ba^{++}$ )	0,00231	0,03363	0,0168	$Mg$ . . . 1,456
Манган ( $Mn^{++}$ )	0,00004	0,00145	0,00072	$Sr$ . . . 0,0049
		<u>118,53413</u>		$Ba$ . . . 0,0337
<b>Анијона:</b>				
Хлора ( $Cl^-$ )	4,0670	114,6894	114,6894	$Mn$ . . . 0,0005
Јода ( $I^-$ )	0,00285	0,0224	0,0224	$Cl$ . . . 59,35
Сулеата ( $SO_4^{--}$ )	0,0009	0,0187	0,0093	$J$ . . . 0,0415
Хидрокарбоната ( $CO_3H^-$ )	0,2501	4,1000	4,1000	$SO_4^{--}$ . . . 0,0131
Хидрофостата ( $PO_4H^-$ )	0,00197	0,04103	0,0205	$CO_3^{--}$ . . . 1,795
		<u>118,87153</u>		$PO_4H^-$ . . . 0,0787
<b>Колоидно растворених оксида:</b>				
Силицијум диоксида ( $SiO_2$ )	0,0470			$SiO_2$ . . . 0,686
Гвозђа оксида ( $Fe_2O_3$ )	0,0018			$Fe_2O_3$ . . . 0,0262
Алуминијум оксида ( $Al_2O_3$ )	0,0011			$Al_2O_3$ . . . 0,016
	<u>Укупно</u>	<u>6,9798</u>		<u>100</u>
Хидрокарбонати прерачунати у карбонате . . . . . 6,8527				Салвинитет
Суви остатак на 180° . . . . . 6,8288				6,8527 gr/l

Вода је бистра, слабо жуте боје, без мириса, укуса сланог, реакције алкалне (лакмус).

Према хемиском саставу ова вода долази у ред сланих вода. Како садржи 0,02285 g јода сматра се као јодна. Према интернационалној класификацији воду карактерише *Нашријумхлорид*. Укупна концентрација  $N/1000 = 237,4$ ,  $Na$  96,99,  $Ca$  10,78,  $Mg$  8,2,  $Cl$  114,7.

## 5) Младеновачка бања — „Selters“

Младеновачка бања налази се у непосредној близини Младеновца, на малој узвишици изнад вароши. Бања има само мало купатило са кадама, зграду за смештај бањских посетилаца, ресторан и наливаоницу. Младеновачка вода се углавном извози за пиће.

Вода избија из артерског бунара, са дубине од 269 *m*, који је ископан 1898 године кад је тражена пијаћа вода. Вода из бунара разводи се цевима у купатило где се загрева за купање, у наливаоницу и до чесме за пиће у парку. Бунар је и данас остао у првобитном стању, вршене су само измене система спровођења воде до наливаонице и чесме у парку.

Прву анализу ове воде дао је *М. Т. Лeko*<sup>1)</sup> 1899 год. (таблица VI 1). Идуће године *А. Зета*<sup>1)</sup> дао је једну потпунију анализу (таблица VI 2). Год. 1952 ми смо извршили детаљну анализу. Упоредивши резултате анализе из 1900 године и наше (таблица VII) види се да је у међувремену настало знатно опадање укупне минерализације и слободне угљене киселине. И поред тога, младеновачка вода је задржала своју вредност којој доприноси и присуство олигодинамичних елемената.

Таблица VI

	1	2
<i>Na</i> . . . . .	2,1693 <i>gr/l</i>	2,4280 <i>gr/l</i>
<i>K</i> . . . . .	0,388	0,0512
<i>Li</i> . . . . .	има	0,00084
<i>NH<sup>4</sup></i> . . . . .	0,0067	
<i>Ca</i> . . . . .	0,0828	0,0762
<i>Mg</i> . . . . .	0,0307	0,0205
<i>Ba</i> . . . . .		0,00348
<i>Sr</i> . . . . .		0,000103
<i>Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup></i> . . . . .	0,0100	0,00252
<i>Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup></i> . . . . .	трагова	0,00014
<i>SiO<sup>2</sup></i> . . . . .	0,0195	0,02046
<i>CO<sup>3</sup>H</i> . . . . .		3,640
<i>Cl</i> . . . . .	1,8800	1,8599
<i>Br</i> . . . . .		0,0031
<i>J</i> . . . . .	0,00054	0,00053
<i>PO<sup>4</sup>H</i> . . . . .		0,00075
<i>SO<sup>4</sup></i> . . . . .	трагова	0,0222
<i>NO<sup>3</sup></i> . . . . .		0,000138
Суви остатак на 180° . . . . .	6,413	—
Суви остатак по жарезу 6,2620		—
Укупно чврстих минералних састојака		8,12408
Прерачунати бикарбонати на карбонате		6,2741
Слободна <i>CO<sup>2</sup></i> . . . . .	0,7500	1,0946
Целокупна <i>CO<sup>2</sup></i> . . . . .	3,8870	

Таблица VII

Анализа термалног извора у Младеновцу  
Температура: 31°C

1 литар воде садржи:

Јона	грама	мм.ли- мола	млн- вада	Пр рачунао у проценте чв. сте супстанце
<b>Катјона:</b>				
Натријума ( $Na^+$ )	2,0621	89,6682	89,6682	
Калијума ( $K^+$ )	0,0327	0,8362	0,8362	
Литијума ( $Li^+$ )	0,00203	0,2925	0,2925	
Калцијума ( $Ca^{++}$ )	0,0634	1,5822	3,1644	$Na$ . . . 38,92
Магнезијума ( $Mg^{++}$ )	0,0158	0,6496	1,2993	$K$ . . . 0,617
Стронцијума ( $Sr^{++}$ )	0,00072	0,00821	0,01642	$Li$ . . . 0,0383
Варијума ( $Ba^{++}$ )	0,0024	0,01747	0,03494	$Ca$ . . . 1,1966
Мангана ( $Mn^{++}$ )	0,000038	0,00069	0,00138	$Mg$ . . . 0,298
Никла ( $Ni^{++}$ )	0,000002	0,000034	0,00007	$Sr$ . . . 0,0135
Кобалта ( $Co^{++}$ )	0,0000006	0,00001	0,00002	$Ba$ . . . 0,0452
Цинка ( $Zn^{++}$ )	0,000072	0,0011	0,0022	$Mn$ . . . 0,0007
Олово ( $Pb^{++}$ )	0,000073	0,00035	0,0007	$Ni$ . . . 0,0004
Вакра ( $Cu^{++}$ )	0,000023	0,00036	0,00072	$Co$ . . . 0,00001
Калаја ( $Sn^{++}$ )	0,000015	0,00012	0,00025	$Zn$ . . . 0,0013
			95,3173	$Pb$ . . . 0,0014
				$Cu$ . . . 0,0004
				$Sn$ . . . 0,0003
<b>Анијона:</b>				
Хлора ( $Cl^-$ )	1,4628	41,2556	41,2556	$Cl$ . . . 27,608
Брома ( $Br^-$ )	0,00385	0,0481	0,0481	$Br$ . . . 0,073
Јода ( $J^-$ )	0,0005	0,00417	0,00417	$J$ . . . 0,009
Хидрокарбоната ( $CO_3^{H^-}$ )	3,3001	54,1000	54,1000	$CO_3$ . . . 30,632
Хидрофосфата ( $PO_4^{H^-}$ )	0,00005	0,00057	0,00114	$PO_4^H$ . . . 0,0009
			95,4090	$SiO_2$ . . . 0,4114
				$Ti$ . . . 0,0017
				$Al_2O_3$ . . . 0,0215
				$Fe_2O_3$ . . . 0,026
Колоидално растворених оксида:				
Силицијум диоксида ( $SiO_2$ )	0,0218			100
Титановог оксида ( $TiO_2$ )	0,000097			
Алуминијум оксида ( $Al_2O_3$ )	0,00114			
Гвозђа оксида ( $Fe_2O_3$ )	0,0014			
Укупно	6,9754			
<b>Хидрокарбонати прерачунати</b>				
у карбонате	5,2983			Салинитет
Суви остатак на 180°	5,3444			5,2983 gr/l
Слободне угљене				
киселине $CO_2$	0,854			

Углед за анализу узет је 13 маја 1952 године. Вода је бистра, без мириса, сланог укуса. Реакција на лакмус алкална.

По свом хемиском саставу вода долази у ред алкално муријагичних киселих хипотерма.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *Натријумбикарбонат* и *хлорид*.

Укупна концентрација  $N/1000 = 190,7$ ,  $Na$  89,66,  $CO_3^H$  54,1,  $Cl$  41,25.

## И в о д

Анализиране су термалне воде Прибојске бање: Старе бање (таблица I) и Нове бање (таблица II). Воде ова два извора у погледу минерализације су исте. Карактерише их састав *Калцијум хидрокарбонат* и долазе у ред хомеотерма. Укупна концентрација  $N/1000 = 10.02$   $Ca$  3.24  $Mg$  1.75  $CO^2H$  4.73.

Према д-р *Д. Јовановићу* радиоактивност воде Старе бање је  $1.2 \times 10^{-9}$  Кири, а нове  $1.57 \times 10^{-9}$  Кири, чиме се ова последња убраја у радиоактивне воде.

Минерална-слана вода у бањи Сланачи у Сланкамену коју су анализирали 1899 год, *Бошњакковић* (таблица III 1), 1906 *М. Т. Леко* (таблица II 2) и ми 1952 (таблица IV) показује стално опадаће минерализације и капацитета. У циљу добијања воде, која би задовољила како у квалитативном тако и у квантитативном погледу, предузети су сондажни радови. Сондом V (таблица V) постигнут је циљ; на дубини од 13 m добивена је вода укупне минерализације  $N/1000 = 237.4$   $Na$  96.99  $Ca$  10.7  $Mg$  8.2  $Cl$  114.7. Ова вода, коју карактерише *Натријум хлорид*, одликује се знатном количинсм јода (2.8  $mg/l$ ) што јој даје карактер и јодне воде.

Минерална вода Младеновачке бање долази у ред алкално муријатично киселих вода. Према интернационалној класификацији воду карактерише састав *Натријум хидрокарбонат* и *хлорид*. Укупна концентрација  $N/1000 = 190.7$   $Na$  89.66  $CO^2H$  54.1  $Cl$  41.25. У води су одређени: натријум, калијум, калцијум, магнезијум, стронцијум, баријум, манган, никал, кобалт, цинк, олово, бакар, калај, хлориди, бромиди, јодиди, хидрокарбонати, хидрофосфати, силицијум диоксид и оксиди титана, гвожђа и алуминијума.

Хемиски институт  
Српске Академије Наука,  
Београд

Примљено 15 марта 1953

## R E S U M É

## Les eaux minérales de Serbie II

Les eaux de Pribojska bagna, de Slankamen et de Mladenovac

par  
Jelena Djorić

On a analysé les eaux thermales de Pribojska bagna de Priboj: Stara bagna (tableau I) et Nova bagna (tableau II). Les eaux de ceux deux sources, oligométallites, sont identiques au point de vue de la minéralisation. Elles sont caractérisées par l'*hydrocarbonate de calcium*. Concentration totale  $N/1000 = 10.02$   $Ca$  3,24  $Mg$  1.75  $CO^2H$  4.73.

D'après Dr. *D. Jovanovitch* la radioactivité de l'eau de Stara bagna est  $1.2 \times 10^{-9}$  Curie et celle de Nova bagna  $1.57 \times 10^{-9}$  Curie, ce que les fait ranger parmi les eaux radioactives.

L'eau minérale salée de bagna Slanača à Slankamen d'après les analyses faites en 1899 (*Bosnakovitch*, tableau III/1) en 1906 (*M. T. Leeco*, tableau III/2) et en 1952 par nous (tableau IV) présente un abaissement constant de la minéralisation et de débit, sans changement de température. Afin de remédier à ces inconvénient on a entrepris les sondages. La sonde V, à la profondeur de 13 m a fournit l'eau (tableau V) qui satisfaisait les exigences. C'est une eau *chlorurée sodique* ayant la concentration totale  $N/1000 = 237.4$  Na 96.99 Ca 10,7 Mg 8.2 Cl 114.7. Cette eau est remarquable par la présence de quantité notable (2,8 mgr/l) d'iode, ce que la fait ranger parmi les eaux iodurées.

L'eau minérale de bain Mladenovac (tableau VII) est une eau *chlorobicarbonatée sodique* dont la minéralisation totale atteint 5.2 g. Concentration totale  $N/1000 = 190,7$  Na 89.66  $CO^3H$  54.1 Cl 41.25. On a déterminé les éléments suivants: sodium, potassium, lithium, strontium, barium, manganèse, nikel cobalte, zinc, étain, plomb, cuivre, chlorures bromures iodures, hydrocarbonates, hydrophosphates, silice, oxydes de tiiane, d'aluminium et de fer.

Institut de Chimie de  
l'Académie de science à  
Belgrad

Reçu le 15 mars 1953

#### Литература

- 1) *M. T. Leко, Шчербаков и X. Јоксимовић*
- 2) Д-р *Лаза Ненадовић*: „Бање, морска и климатска места у Југославији“, Београд 1936.
- 3) Гласник хрватског наравословног друштва 1901.



*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. 18**  
**N<sup>o</sup> 1**

	<b>Page</b>
<i>Gjorgje Stefanović</i> and <i>Jelena Bojanović</i> : Reaction of Bisamides I. Synthesis of the Derivates of the $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -amino acids . . . . .	81
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Jelena Bojanović</i> and <i>Ksenija Sirotanović</i> : Reactions of Bisamides II. Synthesis of Derivates $\alpha$ -nitro- $\beta$ -amino Hydrocarbons . . . . .	91
<i>Gjorgje Stefanović</i> and <i>Milutin Stefanović</i> : Reactions of Bisamides III. Synthesis of $\alpha$ -Carbethoxy- $\beta$ -Acetylamino- $\beta$ -Arylethyl Metyl Ketones. . . . .	97
<i>Gjorgje Stefanović</i> and <i>Zorica Nikić</i> : Reactions of Bisamides IV. Synthesis of Derivates $\alpha$ -cyano- $\beta$ -arylacrylic Acids . . . . .	101
<i>V. M. Mićović (Mitchovič)</i> and <i>M. Lj. Mihailović</i> : Preparation of Pyridylaldehydes by the Oxidation of the corresponding Alcohols with lead tetra-acetate . . . . .	108
<i>Gjorgje Stefanović</i> and <i>Milutin Stefanović</i> : Gasparini's Method for the Determination of Sulphur in Organic Substances by Elektro-oxidation . . . . .	115
<i>Jelena Djorić</i> : Les eaux minérales de Serbie II . . . . .	121

**Comité de Redaction :**

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



Годишња претплата на Гласник хемиског друштва (за једну књигу, шест свезака) износи 600 динара. Цена једној свесци је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### 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, 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.

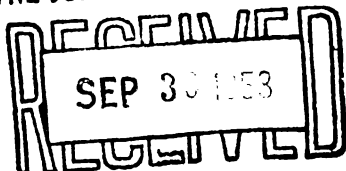
Сваки аутор добија бесплатно 25 *посебних отисака* свога чланка. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури.

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**

**THE JOHN CRERAR LIBRARY**



**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**

**1953**

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

## С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>Душан Мушицки и Нада Голубовић</i> : Испитивање тернерних смеша: тринитротолуол-вода-сумпорна киселина и тринитротолуол-вода-азотна киселина . . . . .	181
<i>Јожа Коларић</i> : Рекулпација бакра из разблажених раствора помоћу катјонског измењивача добијеног из сулфитне луживе . . . . .	151
<i>С. К. Шушић</i> : О квантитативном одређивању фосфорне киселине манганом и цинком. — Саопштење IV . . . . .	163
<i>Александар Мошић</i> : Комплексометриско одређивање калцијума у сланој води . . . . .	175
<i>Александар Хоровиц</i> : Прилог познавању етара целулозе. II. Појава тиксотропије код карбоксиметилцелулозе. Њена зависност од степена супституције и степена полимеризације. — Претходно саопштење . . . . .	185
<i>Д-р Срећен Шљивић и Борђе Басаџић</i> : О флуоресценцији бакрајодида . . . . .	185
<i>Библиографија</i> : Recueil de Travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière. Vol. 2. Belgrade, Janvier 1953.	199
<i>Из Српског хемиског друштва</i> : Нови чланови Српског хемиског друштва . . . . .	201

### Редакциони одбор:

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

## Испитивање тернерних смеша: тринитротолуол-вода-сумпорна киселина и тринитротолуол-вода-азотна киселина

од

Душана Мушицког и Наде Голубовић

Сирови тринитротолуол садржи читав низ различитих једињења од којих су многа штетна, обзиром на намену овога продукта. Постоје различити поступци пречишћавања сировога тринитротолуола. Између осталих, предложено је и пречишћавање сировога тринитротолуола кристализацијом из азотне или сумпорне киселине. Да би се овакав поступак рационално водио потребно је познавати промену растворљивости тринитротолуола у зависности од температуре и концентрације киселине. Обзиром да температура очвршћавања (солидификације) тринитротолуола лежи у технички интересантној области, потребно је одредити како растворљивост чврстог, тако и течног тринитротолуола. У овом другом случају проблем се своди на одређивање међусобне растворљивости две, односно три течности које је вршено визуелном методом (1).

### а) Систем $TNT-H_2O-H_2SO_4$

Систем  $TNT-H_2O-H_2SO_4$  састоји се из три компоненте од којих се  $H_2O-H_2SO_4$  неограничено растварају, пар  $TNT-H_2O$  практично уопште не раствара, док се пар  $TNT-H_2SO_4$  ограничено раствара. Од ова три пара двокомпонентних система, који сачињавају један трокомпонентни систем, за нас је интересантан систем  $TNT-H_2SO_4$ , па ћемо прво њега проучити, а потом приказати утицај додатка воде овом систему.

Дијаграм стања система  $TNT-H_2SO_4$  приказује сл. 1. Он је одређен аналитичким путем, тј. на одређеним температурама засићена је 100%-тна сумпорна киселина тринитротолуолом, извесна количина засићеног раствора разблажена је водом, филтрирањем одвојен  $TNT$  који се издвојио из раствора услед разређења водом, а потом је  $TNT$  осушен и одвагнут. Приложена таблица 1 даје нам експерименталне податке на основу којих је израђен дијаграм сл. 1.

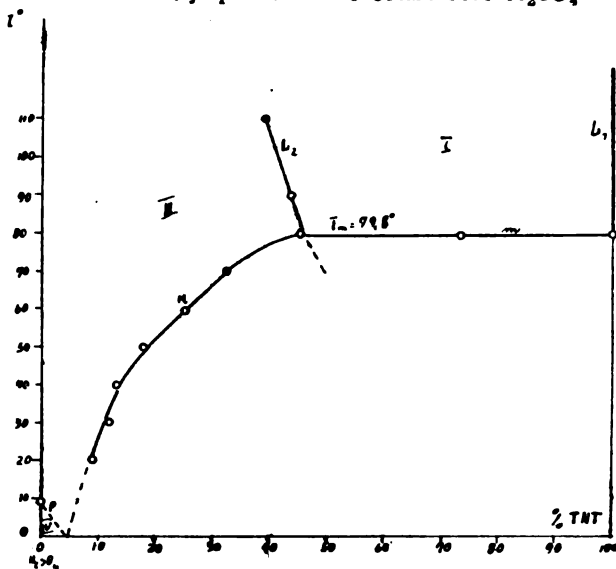
Сл 1. — Дијаграм стања система  $TNT-H_2SO_4$ 

Таблица 1

Растворљивост  $TNT$  у сумпорној киселиниа) у 100 g раствора растворено  $TNT$  у gб) на 100 g киселине растворено  $TNT$  у g

$t$	$H_2SO_4$ 100%		$t$	$H_2SO_4$ 98,4%	
	a	b		a	b
20°	9,0	9,89	20°	7,12	7,66
30°	11,88	13,48	30°	8,93	9,3
40°	13,08	15,04	40°	11,97	13,59
50°	17,9	21,8	50°	13,56	15,68
60°	25,4	34,1	60°	15,9	19,0
70°	32,4	47,9	80°	28,2	39,3
80°	46,5	86,8	90°	26,4	36,0
90°	43,7	77,4	100°	24,7	32,7
110°	39,5	65,3	105°	23,2	30,3

Посматрањем дијаграма стања видимо следеће:

С повишењем температуре расте растворљивост чврстог  $TNT$  у монохидрату, почев од температуре еутектикума до монотектичке температуре (79,8°). Еутектичка температура није одређена. Дијаграм стања одређен је само у за нас интересантној области, у области концентрације  $TNT$  од 9,0% до 100%. Почев од монотектичке температуре растворљивост  $TNT$  опада са повишењем температуре, тј. течан  $TNT$  се раствара у монохидрату утолико мање уколико је температура виша. Растворљивост монохидрата у  $TNT$  је минимална, тако да се на дијаграму стања линија која омеђава поље I са десне стране практички поклапа са ординатом за концентрацију 100%  $TNT$ . Растворљивост монохидрата у  $TNT$  била је одређена визуелним путем тј. на одређеној

температури течном  $TNT$  уз мешање додаван је из бирете монохидрат, све док није наступило замућење — знак да је  $TNT$  засићен са монохидратом. Утврђено је да на  $80^\circ$   $TNT$  раствара свега  $0,1\%$   $H_2SO_4$ .

Читаво подручје дијаграма стања може да се раздели на четири поља.

Поље I. Поље емулзије. Ово је поље делимичног растварања две течности: течног  $TNT$  и монохидрата, а омеђено је линијама  $L_2$ ,  $m$  и  $L_1$ . Поље је према горе отворено услед тога што се са повишењем температуре смањује опсег растворљивости  $TNT$  у монохидрату. Линија  $L_2$  репродукује нам промену растворљивости течног  $TNT$  у монохидрату у зависности од промене температуре; линија  $L_1$  репродукује растворљивост монохидрата у течном  $TNT$ , која је незнатна (око  $0,1\%$ ). Линија  $m$  дели поље I, поље у коме су у равнотежи две течне фазе, од поља III — поља у коме је у равнотежи течна фаза са чврстом фазом, чврстим  $TNT$ . Поље I продужава се и испод линије  $m$ , али је систем на овоме подручју метастабилан. То је уствари потхлађена област, у којој је довољно у систем унети само клицу чврсте фазе, кристалног  $TNT$ , па да одмах наступи кристалисање чврстог  $TNT$ . При томе нестaje течност чији нам састав репродукује крива  $L_1$ . Услед издвојене топлоте кристалисања температура се диже до  $T_m - 79,8^\circ$  и даље промене у систему врше се дуж кривих  $m$  и  $g$ .

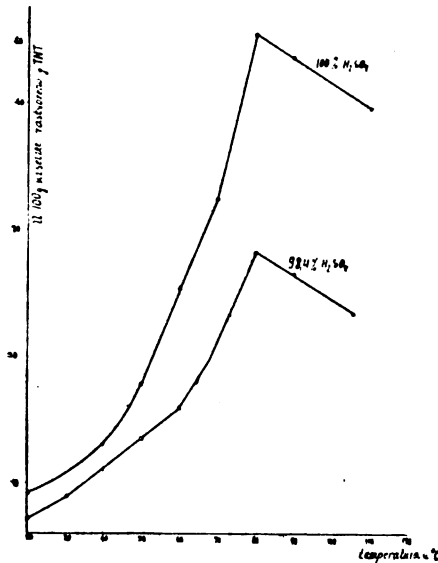
У пољу I систем се састоји од две течне фазе и од две компоненте па је, дакле, моноваријантан. Промена температуре неће довести нити до стварања, нити до нестајања неке фазе. Снижавањем температуре састав фазе се мења дуж кривих  $L_1$  и  $L_2$  све до температуре  $T_m - 79,8^\circ$ . На овој, монотектичкој температури, јавља се нова фаза, чврсти  $TNT$ . Систем се сада састоји од три фазе, једне чврсте и две течне, и две компоненте, па је због тога сада нонваријантан, тј. промена равнотеже у систему  $L_1 = L_2 + TNT$  може да се врши само на истој одређеној температури  $T_m$ . Одвођење топлоте из система не доводи до промене температуре у систему, него до нестајања течности  $L_1$  уместо које се појављује одговарајућа количина чврстог  $TNT$  и нешто течности  $L_2$ .

Поље II. Ово је поље хомогенога раствора. Оно је омеђено кривама  $p$ ,  $g$  и  $L_2$ . Крива која разграничава поље II од поља III репродукује растворљивост чврстог  $TNT$  у монохидрату, у зависности од температуре, а линија која разграничава поље II од поља IV репродукује снижење температуре мржњења монохидрата у зависности од повећања концентрације раствореног  $TNT$ . Ова крива није одређена.

Поље III. У овоме пољу налази се у равнотежи течна фаза чији се састав у зависности од промене температуре мења дуж криве  $g$ , са чврстом фазом, чврстим  $TNT$ . Ово је поље у коме се врши кристализација, испадање кристала  $TNT$  из хомогенога раствора.

Поље IV. У овоме пољу се налази у равнотежи чврста фаза, чврсти монохидрат, са течном фазом — хомогеним раствором *TNT* у монохидрату. Ово поље није ни од каквог техничког значења па нисмо експериментално одредили његове границе.

Како се *TNT* у монохидрату само ограничено раствара, док се у води уопште не раствара, разумљиво је да већ мало разређење сумпорне киселине водом, доводи до знатног смањења растворљивости *TNT*. Таблица 1 даје нам експериментално одређене вредности за растворљивост *TNT* на различитим температурама у 100%-тној сумпорној киселини и 98,4%-тној сумпорној киселини. Из таблице 1, као и из дијаграма сл. 2 видимо да је разлика у растворљивости утолико већа уколико је температура виша.



Сл. 2. — Растворљивост *TNT* у 100%-ној и 98,4%-ној сумпорној киселини

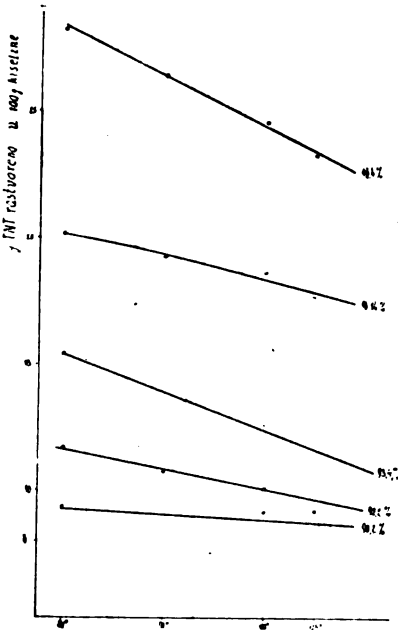
На 80° опадање концентрације сумпорне киселине од 100% на 98,4% доводи до смањења растворљивости *TNT* од 86,8 g на 100 g киселине, на 39,3 g на 100 g киселине. Повишење температуре (преко 80°) доводи до опадања растворљивости течног *TNT* и при нижим концентрацијама сумпорне киселине како видимо из таблице 2 и из дијаграма сл. 2, 3 и 4.

Таблица 2

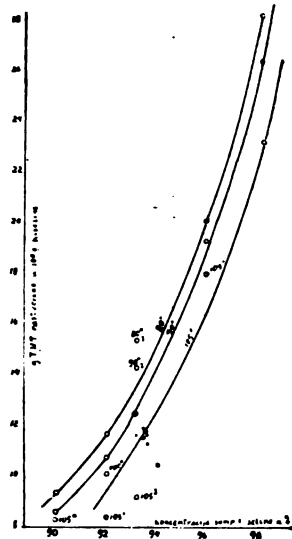
Растворљивост *TNT* у сумпорној киселини  
У 100 g сумпорне киселине растворено *TNT*  
концентрација сумпорне киселине

<i>t</i>	90,2%	92,2%	93,4%	96,1%	98,4%
80°	9,4	11,7	15,4	20,1	28,2
90°	8,6	10,8	14,3	19,3	26,4
100°	9,2	10,1	12,6	19,0	24,7
105°	8,3	8,4	9,2	18,0	23,2

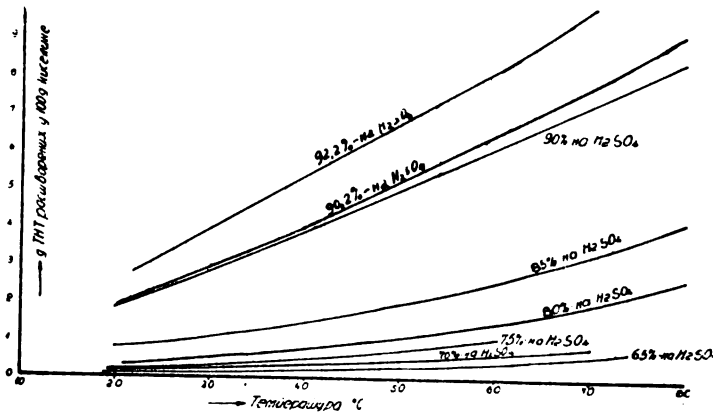
Дијаграми сл. 5 и 6 показују зависност растворљивости *TNT* од промене температуре и концентрације сумпорне киселине.



Сл. 3. — Зависност растворљивости течног *TNT*-а од промене температуре при разним концентрацијама сумпорне киселине



Сл. 4. — Изотерме растворљивости *TNT* у сумпорној киселини у зависности од концентрације сумпорне киселине



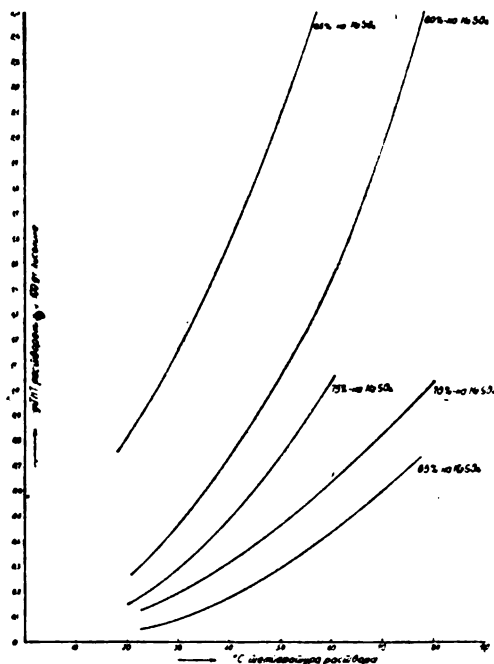
Сл. 5\*) — Зависност растворљивости *TNT* од температуре и концентрације сумпорне киселине (рађено са сировим *TNT* тачке очвршћавања 78,2°)

\*) Дијаграме 5 и 6 дао нам је инж. *Павле Павлов*, на чему му се и овим путем захваљујемо.



б) Систем  $TNT-H_2O-HNO_3$ .

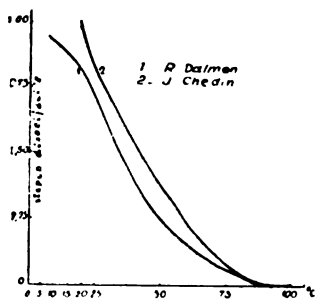
Док се  $TNT$  у монохидрату (100%-тна сумпорна киселина) раствара ограничено, у конц. азотној киселини раствара се неограничено. Конц. азотна киселина је хомеополарно једињење  $HO-NO_2$ . Заједничке  $NO_2$  групе у тринитротолуолу



Сл. 6. — Зависност растворљивости  $TNT$  од температуре и концентрације сумпорне киселине (рађено са сировим  $TNT$  тачке очвршћавања  $78,2^{\circ}$ )

и конц. азотној киселини условљавају њихово неограничено мешање. Разблажујући азотну киселину водом губи се карактер

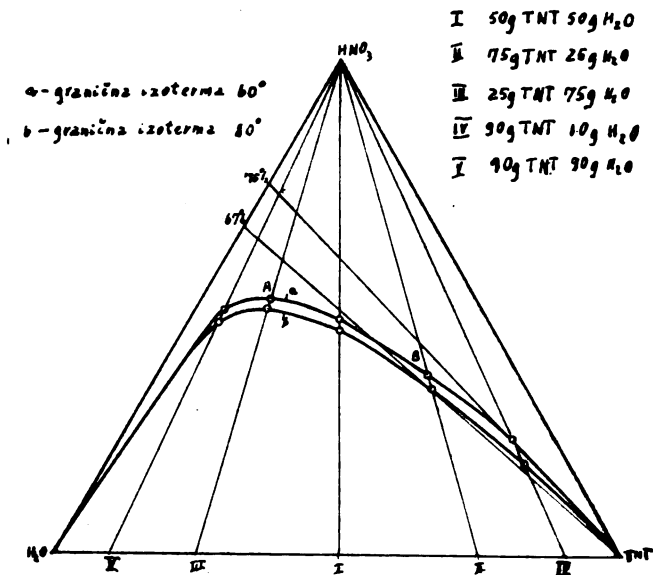
хомеополарног једињења, расте степен дисоцијације киселине, што, поред повећања концентрације воде, доводи до тога да се почев од 75%-тне азотне киселине па на ниже течан  $TNT$  и азотна киселина растварају само ограничено. Уколико је концентрација азотне киселине мања, утолико је мања растворљивост  $TNT$  у азотној киселини и азотне киселине у  $TNT$ -у. Повећање степена дисоцијације азотне киселине, односно опадање концентрације  $HO-NO_2$ , услед



Сл. 7. — Зависност степена дисоцијације азотне киселине од њене концентracије (према *J. Chedin*, *Chimie et. In.* Vol. 61)

повећања концентрације воде, графички је претстављено на сл. 7. На апсциси је нанесена концентрација  $HNO_3$ , а на ординати степен дисоцијације (2).

Сл. 8 претставља нам систем  $H_2O-TNT-HNO_3$ . Крива  $H_2O-A-TNT$  разграничује област ограниченог мешања у систему  $TNT-H_2O-HNO_3$  од области неограниченог мешања. Горња крива претставља границу између ове две области која одговара температури од  $60^\circ$ , а доња одговара температури од  $80^\circ$ . За разлику од сумпорне киселине, са пови-



Сл. 8. — Границе између области ограниченог и неограниченог мешања за  $60^\circ$  и  $80^\circ$  у систему  $H_2O-TNT-HNO_3$

шењем температуре повећава се растворљивост течног  $TNT$  у азотној киселини и услед тога је изотерма за  $80^\circ$  испод изотерме за  $60^\circ$ . Све фигуративне тачке које леже испод доње криве претстављају нам систем који се на температурама између монотектичке температуре и  $80^\circ$  састоје од две течне фазе тј. претставља емулзије, док област између обе криве одговара системима који су на  $80^\circ$  долуше у стању хомогеног раствора, али при хлађењу пре него што почне кристализација раствор се распадне на две течне фазе, од којих онда једна нестаје на монотектичкој температури.

Границе области емулзије одређене су експериментално на следећи начин (2).

У тиквицу од 500 ml на којој је био намештен повратни хладњак, измерена је одређена количина  $TNT$  и воде, а затим је све темперирано на  $90^\circ$  уз стално мешање. Образованој емулзији додавана је 100%/-тна азотна киселина, док није

наступило разбистрење система. Потом је раствор хлађен све док се није замутио, а затим је поново грејан, док се није разбистрио. Вишестратним хлађењем и загревањем тачно је одређена температура на којој се раствор распада на две фазе. Потом је охлађено за десетак степени, па је поново одређено колико 100%-тне азотне киселине треба додати да би добили бистар раствор, као и на којој температури хомогени раствор прелази у емулзију.

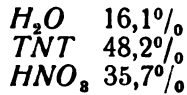
Смеше *TNT*-вода узето је увек по 100 g, у односу који је на дијаграму сл. 8 претстављен фигуративним тачкама I—V (на пр. у случају који је претстављен фигуративном тачком II узето је 75 g *TNT* и 25 g воде). Додавањем  $HNO_3$  100% састав система се мењао дуж праве која спаја дотичну тачку са врхом  $HNO_3$ . Из добијених вредности интерполиране су вредности за 80° и за 60° и на тај начин добијене ове две граничне изотерме које одељују област емулзије од области хомогенога раствора. Такође је у свима случајевима одређена и температура монотектике, као и састав који одговара фигуративној тачки почетка монотектике, тј. тачки у којој се сече линија ликвидуса са линијом монотектике. Ово је гранична тачка на којој још може да дође до стварања емулзије. Ако додамо још нешто азотне киселине, при даљем хлађењу неће испати (барем не у стабилној области) емулзија, него ће се појавити кристали. Добијене вредности сређене су у приложеној табlici 3.

Са  $T_k$  обележили смо критичну температуру, тј. температуру на којој систем прелази из области хомогенога раствора у област емулзије. Из добијених вредности  $T_k$  интерполиране су вредности за 80° и 60°, на основу којих су повучене граничне изотерме на дијаграму сл. 8. Са  $T_{mk}$  обележена је монотектичка температура.

Посматрајући дијаграм сл. 8 запажамо да ако је однос између  $HNO_3$  и воде већи, него што одговара 75%-тној азотној киселини, тј. ако *TNT* растварамо у киселинама овакових концентрација, онда стално остајемо у области неограниченог растварања *TNT*, тј. у азотној киселини концентрације веће од 75% можемо растворити било коју количину тринитротолуола. Права која одговара 67%-тној азотној киселини сече граничну изотерму од 80° у тачки која одговара систему који садржи 58% *TNT*. Киселина ове концентрације засићена је тринитротолуолом када садржи 58% *TNT*, што значи да 100 g ове киселине могу растворити 138 g *TNT* на 80°. Ако концентрацију азотне киселине смањимо то онда растворљивост *TNT* нагло опада. Тако из дијаграма сл. 8 видимо да 50%-тна азотна киселина на 80° раствара свега око 7% *TNT*.

Како се монотектичка температура у појединим случајевима спушта све до 60°, за нас је важнија гранична изотерма 60°, него 80°. Права која одговара концентрацији ки-

селине од 69% сече ову изотерму у тачки *B* чији је састав следећи:



100 делова ове киселине може да раствори дакле 93 дела течн ог *TNT* на 60°.

Таблица 3

Критичке и монотектичке температуре и аналитички састави почетка монотектичке, у дијаграму тернерне смеше  $H_2O-TNT-HNO_3$ , при разним односима  $TNT : H_2O$

Подана $HNO_3$ у		$HNO_3$ у систему у %	$HNO_3$ у односу на воду у %	$T_k^\circ$	$T_{mk}^\circ$	Састав почетка монотектичке	Однос $HNO_3 : H_2O$ на почетку монотектичке у %
ml	g						
<b>Случај I</b>							
$TNT + H_2O = 100 \text{ g}$			$TNT : H_2O = 50 : 50$				
55,0	83,9	45,6	62,7	84°	62°	$H_2O \ 26\%$ $TNT \ 26\%$ $HNO_3 \ 48\%$	64,9%
56,3	85,9	46,2	63,2	79°			
58,9	89,8	47,3	64,2	68,5°			
<b>Случај II</b>							
$TNT + H_2O = 100 \text{ g}$			$TNT : H_2O = 75 : 25$				
34,6	52,8	34,5	67,9	76°	61,5°	$H_2O \ 16,1\%$ $TNT \ 48,2\%$ $HNO_3 \ 35,7\%$	69,0%
35,4	53,9	35,0	68,3	70,5°			
*36,7	56,0	35,9	69,1	59°			
*37,2	56,7	36,2	69,4	54,5°			
<b>Случај III</b>							
$TNT + H_2O = 100 \text{ g}$			$TNT : H_2O = 25 : 75$				
63,1	96,2	49,0	56,2	90,0°	66,5°	$H_2O \ 36,4\%$ $TNT \ 12,1\%$ $HNO_3 \ 51,5\%$	58,6%
65,9	100,5	50,1	57,3	79,6°			
68,5	104,5	51,1	58,2	70,5°			
*71,8	109,5	52,3	59,3	60,5°			
<b>Случај IV</b>							
$TNT + H_2O = 100 \text{ g}$			$TNT : H_2O = 90 : 10$				
16,9	25,7	20,4	72,0	72,0°	60,0°	$H_2O \ 7,9\%$ $TNT \ 71,0\%$ $HNO_3 \ 21,1\%$	72,8%
17,7	27,0	21,3	72,8	60,0°			
<b>Случај V</b>							
$TNT + H_2O = 100 \text{ g}$			$TNT : H_2O = 10 : 90$				
57,9	88,1	46,9	49,5	85°	68,5°	$H_2O \ 46,4\%$ $TNT \ 5,1\%$ $HNO_3 \ 48,5\%$	50,6%
59,3	90,7	47,4	50,0	77°			

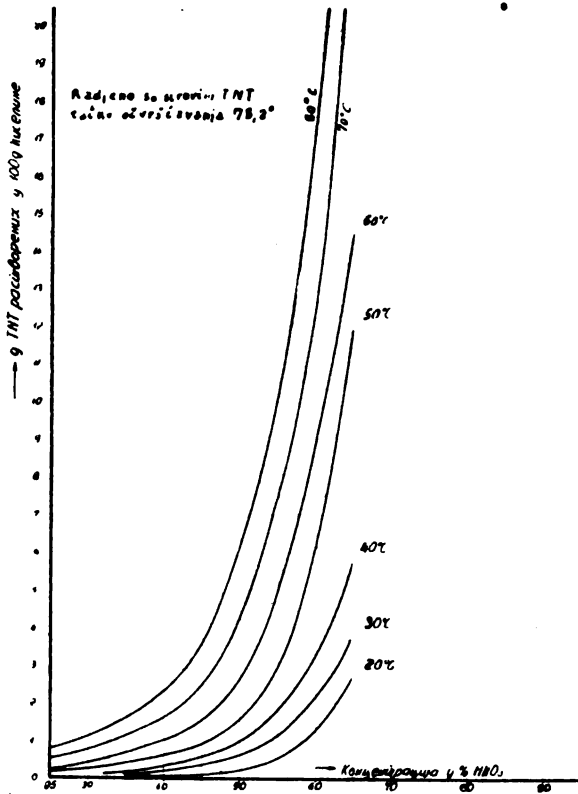
Тачка *B* је заправо већ у метастабилној области, јер (види таблицу 3) монотектичка температура у овом случају износи 61,5°. Ако би при хлађењу систему предњег састава додали кристалић *TNT* када температура истога падне на 61,5°, тј. на температуру почетка равнотежне кристализације, онда би

\* Напомена: Ово одређивање вршено је у метастабилној области.

онемогућили потхлађење раствора и тиме онемогућили стварање емулзије на  $60^{\circ}$ .

Уколико растворимо мање *TNT* у  $69\%$ -тној азотној киселини, утолико смо сигурнији да и при евентуалном јачем потхлађењу систем неће проћи кроз стање емулзије, пре него што наступи издвајање кристала. Ако у предњем случају на 100 тежинских делова киселине растворимо на пр. 90 делова *TNT* и раствору на око  $60^{\circ}$  додамо кристалић *TNT*, можемо бити сасвим сигурни да ће се одмах почети стварати кристали, а да се неће претходно створити емулзија.

$69\%$ -тна азотна киселина омогућава нам, дакле, да у њој растворимо довољну количину *TNT*, а да при хлађењу овога раствора не настане емулзија, него да отпочне кристализација.

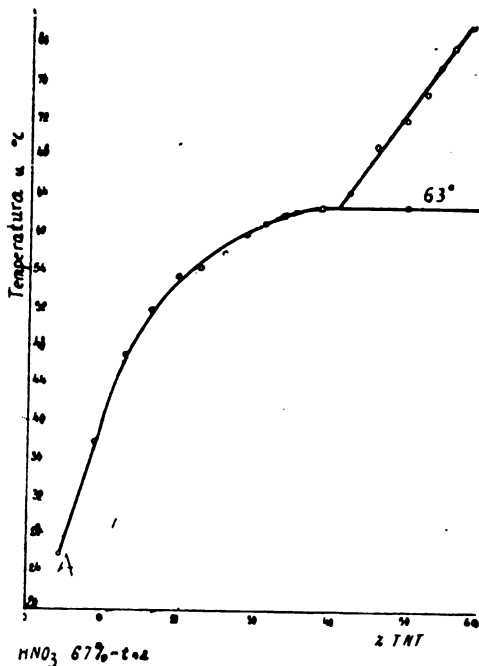


Сл. 9\*) — Изотерме растворљивости *TNT* у зависности од концентрације азотне киселине.

Изотерме растворљивости (дијаграм сл. 9) показују нам да растворљивост нагло расте и на нижим температурама са повишењем концентрације азотне киселине.

\*) Дијаграм сл. 9 дао нам је инж. Павле Павлов, на чему му се и овим путем захваљујемо.

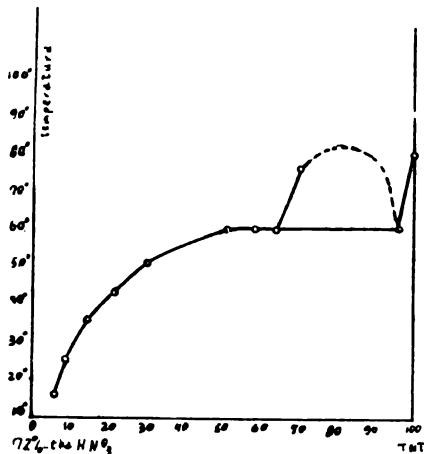
Дијаграм сл. 10 претставља нам дијаграм стања 67%-на азотна киселина-*TNT*, а дијаграм сл. 11 дијаграм стања система 72%-на азотна киселина-*TNT*. Строго узев, овакав начин претстављања дијаграма стања је неправилан, јер ми овде узимамо као да је 72%-на азотна киселина, односно 67%-на азотна киселина, јединствена материја, а не мешавина два једињења, воде и  $HNO_3$ , од којих се свако другачије раствара у *TNT*. Међутим, нама овај дијаграм ипак дозвољава да се добро оријентирамо у понашању овога система. На овим дијаграмима је само несигурна крива која разграничује област емулзије од области хомогенога раствора, јер приликом раздвајања система на две течне фазе мења се концентрација  $HNO_3$  у обе фазе, тако да се концентрација  $HNO_3$  у киселини која је растворена у *TNT*-фази повећава, док се



Сл. 10 — Приближан облик привидног дијаграма стања 67%-на азотна киселина-тринитротолуол.

концентрација  $HNO_3$  у киселој фази смањује. Према томе, из облика крива које репродукују границу области емулзије на нашим дијаграмима можемо одредити количински однос фаза на које се систем распао, као и % *TNT* у свакој фази, али је сасвим неодређен однос између  $HNO_3$  и воде у обе фазе и исти не износи 72 : 100, односно 67 : 100 као што би то било да је азотна киселина назначене концентрације јединствена материја.

Посматрајући ова два дијаграма опажамо да је монотектичка температура много нижа, него у систему  $TNT-H_2SO_4$ . При концентрацијама азотне киселине већим од 50% ова температура се креће између 60° и 68.5° (види сл. 10 и 11 и таблицу 3). Како системи  $TNT$ -азотна киселина нагињу јаком потхлађењу, издвојену течну тринитротолуолну фазу могуће је охладити све до собне температуре, а да не на-



Сл. 11 — Привидан дијаграм стања 72%-на азотна киселина-тринитротолуол

стужи распадање ове фазе, односно кристалисање  $TNT$ . Посматрано је како се ова течна фаза тринитротолуола и данима одржавала на собној температури, тј. у метастабилној области, те се је распала истом након додатка клица чврсте фазе. Област емулзије се са повишењем температуре сужује (док се код сумпорне киселине проширује), тако да изнад извесне критичне температуре постижемо неогранично растварање  $TNT$  и азотне киселине, па макар концентрација азотне киселине била и нижа од 75% (види дијаграме сл. 10 и 11).

Крива  $AB$  на дијаграму сл. 10 репродукује нам растворљивост чврстог  $TNT$  у азотној киселини односне концентрације. Из облика ове криве видимо да повишавајући температуру пораст растворљивости по °C је утолико већи, уколико је температура виша. Услед тога при хлађењу раствора у почетку кристалисања по степену охлађења испада знатно више кристала, него доцније.

Дијаграми стања сл. 10 и 11 одређени су визуелним путем, тј. у одређену количину азотне киселине дане концентрације стављена је одређена количина fino спрашеног  $TNT$ , а затим је, мешајући и полако загревајући одређена температура на којој добијамо хомогени раствор. Затим је раствор поново охлађен, па загреван, да би се проверило

да је температура равнотежне кристализације тачно одређена. Услед испарљивости азотне киселине ово одређивање је у случају 72%-не азотне киселине рађено уз повратни хладњак. Дијаграм стања са 67%-ном азотном киселином рађен је без повратног хладњака, па се подаци из њега, уколико се односе на више температуре, могу сматрати само као приближни.

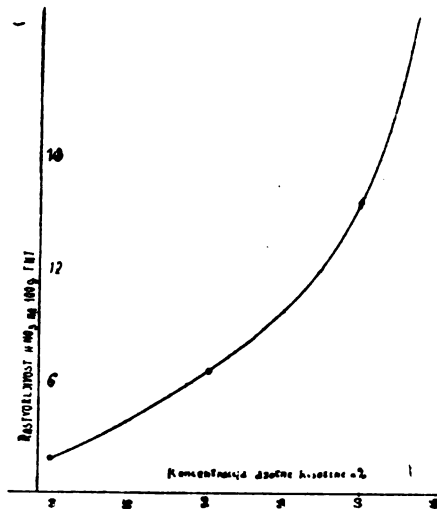
Приложене таблице 4 и 5 дају нам вредности за растворљивост TNT у 67,1% азотне киселине и 72,0% азотне киселине.

Таблица 4

Растворљивост TNT у 67%-ној азотној киселини

$t^{\circ}$	26°	38	47	52	55,5	57	58	60	61,5	62	63	64,5
у 100 g смеше	4,8	9,1	13,0	16,7	20,0	23,2	26,1	29,2	31,5	34	38,8	42,5
на 100 g смеше	5,0	10,0	15,0	20,1	25,2	30,2	35,2	40,2	45,2	50,2	60,2	70,2

Таблица 6 и дијаграм сл. 12 показују нам како се мења растворљивост  $HNO_3$  у слоју TNT у зависности од промене концентрације азотне киселине.



Сл. 12 — Утицај концентрације азотне киселине на растворљивост  $HNO_3$  у тринитротолуолу.

Таблица 5

Растворљивост TNT у 72%-ној азотној киселини

$t^{\circ}$	16,0	25	35,5	42,5	50,5	60	60	60	76
у 100 g смеше	6,4	8,9	14,3	21,1	29,4	51,4	58,2	63,6	69,8
на 100 g смеше	6,8	9,8	16,7	26,7	41,6	105,9	139,2	174,7	231,1



Таблица 6

Утицај концентрације азотне киселине и температуре на растворљивост  $HNO_3$  у тринитротолуолу

1) Узето $TNT$ у $g$	?	50	50	75	75	200
2) Узето азотне киселине у $g$	?	100	100	150	150	200
3) Омер $TNT$ : азотна киселина	?	1:2	1:2	1:2	1:2	1:1
4) Концентрација азотне киселине у $\%$	59,9	50,2	50,2	39,9	39,9	67,1
5) Слој $TNT$ zasiћен је азотном киселином на $^{\circ}C$	80	80	95	80	90	72
6) $TNT$ -слој садржи $HNO_3$ у $\%$	13,1	5,7	8,8	1,9	3,4	26
7) $HNO_3$ растворено на 100 $g$ $TNT$	15,0	6,2	9,6	1,9	3,5	35
8) Кристалисање $TNT$ слоја на $^{\circ}C$	?	?	?	73	73	63
9) Водумно-моларна концентрација $HNO_3$ у киселој фази у молима у 100 $ml$	1,268	0,984		0,774		
10) Водумно-моларна концентрација $HNO_3$ у органској фази у молима у 100 $ml$	0,317	0,139		0,045		
11)	9/10	4,0	7,1		17,2	

Као што видимо из таблице 6 и дијаграма сл. 12 повећавајући концентрацију азотне киселине нагло расте растворљивост  $HNO_3$  у  $TNT$ . Тако на пр. повећање концентрације азотне киселине од 39,9% на 67,1% доводи до повећања растворљивости од 1,9  $g$   $HNO_3$  на 35  $g$   $HNO_3$  на 100  $g$   $TNT$ .

Подела  $HNO_3$  између обе фазе, киселе фазе и органске фазе, не покурава се закону *Berthelot-Jungfleisch*, који каже да однос водумно-моларних концентрација некога тела које се расподељује између две фазе, треба да буде константан. У нашем случају овај однос се мења са 4,0 (59,9%-на азотна киселина) на 17,2 (39,9%-на азотна киселина). Ово анормално понашање азотне киселине проузроковано је променом равнотеже између хомеополарног облика и хетерополарног облика  $HNO_3$  у систему  $HNO_3-H_2O$ .

ц) *Аналистичко одређивање појединих компонента у систему  $TNT-H_2O-HNO_3$*

Приликом индустриског пречишћавања сировог  $TNT$  прекристалисавањем из азотне киселине потребно је брзо одредити састав матичног раствора, као и филтрата појединих испирања. Од три компоненте нашега система можемо брзо хемиским путем одредити две:  $HNO_3$ —титрисањем испитиваног раствора са лужином и воду—титрисањем са раствором јода и сумпордиоксида у пиридину и метанолу према *Karl-у Fischer-у* (3).  $TNT$  се може одредити гравиметриски, разређујући раствор јако водом и филтрирањем након више часова стајања. Затим је потребно извојени  $TNT$  осушити, што такође траје неколико часова. Одређивање се може знатно скратити, измућкивањем водене суспензије тринитротолуола са етером, али и овакво одређивање траје још увек око 40 минута. Индиректно се  $TNT$  може одредити након одређивања

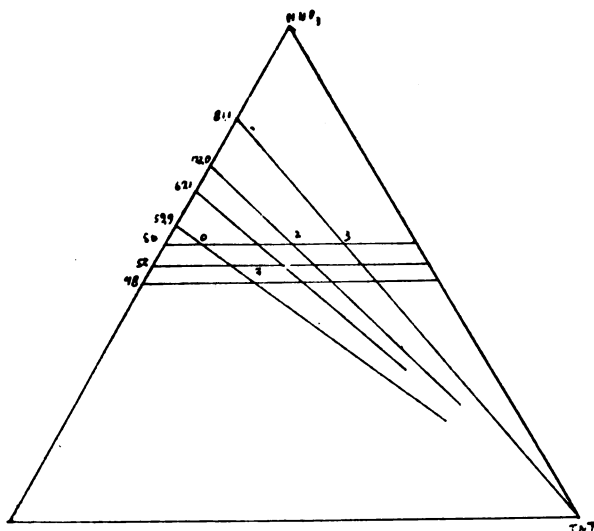
$H_2O$  и  $HNO_3$ , разликом до 100%. Ми смо успели да изradимо методу за брзо директно одређивање  $TNT$ , раствореног у азотној киселини, методу која се може употребити за грубу, али брзу контролу погона.

Промотримо троугао који нам претставља систем  $H_2O - HNO_3 - TNT$  (дијаграм сл, 13). У овоме троуглу повучене су праве паралелне са страном  $H_2O - TNT$ . Дуж ових права одржава се иста концентрација  $HNO_3$ . Повучене су само праве које су практички интересантне за процес прекристалисавања и испирања. Ако се дуж ових права крећемо са лева на десно, онда уз исту концентрацију  $HNO_3$ , вода се постепено замењује са  $TNT$ . Услед тога, специфична тежина смеше мора наравно да расте, и то да порасте отприлике за сваки %  $TNT$  за  $0,6 \times 0,01$ , јер је специфична тежина воде око 1, а специфична тежина  $TNT$  око 1,6, дакле разлика ових специфичних тежина је око 0,6. Узевши, дакле, у обзир само ову чењеницу, формула за специфичну тежину смеше  $H_2O - TNT - HNO_3$  требало би да буде:

$$\text{Сп. т.} = A + \frac{\% TNT \times 0,6}{100} \dots (1)$$

где је  $A$  сп. тежина воденога раствора  $HNO_3$  оне концентрације каква је и концентрација  $HNO_3$  у дотичном посматраном систему  $H_2O - HNO_3 - TNT$ .

Вредности добијене по овој формули не одговарају чињеничном стању стога што вода и  $HNO_3$  граде једињење, док  $TNT$  и  $HNO_3$  то не чине те су стога честице у раствору  $HNO_3 -$



Сл. 13 — Праве сталне концентрације  $HNO_3$  и праве сталног односа  $HNO_3 : H_2O$  унутар дијаграма тернерне смеше  $H_2O - TNT - HNO_3$

—  $H_2O$  гушће паковане, него честице у раствору  $HNO_3$  —  
—  $TNT$ . Да би одредили за колико је гушће паковање  
система  $HNO_3-H_2O$ , него што то одговара нормалном  
паковању срачунаћемо теоретски специфичну тежину 50%-ног  
воденога раствора азотне киселине и упоредити га са ствар-  
ном специфичном тежином.

Теоретски спец. тежину срачунавамо по формули:

$$d = d_1 w_1 + d_2 w_2$$

где је

$d$  — теориска спец. тежина воденога раствора азотне киселине

$d_1$  — спец. тежина 100%-не азотне киселине = 1,522 ( $t = 15,0^\circ$ )

$d_2$  — спец. тежина воде  $\sim 1$

$w_1$  — удео волумена  $HNO_3$  у целокупном волумену

$w_2$  — удео волумена  $H_2O$  у целокупном волумену

Мешаћемо 100 g  $HNO_3$  са 100 g  $H_2O$ . 100 g воде запремају  
волумен од 100 ml, а 100 g  $HNO_3$  волумен од

$$\frac{100}{1,522} = 65,7 \text{ ml. Према таме је}$$

$$w_1 = \frac{65,7}{65,7 + 100} = \frac{65,7}{165,7} = 0,396$$

$$w_2 = \frac{100}{165,7} = 0,604$$

$$d = d_1 w_1 + d_2 w_2 = 1,522 \cdot 0,396 + 1,00 \cdot 0,604 = \\ = 0,603 + 0,604 = 1,207$$

Из таблица видимо да је стварна спец. тежина 50%-не  
азотне киселине 1,315 ( $t = 15^\circ$ ). Дакле, сп. тежина 50%-не  
азотне киселине је већа него што би то одговарало обичној  
смеси за

$$\frac{1,315}{0,108} - \frac{1,207}{0,108} \text{ односно по сваком } \% \text{ за } \frac{0,108}{50} = 0,002.$$

Потискујући воду са  $TNT$ , гушће паковање замењује се  
нормалним, јер  $TNT$  и  $HNO_3$  не улазе међусобно у једињење,  
те услед тога по сваком %  $TNT$  треба да се од спец. тежине  
одузме 0,002, тако да у вези са образцем (1) добијамо  
образец:

$$\text{сп. т.} = A + \frac{\% TNT \cdot 0,6}{100} - 0,002 \% TNT = A + \frac{\% TNT \cdot 0,4}{100}$$

Овај образац компликује се још нешто услед тога што  
у пракси уз азотну киселину долази увек нешто и азотасте  
киселине, чија је сп. тежина већа од оне код азотне киселине,  
и услед присуства органских нитроједињења чија је спец.  
тежина различна од оне коју има  $TNT$ . Због тога смо  
експерименталним путем одредили стварне сп. тежине, разних  
смеша  $TNT-HNO_3-H_2O$  познатог састава и на основу ових

одређивања одредили средњу вредност коефицијента с којим треба множити  $\%$  TNT.

Експериментално одређивање специфичних тежина вршено је у растворима, темперираним на  $50^\circ$ ,  $55^\circ$  и  $60^\circ$ , помоћу ареометра. Сами раствори добијени су растварањем одређених количина TNT у  $59,9\%$ ,  $67,1\%$ ,  $72,0\%$  и  $81,0\%$  техничкој азотној киселини са променљивом садржином  $HNO_2$ . Једино је  $67,1\%$ -на азотна киселина била чиста киселина која није садржавала азотне оксиде. Количина TNT коју треба растворити у овим киселинама, да би дошли на праве константних концентрација  $HNO_3$  (праве 48 до 56) одређена је графички из троугла тернерне смеше сл. 13. Удаљеност од почетка хоризонталних правих до њиховога пресека са правама  $\%$   $HNO_3$  – врх TNT, графички нам предочује колико TNT морамо растворити у азотној киселини оне концентрације која је дана почетком праве која полази према врху TNT. Тако на пр, ако удаљеност тачке 3 од почетка хоризонталне праве износи  $78\text{ mm}$ , и ако  $1\text{ mm}$  одговара  $0,4\%$  (ово зависи наравно о размери у којој је приказан троугао тернерне смеше), то значи да у  $81,0\%$ -ној азотној киселини морамо растворити толико TNT да добијемо  $78 \cdot 0,4 = 31,2\%$ -ни раствор TNT, тј. морамо растворити  $31,2\text{ g}$  TNT у  $68,8\text{ g}$   $81\%$ -не азотне киселине. Аналогно су одређене и остале тачке на правама 48 – 56.

Експериментално одређене спец. тежине средње су у табелици 7.

Таблица 7

Специфичне тежине у фигуративним тачкама пресецишта са сл. 13

		Концентрација TNT у $\%$			
		$t^\circ$	$0,0\%$	$28,4\%$	$33,6\%$
Права $48\%$	50	1,260		1,432	
	55	1,255		1,423	
	60	1,250	1,378	1,417	
		$t^\circ$	$0,0\%$	$22,4\%$	$36,0\%$
Права $52\%$	50	1,281	1,386	1,430	
	55	1,278	1,377	1,420	
	60	1,273	1,370	1,415	
		$t^\circ$	$0,0\%$	$25,4\%$	$38,6\%$
Права $50\%$	50	1,273	1,385	1,415	
	55	1,268	1,377	1,408	
	60	1,263	1,371	1,402	
		$t^\circ$	$0,0\%$	$19,6\%$	$33,6\%$
Права $54\%$	50	1,294	1,381	1,430	
	55	1,288	1,373	1,420	
	60	1,283	1,366	1,413	
		$t^\circ$	$0,0\%$	$6,8\%$	$31,2\%$
Права $56\%$	50	1,305	1,340	1,428	
	55	1,298	1,334		
	60	1,293	1,325	1,413	

Вредности за сп. тежину за чисту азотну киселину ( $0\%$  TNT) интерполиране су из вредности даних у *Lunge-Berl* II.1 стр. 587 и даље. Назначене концентрације три-нитротолуола у трећој колони добијене су растварањем TNT у  $67,1\%$ -ној азотној киселини, изузев случаја праве  $56\%$ ,

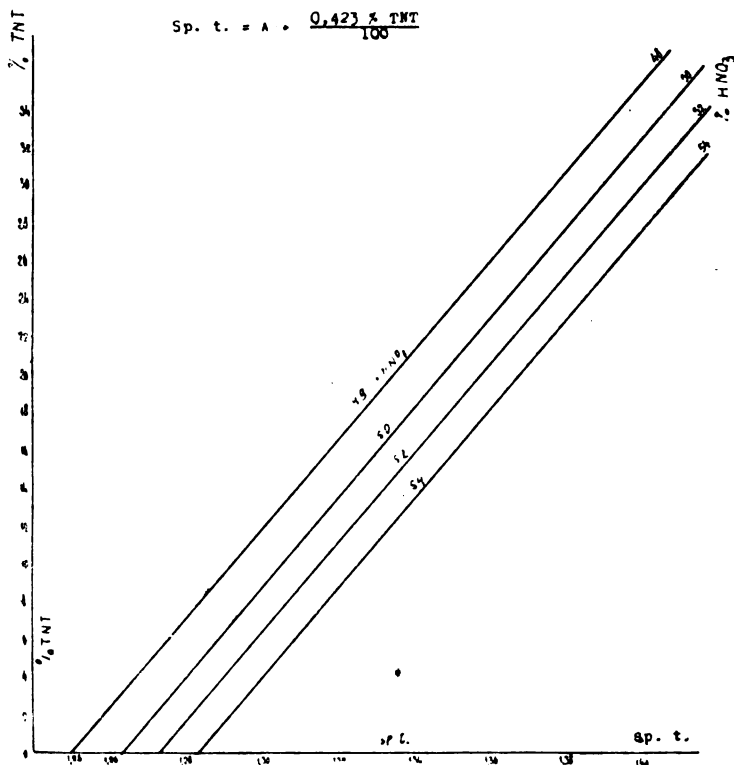
где је *TNT* растворен у 59,9%-ној азотној киселини (6,8% *TNT*), а у четвртој колони у 81%-ној азотној киселини изузев случаја праве 48%, где је *TNT* растворен у 72%-ној азотној киселини.

Помоћу ових експериментално одређених спец. тежина одређена је стварна вредност фактора са којим треба помножити % *TNT*, па да би се добила експериментално одређена спец. тежина. Вредности ових фактора на 60° биле су следеће:

0,451	0,360	0,387	0,385
0,497	0,433	0,423	
0,425	0,394	0,491	

Средња вредност ових 10 одређивања износи 0,423. Помоћу овога фактора направљен је дијаграм сл. 14 који служи за брзо, грубо, одређивање *TNT* помоћу спец. тежине и %  $HNO_3$ .

Процент *TNT* на дијаграму одређује ордината пресека праве која назначује концентрацију  $HNO_3$  у раствору, са



Сл. 14 — Дијаграм за брзо одређивање *TNT* из спец. тежине и %  $HNO_3$  у раствору

апсцисом (сп. тежина). На пр.  $\%$   $HNO_3$  у једном матичном раствору износио је  $48,4\%$   $HNO_3$ , спец. тежина 1,387. Из дијаграма излази да овај раствор садржи  $31,5\%$   $TNT$ .

### И в о д

Одређен је дијаграм стања система  $TNT - H_2SO_4$  у области концентрације  $TNT$  од  $9\%$  до  $100\%$ . Почев од моноктетичке температуре ( $79,8^\circ$ ) растворљивост  $TNT$  опада са повишењем температуре, тј. течан  $TNT$  раствара се у монохидрату утолико мање уколико је температура виша. Растворљивост монохидрата у  $TNT$  је минимална. На  $80^\circ$   $TNT$  раствара свега око  $0,1\%$   $H_2SO_4$ .

Већ мали додатак воде монохидрату доводи до осетног смањења растворљивости  $TNT$ .

Док се  $TNT$  у монохидрату ( $100\%$   $H_2SO_4$ ) раствара ограничено у азотној киселини концентрације веће од  $75\%$  раствара се неограничено. Из експерименталних вредности интерполиране су граничне изотерме за  $60^\circ$  и  $80^\circ$  које у дијаграму тернерне смеше  $TNT - H_2O - HNO_3$  деле област емулзије од области хомогеног раствора. Уколико смо ближе граничној концентрацији азотне киселине ( $75\%$  не азотне киселине) моноктетичка температура је нижа. У случају  $72,8\%$ -не азотне киселине она износи  $60,0^\circ$ . Растворљивост, како чврстог, тако и течног  $TNT$  расте са повишењем температуре.

Подела  $HNO_3$  између обе фазе, киселе фазе и органске фазе, не поковава се закону *Berthelot-Jungfleisch*. Ово аномално понашање азотне киселине проузроковано је променом равнотеже између хомеополарног и хетерополарног облика  $HNO_3$  у систему  $HNO_3 - H_2O$ .

Процент  $TNT$  који се налази растворен у раствору који се састоји из  $HNO_3$ ,  $TNT$  и  $H_2O$  може се приближно одредити познавајући сп. тежину раствора и концентрацију  $HNO_3$  у раствору на основу обрасца

сп. тежина  $A \frac{\% TNT \cdot 0,423}{100}$  где је  $A$  спец. тежина воденог

раствора  $HNO_3$  оне концентрације, каква је и концентрација  $HNO_3$  у дотичном посматраном систему  $H_2O - HNO_3 - TNT$ . Дат је дијаграм за непосредно читање концентрације  $TNT$  на основу одређене спец. тежине раствора на  $60^\circ$  и одређене концентрације  $HNO_3$ .

## ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchung der Dreistoffsysteme: Trinitrotoluol-Wasser-Schwefelsäure und Trinitrotoluol-Wasser-Salpetersäure

von

D. Mušicki und N. Golubović

Das Zustandsdiagramm des Systems  $TNT-H_2SO_4$  wird im Konzentrationsgebiet des  $TNT$  von 9% bis 100% bestimmt. Die Löslichkeit von  $TNT$  fällt von der monotektischen Temperatur ( $79,8^\circ$ ) mit der Temperaturerhöhung ab, d. h. flüssiges  $TNT$  löst sich in Monohydrat mit jedem Grad Temperaturerhöhung weniger auf. Die Löslichkeit von Monohydrat im  $TNT$  ist gering. Bei  $80^\circ$  löst  $TNT$  ungefähr nur 0,1%  $H_2SO_4$  auf.

Schon ein kleiner Zusatz vom Wasser zu dem Monohydrat führt zur merklichen Erniedrigung der Löslichkeit von  $TNT$ .

Während sich  $TNT$  im Monohydrat (100%-ige Schwefelsäure) nur in beschränkten Maassen auflöst, löst sich  $TNT$  in Salpetersäure bei einer Konzentration von mehr als 75% unbegrenzt auf. Auf Grund experimentellen Angaben werden die Grenzisoothermen für  $60^\circ$  und  $80^\circ$  interpoliert die das Emulsionsgebiet von dem Gebiet der homogenen Lösung teilen. Je näher die Konzentration der Salpetersäure der Grenzkonzentration (75%) liegt, um so niedriger ist die monotektische Temperatur. Bei der 72,8%-igen Salpetersäure liegt diese Temperatur bei  $60,0^\circ$ . Die Löslichkeit von festem, wie auch flüssigem  $TNT$  wächst mit der Temperaturerhöhung.

Die Verteilung von  $HNO_3$  zwischen dem sauren und organischen Phasen gehorcht nicht das *Berthelot-Jungfleisch* Gesetz. Diese Anomalie wird durch die Aenderung des Gleichgewichtes zwischen der homeopolären und heteropolären Form von  $HNO_3$  im System  $HNO_3-H_2O$  verursacht.

Es wird ein Diagramm zwecks direkter Bestimmung der  $TNT$  — Konzentration in der Salpeterlösung auf Grund des spez. Gewichtes der Lösung bei  $60^\circ$  und der Konzentration von  $HNO_3$  gegeben.

Militär-technisches Institut

Eingegangen im November 1952

## Литература

- 1) Анасов и Поудин: *Основние начала физико-химического анализа*, Москва 1949.
- 2) J. Chedin: *Chim. et Ind.* 61 (1949) 571
- 3) J. Mitchell, Jr.: *Anal. Chemistry* 23, 1069 (1951)  
Eberius: *Angew. Chém.* 64 (1952) 195.

## Рекулперација бакра из разблажених раствора помоћу катјонског измењивача добијеног из сулфитне лужине

од

Јожа Коларића

Све се чешће налази на радове о начину добијања и практичној примени измењивача јона. Брз развој учинио је, да се испитивањима није увек прилазило са истог становишта и да се понекад долазило и до противуречних мишљења, како у погледу праткичне примене, тако и у погледу теориских објашњења<sup>1)</sup>). Велики напредак на пољу измењивача јона постигнут је после 1935 године, када су *Adams* и *Holmes* почели да употребљавају синтетичке измењиваче, добијене на бази фенол-формалдехидних смола. У релативно кратком времену појавио се низ нових измењивача, који су добијени на различите начине и од различитог материјала, углавном на бази синтетичних смола. Број измењивача толико је порастао, да се убрзо појавила потреба за њиховом класификацијом<sup>2)</sup>). У почетку је било подељено мишљење о дефиницији измењивача јона. Међутим данас је то питање јасније, јер је сад механизам измењивања јона познат<sup>3)</sup>).

Практичну примену измењивачи јона нашли су у многим гранама хемије и хемиске индустрије <sup>4, 5, 6 и 7)</sup>. За решавање многих хемиских проблема, на пример, за рекулперацију метала из разблажених раствора, пречишћавање сокова у индустрији шећера, у аналитичној хемији итд., тражени су специфични измењивачи. Индустрија је тражила измењиваче, чија је производња и регенерација што експонентнија.

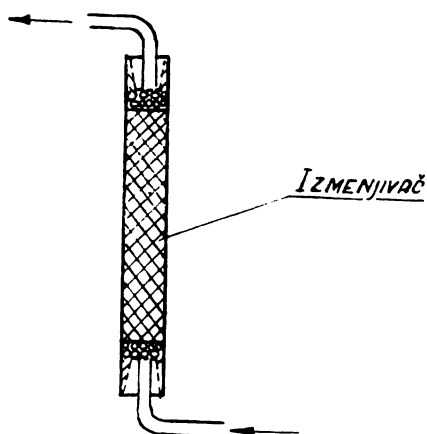
Ми смо испитали један нов измењивач, добијен из отпале сулфитне лужине у сврху рекулперације бакра из рудничких отпалих вода.

Катјонски измењивач добијен из отпале сулфитне лужине (југословенски проналазак бр. 108) интересантан је по томе, што је хемиски врло активан; оно што је од великог значаја за његову примену у индустријске сврхе, нарочито посматрано с економског становишта, то је, да је његова производња врло јефтина.



За добијање измењивача\*) узета је сулфитна лужина специфичне тежине 1,102. У боцу од 2 l, која је снабдевена мешалицом и термометром, стави се 1,5 l сулфитне лужине; затим се на уљаном купатилу загрева до 145° С. На тој температури се додаје уз стално мешање 200 ml концентроване сумпорне киселине. Време реаговања износи 80 минута. Издвојени смеђ, влакнасто-пахуљичаст талог се оцеди кроз чисту платнену крпу, испере са доста воде, док филтрат не буде сасвим бистар. Овако добијена маса има већ особине измењивача јона, врло велике хемиске активности, али у раствору бубри и делимично се раствара. Да би се ови недостаци отклонили, влажна маса се загрева на температури од 370 до 375° С. Тако добијен измењивач у води је нерастворан. Један и по литар сулфитне лужине и 200 ml конц. сумпорне киселине дају после загревања око 100 g сувог измењивача.

За испитивање катјонског измењивача из сулфитне лужине узимано је по 300 g измењивача; стаклена колона била је висине од 110 cm, а у пречнику имала је 3 cm (сл. 1). Испитивање је вршено са 0,5%, 1% и 0,25% ним раствором сулфата бакра ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Пре самог пуштања раствора преко измењивача одређивана је концентрација водоничних



Сл. 1

јона у самом измењивачу на тај начин, што се преко измењивача пропуштала одређена количина дестиловане воде, па је затим мерен њен *pH*. Ово мерење је потребно пре свега зато, да се утврди, да ли је измењивач добро испран од киселине, којом је претходно вршена регенерација измењивача. Концентрација водоникових јона игра такође велику улогу при испитивању капацитета измењивача. Концентрација

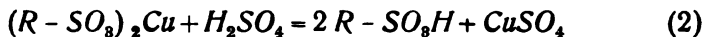
\*) Детаљан опис добивања биће објављен у Билетену стандардизације.

раствора, који пролази преко измењивача, као и брзина протицања раствора врло су важни фактори при испитивању измењивача.

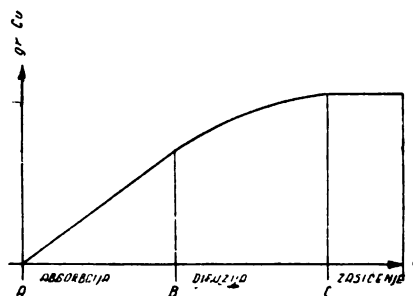
Испитивање хемиске активности измењивача и одређивање његовог капацитета вршили смо на тај начин, што смо раствор познате концентрације и познатог  $pH$  пропуштали са одређеном брзином одоздо преко измењивача све дотле, док се у филтрату не установи његово засићење. Регенерација је вршена пропуштање киселином у супротном правцу. Хемизам засићења претстављен је једначином:



а регенерација:



Приликом испитивања капацитета одн. засићења измењивача мора се водити рачуна о пробојној тачки и тачки засићења. Као што је познато, пробојна тачка неког измењивача показује тренутак, када одређена количина измењивача под условима огледа пропусти прве количине јона метала, за које се јоне испитује капацитет измењивача. Тачка засићења пак неког измењивача показује тренутак када измењивач губи способност везивања одређене материје. Тачка засићења утврђивана је на овај начин: у тренутку утврђивања пробојне тачке обустављено је протицање раствора. Затим је извршена регенерација измењивача сумпорном киселином и електроанализом утврђена количина везаног бабра. Процес се сад од почетка понавља и продужује за један минут после пробојне тачке. После извршене поновне регенерације трајање идућег процеса продужује се још за један минут и то се понавља све дотле, док количина бабра не буде стална. Дифузија се онда мери временом, које је протекло између пробојне тачке и тачке засићења. (Види дијаграм 1).



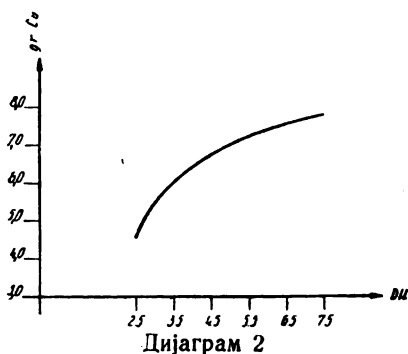
Дијаграм 1

При нашим испитивањима брзина протицања раствора преко измењивача износила је  $11,1 \text{ ml}$  у минуту. Концентрација водоникових јона подешавана је амонијаком.

Резултати испитивања са 0,5%, 1% и 0,25%-ним раствором сулфата бакра ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) дати су у табlici 1.

Таблица 1

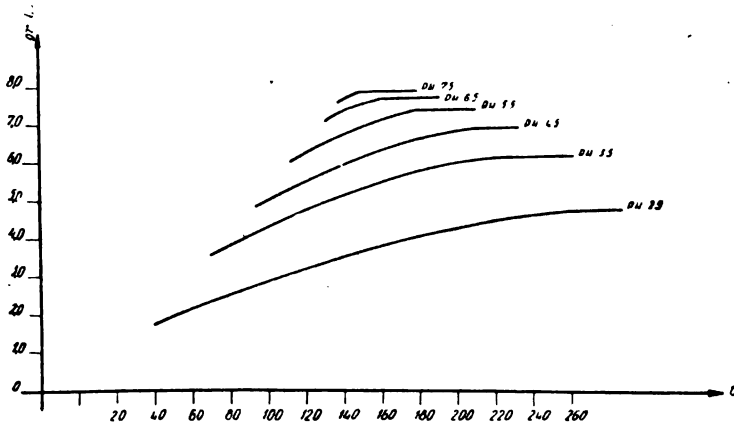
Ред. бр. №	$pH$	$g$ везаног $Cu$		пробојна т. мин inflexion p. min	т. zasiћ. мин saturation p. min
	$pH$	код пробој. т. $g$ of adsorbed $Cu$ at inflexion point	код т. засић. at saturation point		
0,5%-ни раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ((0,5% solution of $Cu_4SO \cdot 5H_2O$ ) 300 g измењивача (300 g of cation exchanger)					
1	7,5	7,50	7,80	138	150
2	6,5	7,05	7,65	132	161
3	5,5	5,95	7,30	112	179
4	4,5	4,85	6,80	94	208
5	3,5	3,55	6,05	70	232
6	2,5	1,80	4,60	40	256
1%-ни раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1% solution of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) 300 g измењивача (300 g of cation exchanger)					
1	7,5	6,90	7,75	125	160
2	6,5	5,65	7,60	105	172
3	5,5	4,60	7,25	89	182
4	4,5	3,10	6,71	65	212
5	3,5	1,45	6,00	38	236
6	2,5		4,68	0	256
0,25%-ни раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,25% solution of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) 300 g измењивача (300 g of cation exchanger)					
1	7,5	7,55	7,87	140	150
2	6,5	7,10	7,71	136	159
3	5,5	5,90	7,33	115	177
4	4,5	4,85	6,84	96	202
5	3,5	3,60	6,10	76	226
6	2,5	1,80	4,62	44	249



Из таблице се види да са повећањем  $pH$  расте количина везаног бакра, а да се време протицања до тачке засићења смањује.

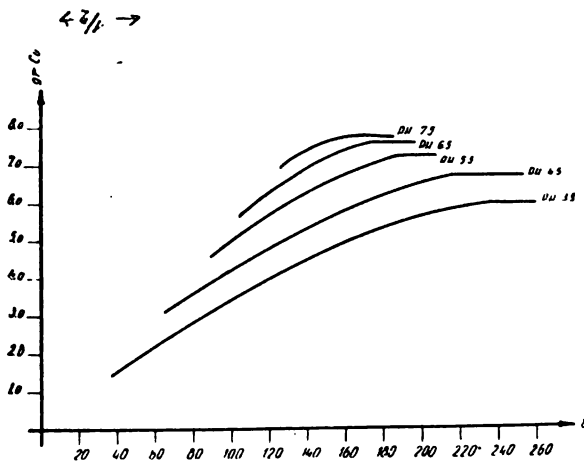
Дијаграм 2 показује зависност капацитета измењивача од концентрације водоникових јона; са порастом  $pH$  капацитет измењивача брзо расте.

Из таблице 1 као и из дијаграма 3, 4 и 5 види се, да се са повећањем концентрације раствора раније долази до пробојне тачке, док је тачка засићења померена нешто навише.



Дијаграм 3

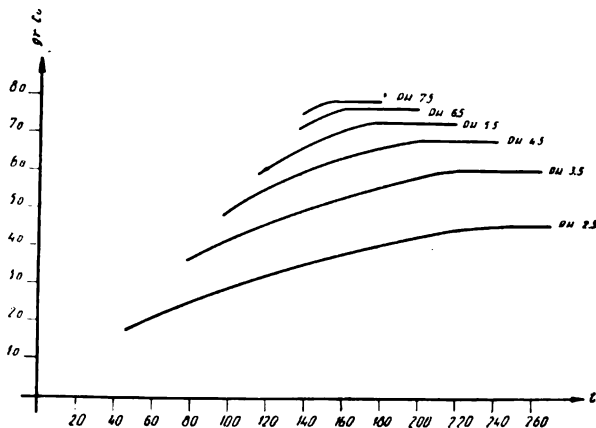
Дијаграми 3, 4, 5 и 7 показују, да је дифузија измењивача обрнуто пропорционална концентрацији водоникових јона, што је претстављено дијаграмом 6. Појаву повећања дифузије измењивача јона код раствора са нижим  $pH$ , која се показује као временска функција и која је сама по себи



Дијаграм 4

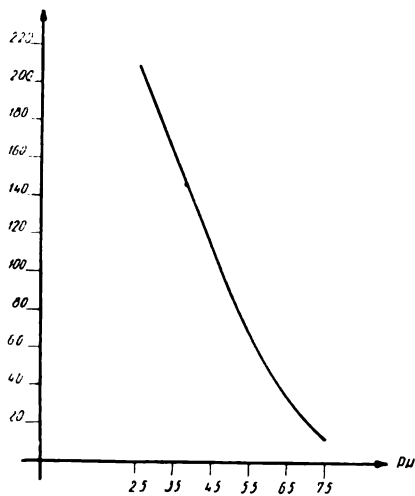
врло интересантна, можемо објаснити повећавањем концентрације водоникових јона на граничној површини приликом реакције између измењивача и електролита, чиме се у конкретном случају јонима бакра спречава брзо продирање у

унутрашњост честица измењивача, па је зато потребно више времена да дође до равнотеже. При пропуштању раствора вреко измењивача, реакција тече по једначини (1) све док



Дијаграм 5

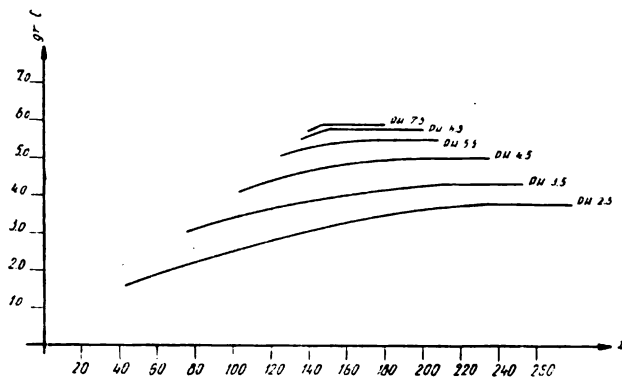
се не дође до пробојне тачке. Пропуштањем све веће количине електролита,  $pH$  се смањује, што успорава реакцију. Ако за ово разматрање замислимо једну честицу измењивача величине 0,5–3  $mm$  пречника и претпоставимо да је идеално



Дијаграм 6

лоптастог облика, онда ћемо лако доћи до схематске претставе о појави дифузије измењивача, при малом  $pH$ . На спољнем делу честице измењивача налази се највише  $SO_4H$ -група, које везују бакар, а у раствор шаљу водоникове јоне. Тако

повећана концентрација водоникових јона реагује у супротном правцу и спречава слободним јонима бабра продирање у унутрашњост, што је и разлог да дифузија код раствора



Дијаграм 7

ниског  $pH$  дуже траје. Појава дифузије код измењивача не може се објаснити само претпоставком, да јони бабра без обзира на концентрацију водоникових јона спорје улазе у унутрашњост честица измењивача. Из дијаграма 3, 4, 5 и 7 јасно се види, да је дифузија код раствора са већим  $pH$  мања, што је довољан доказ, када тврдимо, да величина дифузије углавном зависи од концентрације водоникових јона.

У циљу упоређивања нашег измењивача са измењивачем добијеним из полистиролних смола (инострани производ) извршили смо испитивања са 0,5%-ним раствором сулфата бабра ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и резултате дали у табlici 2 и на дијаграму 7.

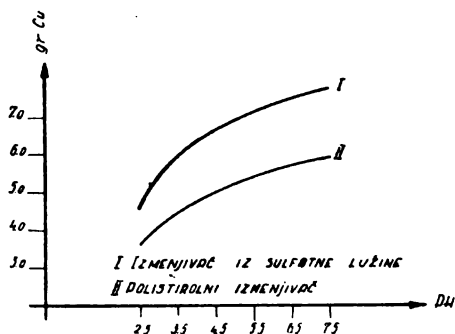
Таблица 2

Ред. бр. №	$pH$	$g$ везаног $Cu$		пробојна т. мин inflexion p. min	т. засићења мин saturation p. min
	$pH$	код пробој. т. $g$ of absorbed $Cu$ at inflexion point	код т. засић. $g$ of absorbed $Cu$ at saturation point		

300 g измењивача (300 g of cation exchanger)

1	7,5	5,65	5,91	139	146
2	6,5	5,50	5,75	135	154
3	5,5	5,05	5,49	124	174
4	4,5	4,20	5,10	102	200
5	3,5	3,10	4,45	76	222
6	2,5	1,60	3,70	43	244

Таблица 2 и дијаграми 7 и 8 показују, да је измењивач добијен из сулфитне лужине активнији, тј. да има већи капацитет од полистиролног измењивача.



Дијаграм 8

Даља испитивања нашег измењивача вршили смо са растворима, који су садржавали у исто време соли гвожђа и соли бабра, и то 0,22% бабра и 0,11% гвожђа. Овај је раствор по садржају гвожђа и бабра сличан подземним водама у Борском руднику. Резултати су дати у табlici 3.

Таблица 3

Ред. бр. №	<i>pH</i>	пробојна т. за <i>Cu</i> у мин.	т. засићења за <i>Cu</i> у мин.	количине везаног бабра   гвожђа	
	<i>pH</i>	inflexion p. for <i>Cu</i> , min	saturation p. for <i>Cu</i> , min	<i>g</i> of adsorbed <i>Cu</i>	<i>g</i> of adsorbed <i>Fe</i>
300 g измењивача (300 g of cation exchanger)					
1	7,0	140	162	4,945	2,466
2	7,0	138	160	4,930	2,455
3	7,0	141	161	4,935	2,455
4	3,5	182	228	4,680	2,105
5	3,5	185	226	4,675	2,110
6	3,5	180	225	4,675	2,115

Превојна тачка гвожђа јавља се пре превојне тачке бабра, док се тачка засићења гвожђа налази иза тачке засићења бабра.

Подземна вода Борског рудника има *pH* око 2,0. Главни састојци су бакар и гвожђе и то у односу 2:1. У води коју смо добили из Борског рудника утврдили смо 0,22 g бабра и 0,119 g гвожђа у 100 ml воде. Осим поменутих метала вода садржи мање количине соли калцијума, магнезијума, алуминијума, калијума и натријума и органских материја.

Резултати добијени испитивањем ове подземне воде дати су у табlici 4.

Таблица 4

Ред. бр. №	<i>pH</i>	пробојна т. за <i>Cu</i> у мин.	т. засићења за <i>Cu</i> у мин.	количине везаног	
	<i>pH</i>	inflexion p. for <i>Cu</i>	saturation p. for <i>Cu</i> , min	бабра	гвожђа
				g of adsorbed	
				<i>Cu</i>	<i>Fe</i>
300 g измењивача (300 g of cation exchanger)					
1	2,0	15	245	4,630	2,110
2	2,0	12	235	4,620	2,135
3	2,0	16	250	4,635	2,140
4	7,0	135	160	4,940	2,400
5	7,0	140	165	4,935	2,395
6	7,0	140	160	4,945	2,395

Таблица 5

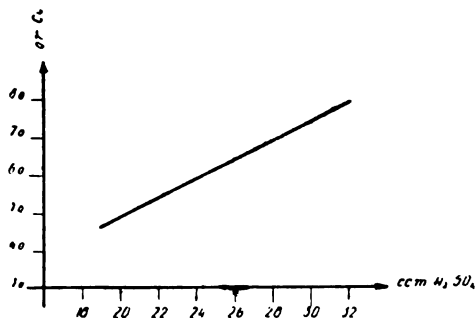
Ред. бр. №	<i>pH</i>	количина везаног <i>Cu</i> у g	количина везаног <i>Fe</i> у g	количина $H_2SO_4$ за регенерацију у g	регенерација у %
	<i>pH</i>	g of adsorbed <i>Cu</i>	g of adsorbed <i>Fe</i>	g of $H_2SO_4$ for regeneration	regeneration %
300 g измењивача засићеног раствором сулфата бабра (300 g of exchanger saturated with $CuSO_4$ ). Засићење 100% (saturation 100%)					
1	7,5	7,80		31,7	99,35
2	6,5	7,65		31,0	99,55
3	5,5	7,30		29,6	99,60
4	4,5	6,80		27,7	99,60
5	3,5	6,05		24,5	99,50
6	2,5	4,60		19,0	99,55
300 g измењивача засићеног раствором соли бабра и гвожђа (300 g of exchanger saturated with solution of <i>Cu</i> and <i>Fe</i> ). Засићење 100% (saturation 100%)					
1	7,0	4,945	2,466	20	99,60
2	7,0	4,930	2,455	20	99,50
3	3,5	4,680	2,105	16	99,60
4	3,5	4,675	2,110	16	99,65
300 g измењивача засићеног подземном водом Борског рудника. 300 g of exchanger saturated with Bor mine water. Засићење 100% (saturation 100%)					
1	2,0	4,640	2,140	18	99,59
2	2,0	4,620	2,135	18	99,53
3	2,0	4,635	2,140	18	99,64
4	7,0	4,940	2,400	21	99,58
5	7,0	4,935	2,395	21	98,67
6	7,0	4,945	2,395	21	99,60



Из таблице се види, да се са повишењем  $pH$  добијају знатно бољи резултати.

Регенерација измењивача вршена је супротним правцем од засићења. Одређивања бакра вршена су електрохемским путем, а одређивања гвожђа титриметриски. Резултати су изнети у таблици 5.

Из таблице се види, да се за регенерацију троши више киселине у оним случајевима, где је  $pH$  био већи. На дијаграму 9 показане су количине сумпорне киселине, које су потребне за регенерисање засићеног измењивача.



Дијаграм 9

Са једним испирањем измењивача са сумпорном киселином добија се концентрован раствор сулфата бакра, који садржи 18,7 g бакра у 1 l. Пропуштањем тог раствора кроз другу засићену колону добија се раствор, који садржи 36–40 g бакра у 1 l. Ова концентрација бакра потпуно одговара техничким условима електролизе. После пропуштања сумпорне киселине кроз прву колону добијеном раствору сулфата бакра додали смо поново сумпорне киселине према количини бакра (види таблицу 5) у измењивачу у другој колони с циљем да добијемо жељену концентрацију бакра. Напомињем, да се при првом испирању не може постићи потпуна регенерација, него измењивач треба испрати најмање двапут и онда тај други раствор употребити за даљу регенерацију у наредној колони. Раствор сулфата бакра после регенерације садржи 3,1 до 3,8 g сумпорне киселине у 100 ml раствора. Иако садржи гвожђа овај се раствор може непосредно подврћи анализи.

#### И з в о д

Катјонски измењивач добијен из отпале сулфитне лужине (југословенски проналазак бр. 108), хемиски врло активан, испитан је у циљу његовог искоришћавања за рекулерацију бакра из подземних вода Борских рудника. Испитивања су показала, да се са овим измењивачем може економски рекулерисати метал из разблажених раствора. Овај измењивач има преимућство над осталим измењивачима, што је јевтин.

Централна хемиска лабораторија  
Савезне управе за унапређење  
производње, Београд.

Примљено 19-XII-1952

## S U M M A R Y

**Recovery of Copper from Dilute Solutions by Means of Cation Exchanger Obtained from Waste Sulphite Liquor**

by

Jože Kolarić

The cation exchanger, that we have obtained from waste sulphite liquor by precipitating with sulphuric acid at 145° C, filtering and heating at 370—375° C (Jugoslav inventions № 108), is chemically very active. It has been examined for the use of recovering copper from dilute solutions, especially for the recovery of copper from the water of the Mines of Bor. Results cited in this paper clearly show, that the new cation exchanger can be used for the recovery of copper. The advantage of our exchanger consists in its very cheap production.

Central Chemical Laboratory of  
the Federal Direction for Advan-  
cement of Production, Belgrade.

Received, December 19<sup>th</sup>, 1952.

**Литература**

- 1) Journ. Americ. Chem. Soc., LXIX, 2830 (1947).
- 2) La sucrerie belge 1951, стр. 376.
- 3) Bul. Soc. chim. France, 1950, стр. 1120.
- 4) Chemical engineering progress, october, 1950, стр. 509.
- 5) Modern plastics. september, 1950, стр. 79.
- 6) Oesterreich. Chemiker Zeitung, Juli, 1950, стр. 150.
- 7) Journal of colloid science, february, 1951, стр. 20.
- 8) Југословенски проналазак бр. 108.



## О квантитативном одређивању фосфорне киселине манганом и цинком<sup>\*)</sup>

Саопштење IV

од

С. К. Шушића

Иако је класично гравиметриско одређивање фосфорне киселине (метода *Heinz*-а, коју наводи *R. Fresenius*<sup>1</sup>) у другом издању јучбеника од 1847 год.), таложењем магнезијумом у облику магнезијумамонијумфосфата, и жарењем до магнезијумпирофосфата данас већ знатно усавршено студијама *Gibbs*-а<sup>2</sup>), *Mohr*-а<sup>3</sup>), *Neubauer*-а<sup>4</sup>), *Gooch*-а и *Austin*-ове<sup>5</sup>), *Järvinen*-а<sup>6</sup>), *Schmitz*-а<sup>7</sup>), *Jørgensen*-а<sup>8</sup>), *Bube*-а<sup>9</sup>), *Winkler*-а<sup>10</sup>), *Баларев*-а<sup>11</sup>), *Мojdel*-а<sup>12</sup>), *Гбеована*<sup>18</sup>) *Ishibashi*-а<sup>14</sup>) и других, и постоји низ метода, које дају више или мање тачне резултате, ипак, тај начин одређивања фосфата задаје аналитичарима доста тешкоћа, и то из ових разлога:

талог  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  не добија се ни по једној методи хемиски чист јер с њим копреципитују разни магнезијумови фосфати другог хемиског састава, који утичу на резултате и дају позитивне или негативне грешке, док се чист талог може, према *Kolthof*-у и *Sandell*-у<sup>15</sup>), добити тек двоструким таложењем, што, свакако успорава одређивање; испирање талогa  $Mg_4NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  врши се обично 2,5% амонијаком и штетно делује на аналитичара, нарочито при перманентним сериским испитивањима.

Ови разлози навели су на студирање проблема одређивања фосфорне киселине манганом и цинком таложењем у облику њихових амонијумових фосфата зато, што се ови талози могу лакше добити хемиски чисти и што је њихово испирање једноставније.

### 1 — Гравиметриско одређивање

Проучавањем горњих проблема дошли смо до закључка, да главна тешкоћа за њихово решење лежи у томе, што је таложење,  $PO_4^{3-}$  — јона квантитативно, једино ако се врши уз вишак  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $NH_4^+$  — јонова при одређеној концентрацији  $H^+$  — јонова, што је прилично тешко експериментално остварити, јер се креће у релативно уским границама.

\*) Саопштено на II С аветовању хемичара Н Р Србије 6-X-1952 год.

Тако, на пример, у случају таложења фосфорне киселине манганом,  $pH$  треба да се креће у граници од 7 до 8,5, јер би се при вишем  $pH$  исталожио вишак мангана у облику  $Mn(OH)_2$  односно  $MnO(OH)_2$ , а при nižем  $pH$  таложење не би било квантитативно.

При одређивању фосфорне киселине цинком је слична ситуација, али нешто неповољнија, зато што је оптимални  $pH$  таложења  $ZnNH_4PO_4$  при  $pH$  6,8, због чега се испод и изнад тог  $pH$  не добијају потпуно тачни резултати.

Дакле, при одређивању фосфорне киселине манганом треба на крају таложења регулисати  $pH$  у граници од 7—8,5, а при таложењу цинком у уској граници око 6,8.

Међутим, баш потреба одржавања концентрације  $H^+$  - јонова у релативно уским границама, при таложењу фосфорне киселине манганом или цинком, довела нас је до закључка, да ће се на ова испитивања моћи углавном директно да пренесу наша искуства стечена при одређивању мангана таложењем уз хексаметилентетрамин и амонијумове соли, и то из ових разлога:

1) хексаметилентетрамин даје хидролизом, осим амонијака потребног за таложење  $Mn$  - или  $ZnNH_4PO_4$ , још и формалдехид према једначини:



а формалдехид спречава нагли пораст концентрације хидроксилих јонова у току завршног таложења, које се врши амонијаком, јер се поново с њим везује у хексаметилентетрамин. Због тога се може лакше постићи и одржати оптимална концентрација  $H^+$  - јонова потребна за квантитативно таложење фосфата манганом или цинком.

2) као што је раније показано (16), одређивањем мангана уз хексаметилентетрамин и амонијумске соли остварили смо оптималне услове таложења  $PO_4^{3-}$  - јона манганом у облику  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , што значи да је овај проблем теориски већ решен.

Према томе, применом наведеног начина таложења мангана, на одређивање фосфорне киселине манганом и цинком, остаје суштина таложења у томе, да хексаметилентетрамин постепеном хидролизом при загревању ослобађа еквимоларну количину амонијака прикапљиваној количини мангана, и одржава  $pH$  таложног раствора на оптималној висини, чиме омогућује таложење главног дела фосфата у облику хемиски чистог  $Mn$  - или  $ZnNH_4PO_4$ . Одатле излази да се таложење, као и код мангана, мора завршити додавањем разблаженог амонијака док  $pH$  не достигне потребну вредност.

На основу наведеног одређује се фосфорна киселина манганом на следећи начин:

кисео раствор фосфата (алкалних) неутралише се амонијаком уз индикатор бромтимолплаво. Затим се дода 2 g амонијумсулфата и 2 g хексаметилентетрамина, загреје на воденом или пешчаном купатилу до близине кључања и уз стално мешање таложи прикапљивањем 1,5%  $MnSO_4$ , тако да размак између капи до појаве кристалног талога  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  буде 3–4 секунде, а после 2 секунде. При том се раствор и даље загрева и стално меша. За таложење 100 mg  $P_2O_5$  довољно је додати 20 ml 1,5% раствора  $MnSO_4$ , што траје око 15 минута. После тога дода се брзим прикапљивањем толико 2% амонијака да индикатор баомтимолплаво добије тамнозелену боју (pH око 7,5). Филтрује се, пошто се охладило, кроз порцуланску (Берлин А 2) или стаклену (Јена 1 G 3) нуч теглицу. Испирање талога се врши 0,1% раствором хексаметилентетрамина коме се дода 2 капи амонијака на 1 l и траје све док се не изгуби реакција на  $SO_4^{2-}$ -јон с  $BaCl_2$ . За талог од 100 mg  $P_2O_5$  довољно је 350 ml раствора за испирање. Затим се талог испере с 5 ml алкохола, суши на 105° до константне тежине (1 час) и мери као  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ . Прерачунавање на  $P_2O_5$  врши се множењем фактором 0,3817, а на  $PO_4^{3-}$  множењем фактором 0,5107.

Испитивања су вршена помоћу стандардних раствора  $KH_2PO_4$ . Резултати су наведени у табlici 1.

Таблица 1

Израчунато mg $P_2O_5$	Нађено mg $P_2O_5$	Разлика у mg	Разлика у ‰	Мол. конц. $P_2O_5$
73,9	73,4	— 0,5	— 7	2.10 <sup>-3</sup> M
73,9	73,4	— 0,5	— 7	
73,9	73,6	— 0,3	— 4	5.10 <sup>-3</sup> M
73,9	73,6	— 0,3	— 4	
40,9	40,8	— 0,1	— 2	1.10 <sup>-2</sup> M
40,9	40,9	0,0	0	
81,9	81,9	0,0	0	2.10 <sup>-2</sup> M
81,9	82,1	+ 0,2	+ 2	
73,9	73,9	0,0	0	5.10 <sup>-2</sup> M
73,9	73,9	0,0	0	"

Из ових резултата се види, да се одређивањем фосфата манганом таложењем у облику  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  добијају резултати с апсолутном грешком од -4 до +2‰, из раствора фосфата, чије моларне концентрације нису мање од 5.10<sup>-3</sup>M  $P_2O_5$ .

При одређивању фосфата цинком, начин таложења је у основи остао исти као и при њиховом одређивању манганом, само се узима 1 g амонијумсулфата и 2,5 g хексаметилентетрамина, док се таложење врши прикапљивањем 1,6% раствора  $ZnSO_4$ . Као индикатор употребљава се бромкресолпурпур, чији се интервал прелаза боје у пурпурну завршава баш код pH 6,8, дакле, на најповољнијем pH за

таложeње  $ZnNH_4PO_4$ . Филтровање талога врши се кроз порцуланску Верлин А I, или стаклену Јена 1 G 4 нуч теглицу. Талог се испере чистом бидестилованом водом док се не изгуби реакција на  $SO_4^{2-}$  — јон с  $BaCl_2$ , а затим алкохолом, суши се на  $105^\circ$  и мери као  $ZnNH_4PO_4$ .

Резултати ових одређивања наведени су у табlici II.

Таблица II

Израчунато <i>mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	Нађено <i>mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	Разлика у <i>mg</i>	Разлика у <i>‰</i>
40,9	40,9	0,0	0
40,9	40,8	— 0,1	— 2
81,9	81,7	— 0,2	— 2
81,9	81,9	0,0	0
92,7	92,9	+ 0,2	+ 2
92,7	92,5	— 0,2	— 2
102,3	102,4	+ 0,1	+ 1
102,3	102,2	— 0,1	— 1

Ови резултати показују да се фосфорна киселина може огзактно одређивати цинком таложeњем у облику  $ZnNH_4PO_4$ .

На основу горњих испитивања постигнуте су следеће предности према одређивању фосфата магнезијумом:

1) Одређивањем фосфата манганом или цинком добијају се једноструким таложeњем хемиски потпуно чисти талози манган- односно цинкамонијумфосфата, што се код одређивања магнезијумом постиже тек двоструким таложeњем.

2) Добијањем чистих талога *Mn* — или  $ZnNH_4PO_4$  може се фосфорна киселина егзактно одредити сушењем на  $105^\circ$  док се при одређивању магнезијумом мора жарити до магнезијумпирофосфата, што успорава одређивање.

3) Испирање талога *Mn* — и  $ZnNH_4PO_4$  једноставније је и није штетно за аналитичара ни при перманентним сериским испитивањима.

## 2 — Индиректно волуметриско одређивање

На основу наших испитивања индиректног одређивања мангана, титрацијом талога  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ <sup>16)</sup> закључили смо да је могуће и индиректно волуметриско одређивање фосфорне киселине, после таложeња манганом у облику  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Међутим не смемо заборавити да је и у том случају могућа титрација фосфорне киселине само као једнобазне, јер се она завршава на *pH* 4,6, док се титрација фосфорне киселине као двобазне завршава на *pH* 9,7 и њу искључује присуство  $Mn^{2+}$  и  $NH_4^+$ -јонова у титрационом раствору, јер већ код *pH* 5 почиње поново таложeње манганамонијумфосфата.

Према томе начин индиректног волуметриског одређивања фосфата је следећи:

талог  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , који се добије на горе описани начин, раствори се у одређеној количини  $0,1 n HCl$ , уз извештан вишак према теориском, а затим титрише са  $0,1 n NaOH$  или  $KOH$  уз индикатор бромкрезолзелено до  $pH$  4,6. При том  $pH$  завршена је неутрализација вишка  $0,1 n HCl$  и титрација ослобођене  $H_3PO_4$  као једнобазне киселине. Крај титрације одређује се упоређењем боје раствора који титришемо са стандардним  $0,1 n$  раствором  $NaH_2PO_4$  (или  $KH_2PO_4$ ) уз исту количину индикатора.

Као што се види, индиректна титрација фосфата је иста као и при одређивању мангана, због чега смо морали одредити граничну количину фосфорне киселине везане у талогу  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , која се на тај начин може директно титрисати, пошто њеном титрацијом као једнобазне киселине настаје примарни фосфат, који делује као пуфер и спречава промену концентрације  $H^+$ -јонима у извесним границама и то нарочито у близини тачке неутрализације. Из тог разлога се и мора узети стандардни раствор с којим се упоређује боја раствора који се титрише.

Резултате ових испитивања показује таблица III.

Таблица III

Израчунато $mg P_2O_5$	Разлика $ml$ $HCl$ и $NaOH$	Нађено $mg P_2O_5$	Разлика у $\%_{100}$
10,23	2,89	10,26	+ 3
20,47	5,77	20,48	0
30,70	8,67	30,77	+ 2
40,93	11,54	40,95	0
51,17	14,36	50,96	- 4
61,40	17,14	60,84	- 9
71,63	19,95	70,81	- 11
81,86	22,77	80,81	- 12
92,10	25,62	90,92	- 13
102,34	28,44	100,93	- 14

Из ових резултата се види да се титрацијом талога манганамонијумфосфата добијају егзактни аналитички резултати за фосфорну киселину и да се директно могу титрисати само раствори  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , који садрже највише  $50 mg P_2O_5$ . Раствори већих концентрација разблажују се до одређене запремине, па се титрише њихов аликвотни део.

Пошто је већ 1924 год. *Springer*<sup>17)</sup> доказао да се цинк може индиректно одредити титрацијом талога  $ZnNH_4PO_4$ , закључили смо, да се и обрнуто, фосфорна киселина може одредити титрацијом истог талога.



Да бисмо то проверили извршили смо неколико одређивања на исти начин као и код талога  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , Резултати су наведени у табlici IV.

Таблица IV

Израчунато $mg P_2O_5$	Разлика $ml$ $HCl$ и $NaOH$	Нађено $mg P_2O_5$	Разлика у ‰
40,9	11,50	40,8	- 2
81,9	23,03	81,7	- 2
81,9	23,06	81,8	- 1
92,7	26,48	93,0	+ 3
102,3	28,84	102,3	0

Ови резултати показују да је могуће индиректно одређивање фосфата и титрацијом талога  $ZnNH_4PO_4$ .

Израчунавање количине  $P_2O_5$  или  $PO_4^{3-}$ , после титрације, врши се на основу следећих једначина:

$$P_2O_5 = (a - b) \cdot 0,003549 \text{ и}$$

$$PO_4^{3-} = (a - b) \cdot 0,004749$$

где „а“ означава  $ml$  0,1  $n HCl$  употребљене за растварање талога  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  или  $ZnNH_4PO_4$ , „b“  $ml$  0,1  $n NaOH$  или  $KOH$  утршене за титрацију до  $pH$  4,6, а 0,003549 и 0,004749 милилитарске еквиваленте раствора  $P_2O_5$  и  $PO_4^{3-}$ .

Овде треба нагласити, да се индиректним волуметричким одређивањем фосфата скраћује време трајања поједине анализе, у односу на гравиметриско одређивање, за 5–6 часова, зато што опадају сва сушења, хлађења и мерења празних и пуних теглица.

### 3 — Одређивање фосфата манганом из система $PO_4^{3-} - 12 MoO_4^{2-}$

На описани гравиметриски и индиректни волуметриски начин може се фосфорна киселина одређивати манганом само из раствора алкалних и амонијумових фосфата, а из раствора с молибдатом не може, из разлога што се под скоро истим условима таложе и  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  и  $MnMoO_4$ . Међутим, одређивање фосфата из амонијачних раствора молибдатом врло је важно, јер се само под тим условима може метода широко применити, као што је случај код магнезијума.

Студирањем овог проблема установили смо следеће:

1) ако се таложење  $MnMoO_4$  врши уз разне количине амонијумових соли, мора се до почетка таложења додати утолико више мангана, уколико више има амонијумових соли у таложном раствору и то у размери наведеној у табlici V

Таблица V

Узето g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Подато g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Подато g MnSO <sub>4</sub>	Подато g Mn <sup>2+</sup>
1	1	0,045	0,016
1	5	0,225	0,083
1	10	0,390	0,120
1	20	0,420	0,155

Осим наведеног из таблице V се још види, да уз 10 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> треба додати око 120 mg мангана, да би почело таложење MnMoO<sub>4</sub>, а с том количином мангана може, теориски, да се исталожи око 175 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

2) велико повећање количине амонијумових соли спречава, осим таложење MnMoO<sub>4</sub>, још и таложење MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, што се види из таблице VI.

Таблица VI

Израчунато mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Нађено mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Разлика у %	Подато g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Титрацијом mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Разлика у %
81,9	85,4	+ 43	20	77,1	- 56
81,9	84,9	+ 38	20	77,6	- 49
81,9	82,7	+ 11	10	78,8	- 38
81,9	84,7	+ 35	10	79,2	- 32
81,9	86,8	+ 60	5	81,1	- 9
81,9	92,6	+ 9	6	72,9	- 24
81,9	84,9	+ 38	6	72,9	- 24
81,9	85,5	+ 45	7	80,1	- 22

Таблица VI показује поред тога, да се у току таложења фосфата манганом уз молибдат не ствара чисти MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, него се он таложи у смеси с Mn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, чије присуство условљава сувише високе гравиметриске резултате, док волуметриски резултати показују да таложење фосфата није квантитативно, али да се уз мање количине амонијумових соли добијају резултати с мањим грешкама

При овим испитивањима додавали смо у таложни раствор целу количину NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-соли наједанпут, а таложење фосфата није било квантитативно. Зато је при даљим испитивањима у почетку таложења фосфата уз молибденат додавана мала количина NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-соли, да би се помакао почетак таложења MnMoO<sub>4</sub>, и да би се затим у току таложења сукцесивно повећавала до границе, која би спречила таложење MnMoO<sub>4</sub>, а ипак омогућила квантитативно таложење фосфата.

Према томе таложење фосфата из система PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - 12 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> врши се на следећи начин:

Амонијачном раствору система PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - 12 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> дода се 2 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 g хексамегилентетрамина. Затим се за-

греје до близине кључања и на вруће таложи прикапљивањем раствора, који садржи 1,5%  $MnSO_4$  и 25%  $(NH_4)_2SO_4$ . За таложење 100 mg  $P_2O_5$  треба додати 20 ml заједничког раствора. После тога дода се 1 ml конц.  $NH_3$ , охлади се, филтрује и испере као напред. После испирања алкохолом талог се раствори у 0,1 n  $HCl$  и титрише 0,1 n  $NaOH$ . Резултати анализа изведених на тај начин наведени су у табlici VII.

Таблица VII

Израчунато mg $P_2O_5$	Разлика ml $HCl$ и $NaOH$	Нађено mg $P_2O_5$	Разлика у mg	Разлика у ‰
81,9	23,07	81,9	0,0	0
81,9	23,00	81,6	- 0,3	- 4
81,9	23,11	82,0	+ 0,1	+ 1
81,9	23,15	82,2	+ 0,3	+ 4
81,9	23,09	81,9	0,0	0

Из горњих анализа се види да је таложење и одељивање фосфата из система  $PO_4^{3-} - 12 MoO_4^{2-}$  манганом уз хексаметилентетрамин квантитативно и да се добијају егзактни резултати, али, одређивање се може вршити једино индиректним волуметриским начином, јер се не добија талог одређеног хемиског састава.

Овим испитивањима створене су могућности широке примене одређивања фосфата манганом, па и цинком, уз коришћење свих предности, које ове методе дају према одређивању фосфата магнезијумом.

## И з в о д

Дат је начин квантитативног гравиметриског одређивања алкалних и амонијумових фосфата, таложењем манганом или цинком у облику њихових амонијачних фосфата.

Таложење се врши прикапљивањем 1,5% раствора  $MnSO_4$  односно 1,6% раствора  $ZnSO_4$ , у врућ слабо кисео раствор фосфата, амонијумсулфата и хексаметилентетрамина, а завршава се додавањем мале количине 2% амонијака уз индикаторе бромтимолплаво, односно бромкрезолпурпурно.

На овај начин добијају се, за растворе фосфата чије моралне концентрације нису мање од  $5 \cdot 10^{-8} M P_2O_5$ , гравиметриски резултати с грешком у граници од -4 до +2‰ (таблице I и II).

Потврђена је могућност индиректног волуметриског одређивања фосфата титрацијом фосфорне киселине, која се добије растварањем талоба  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , при чему је доказано да се директно могу титрисати само раствори  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , који не садрже више од 50 mg  $P_2O_5$  (таблица III). Паралелно с овим потврђена је и могућност одређивања фосфата титрацијом талоба  $ZnNH_4PO_4$  (таблица IV).

Дат је начин одређивања фосфата манганом из амонијачних раствора  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_4 \cdot 3 H_2O$ .

У том случају таложење се врши, уз горе наведене експерименталне услове, и то прикапљивањем раствора, који садржи 1,5%  $MnSO_4$  и 25%  $(NH_4)_2SO_4$ , а завршава се додатком 1 ml конц. амонијака.

Овим испитивањима је доказано, да се егзактно одређивање фосфата из система  $PO_4^{3-} - 12 MoO_4^{2-}$  може вршити једино индиректним волуметриским начином, док се гравиметриским начином добијају високи резултати.

Катедра опште хемије Пољопривредног факултета Универзитета у Београду

Примљено, августа 1952

## R É S U M É

### La détermination quantitative l'acide phosphorique par le manganèse et le zinc

par

S. K. Šušić

On a trouvé un procédé pour la détermination quantitative et gravimétrique du phosphate, en présence du hexaméthylène-tétramine, par la précipitation avec le manganèse sous forme de  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , et la zinc sous forme de  $ZnNH_4PO_4$ .

La méthode se base sur le fait que l'hexaméthylène-tétramine libre, par hydrolyse successive, pendant le réchauffement une quantité d'ammoniac équimolaire à la quantité de manganèse (ou de zinc) qu'on ajoute goutte à goutte. En présence des sels d'ammoniac, il maintient le *pH* de la solution de précipitation dans les limites entre 6,4 et 6,8 ce qui rend possible de précipiter la partie principale du phosphate sous forme de  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

De cette façon, on réalise les conditions optimum pour la détermination du phosphate au moyen de *Mn* à partir des solutions diluée dont les concentrations molaires ne sont plus petites que  $5 \cdot 10^{-3} M P_2O_5$ . Pour que la précipitation soit quantitative, c'est-à-dire que le *pH* de la solution soit au-dessus de 7, on ajoute, après le manganèse (ou le zinc) un peu de solution d'ammoniac dilué. de sorte que le *pH* s'élève jusqu'à une valeur nécessaire.

La détermination s'effectue de la manière suivante:

On neutralise une solution acide du phosphate avec de l'ammoniac, en présence de l'indicateur brométhymol-bleu. On ajoute, ensuite 2 g de sulfate d'ammonium et 2 g d'hexaméthylène-tétramine, on chauffe l'ensemble au bain-marie on au bain de sable presqu' à bouillir. On effectue la précipitation en ajoutant goutte à goutte une solution de 1,5% de sulfate de manganèse (ou de 1,6% de sulfate de zinc) (chaque 3 à 4 secondes une goutte) jusqu'à l'apparition de la précipitation cristallinée

du  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  (ou du  $ZnNH_4PO_4$ ) et ensuite on continue à ajouter la solution, mais un peu plus vite (chaque 2 secondes une goutte). Pendant tout ce temps, on continue de chauffer et mélanger la solution de phosphate.

Pour une précipitation de 100 mg de  $P_2O_5$ , il suffit d'ajouter 20 ml d'une solution 1,5%  $MnSO_4$  (ou 1,6%  $ZnSO_4$ ) ce qui dure à peu près 15 minutes. Puis on ajoute rapidement, mais goutte à goutte, une solution d'ammoniac (2%) jusqu'au moment on l'indicateur brométhymol bleu donne une couleur vert foncé (pH 7,4 environ) et on laisse tout se refroidir. On filtre l'ensemble sous vide sur un creuset de Gooch.

On lave la précipitation du  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  avec une solution de 0,1% d'hexaméthylène-tétramine à laquelle on ajoute 2 gouttes d'ammoniac concentré, par litre. On continue le lavage jusqu'à ce que la réaction sur  $SO_4^{2-}$  - ion avec  $BaCl_2$  disparaisse. La précipitation doit être ensuite lavée à l'alcool, séchée à 105°C jusqu'au poids constant et mesurée comme  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

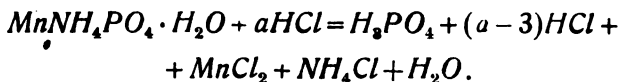
Au moyen d'une détermination du phosphate selon le procédé proposé, on obtient des résultats exacts (voir tableau I et II). En outre, par comparaison avec la méthode de la détermination du phosphate au moyen du Mg, le procédé proposé a les avantages suivants:

1. On obtient, avec une précipitation unique, le  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  (ou de  $ZnNH_4PO_4$ ) chimiquement absolument pur. On sait qu'en utilisant le Mg, le bon résultat ne peut être obtenu qu'après avoir effectué une précipitation double.

2. En ayant le précipité de formule exacte  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , (ou de  $ZnNH_4PO_4$ ) on peut calculer la quantité d'acide phosphorique en séchant le précipité à 105°C et on n'a pas besoin de la transformer en  $Mg_2P_2O_7$ , (ou  $Zn_2P_2O_7$ ), tandis qu'en utilisant le Mg, elle ne peut être déterminée exactement qu'en chauffant le précipité au rouge jusqu'à la transformation en  $Mg_2P_2O_7$ .

## 2

On a trouvé un procédé nouveau pour la détermination volumétrique indirecte du phosphate. On titre l'acide phosphorique qui s'obtient par dissolution du précipité  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  dans de l'acide chlorhydrique en excès selon l'équation:



Le procédé proposé est le suivant:

Le précipité  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  obtenu de la manière décrite plus haut est dissout dans une quantité déterminée de 0,1 n HCl (ml 0,1 n HCl = a). Puis, on procède à une titration avec 0.1 n NaOH (ou KOH) en présence de l'indicateur bromocrésol-

vert jusqu'à une valeur de  $pH$  4,66 ( $ml$  0,1  $n$   $NaOH - b$ ). A  $pH$  4,66, la neutralisation de l'excédent de  $HCl$  et la titration de  $H_3PO_4$  libre comme l'acide monobasique jusqu'à  $NaH_2PO_4$  sont terminées. La fin de la titration se reconnaît en comparant la couleur de la solution titrée avec la couleur de la solution 0,1  $n$   $NaH_2PO_4$ , en utilisant la même quantité d'indicateur.

La différence  $a - b$  étant égale à la quantité de  $ml$  0,1  $n$   $NaOH$  qui serait dépensée pour la titration du reste de l'acide phosphorique de  $HaH_2PO_4$  jusqu'à  $Na_3PO_4$ , selon l'équation



il en résulte qu'à chaque  $ml$  de cette différence correspond la moitié de l'équivalent molaire  $ml$  de la solution 0,1M  $PO_4^{3-}$  (1 mol  $PO_4^{3-} = 94,98$  g) ce qui représente 0,004749 g, on un quart de l'équivalent molaire  $ml$  de la solution 0,1M  $P_2O_5$  (1 mol  $P_2O_5 = 141,96$  g) ce qui correspond à 0,003549 g.

Par conséquent,  $PO_4^{3-}$  et  $P_2O_5$  peuvent être calculés de la manière suivante:

$$PO_4^{3-} = (a - b) \cdot 0,004749 \text{ g} \quad \text{et} \quad P_2O_5 = (a - b) \cdot 0,003549 \text{ g}.$$

*De cette façon, on peut titrer directement les solutions de manganèse-ammonium-phosphate qui contiennent 50 mg  $P_2O_5$  au maximum, tandis que les solutions des  $P_2O_5$  plus concentrées doivent être d'abord diluées jusqu'au volume déterminé, puis, on titre leur partie aliquote qui doit contenir  $P_2O_5$  au-dessous de 50 mg.*

*En appliquant le procédé pour la détermination du phosphate, on obtient des résultats précis (voir tableau III) et, par comparaison avec la détermination gravimétrique, le temps nécessaire pour l'exécution d'une analyse se réduit de 5-6 heures.*

De même il est possible de déterminer le phosphate par la titration du précipité  $ZnN_3H_4PO_4$  (tableau IV).

### 3

On a examiné la possibilité de la détermination du phosphate en utilisant  $Mn$  à partir du système  $PO_4^{3-} - 12 MoO_4^{2-}$ . On constate que cette détermination ne peut être effectuée qu'en appliquant le procédé volumétrique indirect, tandis que le procédé gravimétrique conduit à des résultats trop élevés.

Dans ce cas, le mode de la précipitation du phosphate est le suivant:

A une solution du système  $PO_4^{3-} - 12 MoO_4^{2-}$ , riche d'ammoniac, on ajoute 2 g de sulfate d'ammonium et 3 g d'hexaméthylène - tétramine. On chauffe l'ensemble presque à bouillir et on effectue la précipitation, à chaud, en ajoutant goutte à goutte la solution mélangée contenant 1,5%  $MnSO_4$  et 25%  $(NH_4)_2SO_4$ . Pour la précipitation de 100 mg  $P_2O_5$ , il suffit d'ajouter 20 ml de la solution.

Puis, on ajoute 1 ml d'ammoniac concentré, on procède au refroidissement, à la filtration et au lavage (voir partie I-ère).

Après le lavage à l'alcool, le précipité doit être dissout dans 0,1 *n* HCl et titré avec 0,1 *n* NaOH. Finalement, on calcule la quantité de  $PO_4^{3-}$  ou  $P_2O_5$  de la façon décrite plus haut (partie 2-e).

*En utilisant le procédé pour la détermination du phosphate à partir du système  $PO_4^{3-} - 12MoO_4^{2-}$ , on obtient des résultats exacts. (voir tableau VII).*

Chaire de la chimie générale, Faculté  
de l'Agriculture de l'Université  
de Belgrade

Reçu August 1952

### Литература

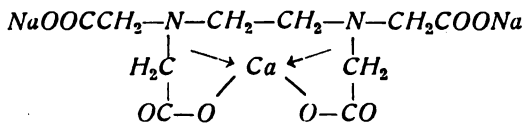
1. R. Fresenius: Anleitung zur quantitativen Chemischen Analyse, Zweite Auflage Braunschweig 1847.
2. W. Gibbs: Amer. J. Sci. 5, 114 (1873); Z. anal. Chem. 12, 306 (1873); Chem. News 28, 51 (1873).
3. F. Mohr: Z. anal. Chem. 12, 87 (1873).
4. H. Neubauer: Z. anorg. Chem. 2, 45 (1892); 4, 25Г (1893); 10, 60 (1895); Z. angew. Chem 9, 439 (1895).
5. F. A. Gooch и M. Austin: Amer. J. Sci. 7, 187 (1894); Z. allg. u. anorg. Chem. 20, 121 (1899); 22, 163 (1900).
6. K. K. Järvinen: Z. anal. Chem 44, 335 (1905); 43, 279 (1904).
7. B. Schmitz: Z. anal. Chem. 45, 512 (1906); 65, 46 (1924).
8. G. Jörgensen: Z. anal. Chem. 45, 273 (1906); 50, 337 (1911); Analyst. 51, 61 (1926).
9. K. Bube: Z. anal. Chem. 49, 587 (1910).
10. L. W. Winkler: Z. angew. Chem. 31, 211 (1918); Z. anal. Chem. 96, 241 (1934).
11. D. Balarew: Z. anorg. Chem. 101, 225 (1917); 102, 239 (1918); 106, 268 (1919); 117, 91 (1921).
12. J. Majdel: Tehn. list. VII 6, 82 (1925); 16, 241 (1925), Arhiv za kem. i farm. I 216 (1927); Z. anal. Chem. 82, 425 (1930).
13. V. Njegovan i B. Marjanović: Godišnjak Sveučilišta u Zagrebu 1924/25—1928/29, 1146 (1929); Z. anal. Chem. 82, 154 (1930); 89, 112, (1932).
14. M. Ishibashi: Mem. Col. Sci. Kyoto imp. Un. XII 1, 23 (1929).
15. I. M. Kolthoff и E. B. Sandell: Анорганска квантитативна анализа, 357, (1951) (прев. В. Његован);
16. С. К. Шушић, Гласник хем. друштва, 17, 321 (1952).
17. J. W. Springer, Z. angew. Chem. 37, 452 (1924).

## Комплексометриско одређивање калцијума у сланој води

од

Александра Мошића

Примена органских реактива проширила је поље рада и повећала је могућности аналитичке хемије. Поред колориметрије и гравиметрије, нове аналитичке методе забележене су и у волуметрији. У низу саопштења о комплексонима *Schwarzenbach* и сарадници описали су особине неких аминокиселина које са поливалентним катјонима граде соли чији молекули претстављају унутрашње комплексе<sup>1)</sup>. Једињења ове класе имају структуру хелата. На пример: калцијум – динатријум – етилен – диамино – тетра – ацетат претставља се формулом



Стабилност алкалноземних хелата етилен-диамино-тетра-сирћетне киселине је толика да ни у алкалној средини не могу да се створе талози калцијумфосфата, калцијумоксалата, баријумсулфата и тако даље<sup>2)</sup>.

Практичну примену нашли су убрзо нитрило-трисирћетна киселина  $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  (триглицин, „трилон А“) и динатријум-етилен-диамино-тетра-сирћетна киселина  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  који се као аналитички реагенси налазе на тржишту под именима „комплексон I“ и „комплексон III“. Као такви служе за волуметриско одређивање кадмијума, кобалта, гвожђа, мангана, никла, цинка, цера, лантана и ретких земаља, бакра, живе, олова, алуминијума, хрома, калцијума, магнезијума и стронцијума<sup>3)</sup>. Техничку примену нашао је „комплексон III“  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и то, за омекшавање котловске и индустријске воде, те га творнице производе под заштићеним именима „версен“, „иминол D“, „трилон B“ и „секвестрен NA2“.

Комплексометриско одређивање калцијума и води разрадили су још *Schwarzenbach* и сарадници<sup>4)</sup>, а доцније су методу испитивали и обрадила *Betz* и *Noll*<sup>5)</sup>, *Diehl* са сарадницима<sup>6)</sup>,



и *Heald* са сарадницима<sup>7)</sup>. Преимућства ове методе над гравиметрским и перманганометрским одређивањем калцијума навеле су *Fiviana* и *Mosera* да покушају одређивање калцијума у растворима шећера<sup>8)</sup>. Успешна примена комплексометрије калцијума на овако специјалном подручју указује на даље могућности.

Одређивање калцијума и магнезијума у засићеној сланој води која служи као сировина за израду соде како по амонијачном тако и по електролитичком поступку, није до сада могло да се врши методом која би својом једноставношћу, брзином и тачношћу могла да задовољи све захтеве свакодневне творничке праксе<sup>9)</sup>. Успеси постигнути применом комплексометријске методе при мерењу тврдоће и одређивању калцијума у пијаћој и индустријској води, дали су потстрек да се покуша мерење концентрације калцијумовх јона у природној сланој води каква се добија из дубинских бушотина. Описујући своју обраду комплексометријске методе *Betz* и *Noll* наводе у прегледу утицаја других јона да 10 g/l хлорида ( $Cl^-$ ) или сулфата ( $SO_4^{2-}$ ) не кваре резултате, и да би вероватно и веће концентрације остале без утицаја. *Diehl* сматра да ове соли уопште не сметају.

Слана вода какву дају дубинске бушотине код Тузле садржи поред натријумхлорида још знатне количине натријумсулфата. У погледу садржаја калцијума разликује се ревер Хукало (практично без калцијума) од ревира Трновац и Борићи чије бушотине дају воду која пре увођења у хелије за електролизу или у апсорбер амонијака мора да се ослободи тврдоће. Анализом се нашло да слана вода ревира Трновац садржи:

везаног хлора, $Cl^-$	5250	<i>mval/l</i>	односно 186,2	<i>g/l</i>
сулфата, $SO_4^{2-}$	155,9	"	"	7,556
калцијума, $Ca^{++}$	35,25	"	"	0,706
магнезијума, $Mg^{++}$	10,03	"	"	0,122
бикарбоната, $HCO_3^-$	12,00	"	"	0,732
карбоната, $CO_3^{2-}$	0,00	"	"	0,000

Алуминијума, гвожђа и других тешких метала има тек у незнатним траговима, јер вода садржи водониксулфида и то око 4 *mval/l*, односно око 70 *mg/l*. Ова анализа углавном одговара ранијим налазима сачуваним у лабораторијама Фабрике соде Лукавац и Солане Крека.

Одређивање калцијума вршило се с раствором комплексона III, хемиски чистог за анализе, каквог га производи творница „*A. G. vorm. B. Siegfried*“ у Швајцарској. Мурексид који с калцијумом даје црвено обојено једињење, мање стабилно од комплексне соли с динатријум-етилен-диамино-тетра-ацетатом, служио је као индикатор. При нестанку калцијумових јона из раствора црвена боја прелази у плаву. Пошто се при раду с пијаћом и индустријском водом показало да је најпогодније додавање индикатора у чврстом стању, у 0,2% смеши с натријумхлоридом, остало се при овом начину,

иако се тиме привидно уноси елемент несигурности у резултате. Поред познате количине натријумхлорида овим се у раствор који се испитује уноси још око  $0,5\text{ g NaCl}$ . Ова несигурност се компензира тиме што се при свим огледима уноси увек иста количина која је мала у односу према садржају соли у природној или разблаженој, сланој води. Ориентациони огледи показали су да у природној засићеној сланој води не може непосредно да се изврши квантитативно одређивање калцијума. Због тога се пришло справљању „модела“ слане воде, разних салинитета и с разном калцијумовом тврдоћом.

Репродуктивност резултата испитана је на растворима који претстављају шест низова концентрација натријумхлорида у води са  $100\text{ mg/l CaO}$  (односно 10 степени тврдоће) приближно. Поједине низове узорака обрадили су разни сарадници, у разне дане, да би се искључила могућност уношења стално исте субјективне грешке. Садржај калцијума у 25 литара матичног раствора калцијумхлорида утврђен је перманганометриски са  $\text{Ca} = 34,51\text{ mval/l}$  и аргентометриски по *Mohru* са  $\text{Cl} = 34,60\text{ mval/l}$ . Средња вредност даје  $968\text{ mg/l CaO}$ . Низови концентрација натријумхлорида справљени су у десетоструко разблаженим растворима калцијумхлорида који су према томе имали  $97\text{ mg/l CaO}$ . Комплексометриско одређивање калцијума вршило се, као и доцније, у стакленом пехару на белој подлози, на узорцима од  $100\text{ ml}$  с десетонормалним раствором из микробирете. Већ ова серија одређивања показала је двоје: прво, да се при концентрацијама соли резултати повећавају, и друго, да с порастом садржаја  $\text{NaCl}$  опажање еквивалентне тачке постаје теже. Код ниских концентрација индикатор мења боју све до чистог плавог и тек нестанак последњег трага црвеног претставља крај титрације. При вишим концентрацијама соли примеса црвеног се не губи сасвим, тако да је много теже да се оцени у ком је тренутку реакција завршена. У овом случају показало се да је пре стицања рутине добро ако се спреме три узорка. Први се претитрише, а у друга два се боја индикатора пажљиво дотера до истоветности с првим. Другим речима, не долива се комплексон до почетка промене, или до неке средње боје (као у ацидиметрији с метилоранжом) него до промењене и даље непромењиве боје, без обзира, да ли се постигло плаво, плаво-љубичасто или сиво-плаво. С истим мерилом о завршетку реакције мора да се одреди и фактор десетонормалног раствора комплексона, јер се промена боје, за појмове из свакодневне волуметриске праксе, не дешава нагло него постепено.

Да би се испитало цело подручје у коме могу да се очекују резултати одређивања калцијума у природној сланој води, справљени су раствори у низовима концентрација натријумхлорида са 5, 10, 50, 200 и  $500\text{ mg/l CaO}$ . Сви ови раствори справљени су одговарајућим разблаживањем делова истог матичног раствора калцијумхлорида са  $968\text{ mg/l CaO}$ .

Таблица 1  
Репродуктивност резултата

Раствори садрже приближно 100 mg/l CaO							
NaCl g/l	Утрошак n/10 комплексона III у милилитрима						Просечне вредности
	I	II	III	IV	V	VI	
0,00			3,61	3,62	3,53	3,54	3,58
2	3,50	3,60	3,51	3,58	3,51	3,50	3,53
5	3,50	3,60	3,50	3,60	3,52	3,52	3,54
10	3,48	3,56	3,59	3,59	3,56	3,51	3,55
15	3,30	3,56	3,54	3,60	3,55	3,54	3,52
20	3,26	3,48	3,58	3,64	3,52	3,53	3,50
30	2,70	3,30	3,56	3,69	3,53	3,52	3,38
40	3,40	3,44	3,72	3,82	3,52	3,53	3,57
50	2,60	3,40	3,72	3,74	3,54	3,55	3,43
60	2,74	3,50	3,70	3,60	3,54	3,54	3,44
70	3,30	3,46	3,72	3,80	3,52	3,52	3,55
80	3,28	3,48	3,74	3,82	3,53	3,52	3,56
90	3,00	3,50	3,70	3,68	3,52	3,52	3,49
100	3,38	3,56			3,53	3,54	3,50
120	3,30	3,42			3,54	3,53	3,45
150	3,20	3,67			3,52	3,54	3,48
175	3,40	3,54			3,72	3,74	3,60
200	3,40	3,70			3,80	3,82	3,68
220	3,50	3,80			3,84	3,83	3,74
250	3,58	3,90			3,90	3,92	3,83
280	3,70	4,10			4,02	4,00	3,96
300	3,70	4,10			4,02	4,02	3,96
320	3,80	4,15			4,20	4,22	4,09
340	4,50	4,30			4,36	4,30	4,37
360	5,00	4,70			4,36	4,36	4,61

У разблажене растворе калцијумхлорида додавало се пре-кристијалисаног и осушеног натријумхлорида (без трагова  $Ca^{++}$  према  $C_2O_4^{--}$ ) одмереног с тачношћу од 0,1 g. Таблица 2 даје преглед постигнутих резултата титрисања. У колонама се налазе просечне вредности за два одређивања. Ради потпуности прегледа поново су уврштене и вредности из последњег ступца претходне таблице.

Из ове таблице добија се потврда ранијег искуства да се налази повећавају са порастом концентрације натријумхлорида. Запажа се да граница употребљивости методе зависи од садржаја калцијумхлорида и да неправилно расте при порасту тврдоће. *Betz*-ова претпоставка да сме да се прекорачи вредности од 10 g/l Cl<sup>-</sup>, односно 16,6 g/l NaCl, тачна је отприлике до 200 g/l NaCl у случају да вода садржи мање од 100 mg/l CaO, до 150 g/l NaCl за тврдоће око 100 mg/l CaO, и до 50 g/l NaCl изнад 100 mg/l CaO. У оквир овог рада није долазило у обзир испитивање појединачних или једновремених угицаја натријумхлорида и калцијумхлорида на дисоцијацију и активност јонизованог динатријум-етилен-диамино-тетра-ацетата, али резултати приказани у претходним таблицама, као и запажање о начину мењања боје индикатора пред еквивалентном тачком, намећу

Таблица 2  
Промене налаза комплексометриске титрације калцијума  
с порастом садржаја натријумхлорида

Натријум- хлорид грам на литар	Садржај калцијума, CaO mg/l					
	5	10	50	100	200	500*)
2	0,18	0,36	1,81	3,53	7,20	17,72
5	0,18	0,36	1,82	3,54	7,20	17,70
10	0,18	0,36	1,83	3,55	7,21	17,75
15	0,18	0,36	1,84	3,52	7,21	17,73
20	0,18	0,36	1,83	3,50	7,22	17,72
30	0,18	0,36	1,84	3,38	7,31	17,70
40	0,18	0,37	1,86	3,57	7,32	17,73
50	0,18	0,36	1,86	3,43	7,41	17,72
60	0,18	0,36	1,85	3,44	7,40	17,78
70	0,18	0,36	1,85	3,55	7,40	17,80
80	0,18	0,36	1,85	3,56	7,41	17,90
90	0,18	0,36	1,84	3,49	7,42	17,90
100	0,18	0,36	1,85	3,50	7,46	18,00
120	0,18	0,36	1,86	3,45	7,51	18,05
150	0,18	0,36	1,85	3,48	7,52	18,10
175	0,18	0,36	1,85	3,60	7,49	18,07
200	0,18	0,36	1,85	3,68	7,50	18,10
220	0,18	0,36	1,85	3,74	7,56	18,10
250	0,18	0,41	1,85	3,83	7,61	18,10
280	0,18	0,41	1,86	3,96	7,71	18,12
300	0,19	0,42	1,86	3,96	7,81	18,18
320	0,20	0,41	1,90	4,09	7,79	18,22
340	0,24	0,42	1,90	4,37	7,91	18,33
360	0,30	0,43	1,90	4,61	8,00	18,30

претпоставку о већој реактивности јона  $[(HO_2C)_2N \cdot C_2H_4 \cdot N(CO_2)_2]^{2-}$  него молекула  $(HO_2C)_2H \cdot C_2H_4 \cdot N(CO_2Na)_2$ . С обзиром да природна слана вода садржи осим натријумхлорида још знатне количине натријумсулфата, испитан је утицај ове

Таблица 3  
Утицај натријумсулфата на комплексометриско  
одређивање калцијума  
(Раствори са 10<sup>0</sup> mg/l CaO приближно)

$Na_2SO_4$ g/l	n/10 ком- плексон III ml	$Na_2SO_4$ g/l	n/10 ком- плексон III ml
2	3,60	100	3,83
5	3,58	120	3,98
10	3,51	150	4,19
15	3,53	175	4,07
20	3,66	200	4,30
30	3,53	220	4,23
40	3,48	250	4,51
50	3,52	280	4,65
60	3,86	300	4,80
70	3,81	320	4,55
80	3,75	340	5,26
90	3,86	360	5,70

\*) Рађено с биретом од 25 ml, с поделом од 0,1 ml.

соли на тачност комплексометрије калцијума за случај који приближно одговара десетини тврдоће слано воде. Раствори су справљени десетоструким разблаживањем матичног раствора, тако да су добијена три низа концентрација  $Na_2SO_4$  у води с  $97 \text{ mg/l CaO}$ , односно с 10 немачких степени тврдоће приближно. Као и натријумхлорид, натријумсулфат био је прекристалисан, потпуно осушен и испитан у погледу отсуства калцијума помоћу амонијумоксалата. Резултати приказани у таблица претстављају просек трију низа мерења.

И овде резултати расту с порастом концентрације соли али утицај натријумсулфата је оштрији. Већ изнад  $50 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$  резултати постају сувише високи, док је код кућињске соли ова граница даље, око  $150 \text{ g/l}$ .

Средње вредности низова из двеју претходних таблица, сведене за бројеве испод границе употребљивости, помножене с 28 треба да дају концентрацију  $CaO \text{ mg/l}$  у растворима. Таблица 4 даје преглед отступања од теориске вредности.

Таблица 4  
Отступања од теориске вредности

$CaO \text{ mg/l}$ приближно	5	10	50	100	100	200	500
$NaCl \text{ g/l}$ интервал концентрације	од 280	до 220	од 300	до 150		од 40	до 90
$Na_2SO_4 \text{ g/l}$ интервал концентрације					2 50		
$ml \text{ n/10}$ комплексона III просечно	0,18	0,36	1,85	3,50	3,55	7,24	17,76
$CaO \text{ mg/l}$ , аналитички налаз под претпоставком да је раствор тачно $n'10 \text{ c } f' = 1,0000$	5,04	10,08	51,80	98,0	99,4	202,7	497,3
$CaO \text{ mg/l}$ , аналитички налаз помножен с разблажењем матичног раствора	1008	1008	1036	980	994	1014	995
Просек аналитичких налаза $mg/l CaO$							1005
Према томе фактор $n/10$ комплексона III							$f = 0,9632$
Кориговане вредности за налаз $CaO \text{ mg/l}$ у матичном раствору	971	971	998	944	957	977	958
Релативно отступање коригованих вредности од броја $958 \text{ mg/l}$ у %	+0,31	+0,31	+3,10	-2,48	-1,14	+0,93	-1,03

На основу ових резултата пришло се одређивању калцијума у природној сланој води. Позната запремина разблажена је у одмерној тиквици од 1000 ml. Тако разблажена слана вода процеђена је кроз хартију средње густине и од филтрата је пипетом пренето по два узорка у јенске чаше. Додато је по 4 ml нормалног раствора натријумхидроксида и с врха ножа мало индикаторске смеше соли и мурексида. За ово титрсање припремљен је нов раствор комплексона III  $n/10$  с фактором 1,0325. Титрација се изводила из микробирете без претходног грејања узорка. Резултате приказује таблица 5.

Таблица 5

Садржај калцијума у сланој води ревира Трновац

Узорци од 100 ml		а	б	в
Разблажење		2	5	10
Утрошено ml $n/10$ комплексона III	I	17,34	6,82	3,42
	II	16,94	6,82	3,38
Средња вредност $mval/l$		17,14	6,82	3,40
Сведено на првобитну концентрацију $mval/l$		34,28	34,10	34,00
Кориговано фактором $mval/l$		35,39	35,21	35,11
Просечна вредност за калцијум		Ca <sup>++</sup> $g/l$		0,706
Релативна отступања у % <sub>0</sub>		0,42	0,00	-0,28

Резултати се одлично слажу с вредношћу за калцијум која је наведена у прегледу састојака слане воде на почетку овог саопштења. Тај број је био резултат перманганометриског одређивања преко калцијумоксалата, по методи и претходној припреми узорка каква је уобичајена у индустрији алкалија. Помоћу комплексона III може према горњим резултатима на моделима и природној сланој води да се избегне дуготрајни аналитички поступак који се састоји од таложења дво- и тровалентних катјона помоћу натријумхидроксида и карбоната, цеђења, растварања талоба у соној киселини, издајања тровалентних катјона амонијаком, другог цеђења, затим таложења калцијумоксалата, после чега тек долази треће цеђење, поновно растварање оксалата у минералној киселини и титрсање ослобођене оксалне киселине.

Резултати из таблице 2 осим тога потврђују Betz-ово предвиђање да 10  $g/l$   $Cl_2$ , односно 16  $g/l$   $NaCl$ , и 10  $g/l$   $SO_4^{--}$ , односно 15  $g/l$   $Na_2SO_4$ , нису горње границе концентрације тих соли које би омеле комплексометриско одређивање калцијума. Ове граничне концентрације леже знатно више и у најнеповољнијем случају, али ипак постоје, тако да је Diehl ово уопштавање о неосетљивости методе према хлоридима и сулфатима било сувише оптимистичко. На тај начин доказано је да се калцијум у природној сланој води

може да одреди врло брзим поступком, а с тачношћу која не отступа од оксалатне методе. Овај резултат применљив је и на растворе који отпадају приликом регенерације природних и вештачких пермутита за омекшавање котловске напојне воде. Тиме је употребљивост једноставног и поузданог комплексометриског поступка за одређивање калцијума проширена на још једно подручје хемиске технологије.

Слични резултати могу да се очекују за магнезијум са ериохром-црним као индикатором.

Својим вредним сарадницама, хемотехничарима *Нади Шанкови*, *Сенији Кевчић* и *Живки Шефановић* и на овом месту желим да изразим своју захвалност за многобројна аналитичка одређивања чији су резултати наведени у овом саопштењу.

#### И в в о д

Испитана је применљивост комплексометриског одређивања калцијума у природној zasiћеној сланој води. Као реактив примењен је десетонормални раствор динатријум-етилен-диамино-тетра-ацетата („комплексона III“, „версена“) а као индикатор мурексид. Високе концентрације соли увећавају налазе, те је због тога потребно да се узорак разблажи бар два пута. У том облику је метода веома погодна и сигурна за техничку анализу слане воде на улазу у постројење за израду амонијачне или електролитичке соде.

Хемиска лабораторија  
Фабрике соде Лукавац

Примљено 10-XI-1952

### Z u s a m m e n f a s s u n g

#### Komplexometrische Kalziumbestimmung in Salzsole

von  
Aleksandar Mošić

Es wurde die Anwendbarkeit der komplexometrischen Kalziumbestimmung in gesättigter Salzsole nachgeprüft. Modelversuche ergaben dass der Farbumschlag des als Indikator angewendeten Murexids bei hohen Salzkonzentrationen so träge wird, dass man die gesättigte Salzsole wenigstens auf das zweifache Volumen verdünnen muss, um einwandfreie Resultate zu erhalten. Im Uebrigen ist das volumetrische Verfahren mit „Komplexon III“ an Zuverlässigkeit den älteren Methoden zur Kalziumbestimmung gleichwertig, und an Einfachheit und Schnelligkeit entschieden überlegen. Das Verfahren eignet sich vorzüglich zur Ueberwachung des Kalziumgehaltes von Salzsole vor dem Eintritte in Ammoniaksoda- oder Elektrolisieranlagen.

Chemisches Laboratorium  
der Sodafabrik Lukavac

Eingegangen 10-XI-1952

## Литература

- 1) *Schwarzenbach G.* и сарадници - *Helv. Chim. Acta* 29, 811 (1946), 30, 1798 (1947), 31, 1029 (1948)
- 2) *Frydlender J. H.* - *Revue Prod. Chim.* 53, 116 (1950).
- 3) Anonim, „Komplexon-Methoden“, проспект творнице „A. G. vorm. B. Siegfried“, Zofingen (Швајцарска).
- 4) *Biedermann W., Schwarzenbach G.* - *Chimia* 2, 58 (1948).
- 5) *Betz J. D., Noll C. A.* - *J. Amer. Water Works Ass.* 42, 49 (1950).
- 6) *Diehl H., Goetz C. A., Hach C. C.* - *J. Amer. Water Works Ass.* 42, 40 (1950).
- 7) *Heald I. A., Coates K. B., Edwards J. E.* - *Industrial Chemist* 26, 428 (1950).
- 8) *Fivian W., Moser M.* - *Chimia* 5, 181 (1951).
- 9) *Мошић А.*, - *Хемиски преглед* 2, 25 (1951).





## **Прилог познавању стара целулозе\*)**

### **II. Појава тиксотропије код карбоксиметилцелулове.**

**Њена зависност од степена супституције  
и степена полимеризације.**

**(Претходно саопштење)**

**од**

**Александра Хоровица**

Тиксотропија је, по дефиницији, изотермни прелаз гела у сол услед потреса; с враћањем у стање гела при мировању (1, 2, 3). Појава тиксотропије не манифестује се само код гелова, већ и код суспензија и код раствора који показују такозвани структурни вискозитет. Да би један систем показивао појаву тиксотропије потребно је да дисперговане, односно суспендоване честице имају анизодијаметричан облик — елипсоида, штапића, плочица итд.

Испитивања тиксотропије су досад вршена углавном на геловима и суспензијама. Утврђивана је тиксотропија самог система и утицај додатка разних електролита на тиксотропију. Ми смо овде први пут искористили могућност промене облика честица и тако смо испитали утицај различитог облика исте супстанце на тиксотропију њених раствора.

Течности, односно раствори, чија брзина тока је право сразмерна примењеном притиску називају се нормалним течностима. Код лиофилних колоида се показује знатно отступање у том смислу што брзина тока њихових раствора не-сразмерно брже расте с притиском. Вискозитет многих таквих солова се, дакле, закономерно смањује с повећањем примењеног притиска. Наведена појава тешко може да се објасни искључиво солватацијом појединачних, кинетички самосталних честица. Стога је, као допуна теорије солватације честица, постављена теорија стварања одређене структуре у соловима, која им даје нарочите особине. Претпоставља се да мицеле и поједини молекули високополимерних једињења, који имају издужен облик, подлежу међусобном утицају, стварајући лабаве агрегате по целој запремини сола. По тој замисли би се стварала нека врста мреже међу собом повезаних честица, услед чега лиофилни сол добија карактер еластичног тела и

\* Саопштено на II Саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952 год.

показује извесне механичке особине које се не појављују при правим растворима такозваних кристалоида. Такав сол се назива структурираним, а његов вискозитет структурним или аномалним вискозитетом. Унутрашња структура има веома малу стабилност, покретљива је и лако се разара.

Унутрашња структура сола (еластичне силе колоидне "мреже") отежава његов ток кроз капилару вискозиметра, услед чега се добијају веће вредности вискозитета него у неструктурираним соловима исте концентрације. Што је већи притисак под којим тече раствор кроз капилару, јаче се разара унутрашња структура сола, утолико је нижи вискозитет; а вискозитет се смањује и разарањем лабилне унутрашње структуре погресом, на пр. у вискозиметру по *Höppler*-у. Природа еластичних сила које делују у структурираним соловима још није потпуно разјашњена.

Увођењем појма структурираног раствора постаје разумљива и појава тиксотропије многих раствора лиофилних колоида. Механички утицај на структуриране солоне (непосредан потрес или мешање, протискивање кроз уске капиларе итд.) изазива опадање вискозитета, што се објашњава привременим разарањем унутрашње структуре раствора лиофилног колоида. При мировању поново се у таквом раствору успоставља структура и раствор стиче свој првобитни вискозитет. Оглед може много пута да се понови, а баш та реверзибилност је карактеристична за појаву тиксотропије.

Многи раствори лиофилних колоида показују јасно изражену тиксотропију (тиксотропни солони). Разарањем унутрашње структуре таквих раствора механичким утицајем они ипак не постају нормално вискозни; њихов вискозитет је и у овом случају резултат много већег унутрашњег трења него код правих раствора кристалоида исте концентрације. То значи, да само хипотеза стварања унутрашње структуре — без теорије солватације — није у стању да објасни запажене особности вискозитета лиофилних колоида.

При сваком солу с честицама анизодијаметричног облика — било да су то агрегати од мањих молекула, било да су то макромолекули — може да се очекује појава тиксотропије. Деривати целулозе, ланчasti молекули знатне дужине, дакле изразито анизодијаметричног облика, морали би у раствору свакако да показују појаву тиксотропије. Требало је, дакле, да прво утврдимо постојање тиксотропије код ових система и затим да испитамо у ком обиму утичу на оријентацију ланчастих молекула целулозе, тј. на могућност стварања унутрашње структуре раствора:

а) степен полимеризације целулозе (тј. број глукопиранозних јединки у ланчастом молекулу, односно дужина молекулског низа) и

б) степен супституције (тј. број супституисаних хидроксилих група у глукопиранозној јединки).

Дужину ланчастог молекула целулозе можемо да смањимо деполимеризацијом (на пр. помоћу алкалне оксидације), а увођењем супституената у бочни низ знатно се мења облик ланчастог молекула целулозе.

Ми смо, према томе, извели две серије испитивања на карбоксиметилцелулози. У првој серији смо испитали особине раствора карбоксиметилцелулоза различитог степена супституције, а истог степена полимеризације. Ове карбоксиметилцелулозе смо справили помоћу нарочитог поступка етарификовања, под азотом, у потпуном отсуству кисеоника. У другој серији смо испитали особине раствора карбоксиметилцелулоза различитог степена полимеризације, а практично истог степена супституције. Ове карбоксиметилцелулозе справили смо на тај начин што смо оплемењену целулозу претходно деполимеризовали „сазревањем“, тј. оксидацијом алкализоване целулозе ваздушним кисеоником. Целулозу са овако скраћеним ланчастим молекулом смо затим етарификовали по уобичајеном поступку.

Појаву тиксотропије изазивали смо и пратили је мерењем промене вискозитета у вискозиметру по *Höppler*-у. При сваком узастопном мерењу, изведеном у кратким временским размацима, поново се, услед падања куглице, потресе сол – јаче се разори постојећа структура и услед тога се добива све мањи вискозитет. Ако су временски размаци дужи, постоји могућност да се структура регенерише и да се тиме вискозитет поново повећа за изванредан износ. При довољно дугом стајању, тј. мировању, структура се у толикој мери поново успостави да се опет добије првобитна вредност вискозитета. Пре свега смо проверили ту појаву и тиме утврдили постојање тиксотропије код водених раствора карбоксиметилцелулозе. Ова мерења смо извели на карбоксиметилцелулози ниског степена полимеризације и ниског степена супституције, исправљеној од котонина. Резултати су наведени у табlici 1 и дијаграму 1. Резултати мерења (дијаграм 1) приказани су на два начина. Једном изражени променом апсолутног вискозитета услед потреса падом куглице у вискозиметру (крива I), а затим изражени у облику процената почетног вискозитета, узетог као 100% (крива II). Обе криве, али нарочито изразито крива II, показују реверзибилност промене вискозитета. После пада на скоро 80% почетног вискозитета, постигнутог разарањем унутрашње структуре четворократним падањем куглице у вискозиметру, раствор, практично, поново постиже првобитни вискозитет успостављањем структуре, ако му се за то да довољно времена. Ова потпуна реверзибилност недвосмислено доказује постојање тиксотропије код ових система. Постигнути минимум вискозитета није нарочито низак услед ниске вредности степена полимеризације полазне сировине, котонина; закономерност ове појаве огледа се и на кривама приказаним на дијаграму 5.

У таблицама 2—8 и на дијаграмима 2 и 3 наведена су мерења изведена на карбоксиметилцелулозама подједнаког степена полимеризације, али различитог степена супституције, справљеним од одмашћеног домаћег памука у потпуном отсуству кисеоника, под пречишћеним азотом. И ту су резултати мерења вискозитета приказани у једном случају падом апсолутног вискозитета (дијаграм 2), а у другом случају у облику процената почетне вредности вискозитета (дијаграм 3).

У таблицама 9-13 и на дијаграмима 4 и 5 наведена су мерења изведена на карбоксиметилцелулозама приближно подједнаког степена супституције (око 0,7), а све мањег степена полимеризације. Резултати су и овде приказани на два начина, као и на дијаграмима 1—3. Ови етри су справљени од оплемењене целулозе на тај начин што је алкализовање целулозе вршено при собној температури с раствором натријум хидроксида концентрације 40%, а сазревање је вршено у трајању од 3, 6, 9, 12 и 24 часа при 30°C.

Сва мерења су извођена тако што су раствор и куглице стављени у вискозиметар у подне, затим је вискозиметар одмах обрнут, а прво мерење је изведено сутрадан ујутру. То је учињено стога да би, после стављања куглице, било довољно времена мировања како би се, оријентацијом честица, што потпуније успоставила првобитна структура и тиме добила почетна вредност вискозитета структурираног раствора. Сва наредна мерења вршена су затим у кратким, по могућству подједнаким временским интервалима и код свих етара са истом куглицом

Таблица 1 (дијаграм 1)

Оријентационо мерење ради утврђивања појаве тиксотропије.  
Карбоксиметилцелулоза од *којонина*. Степен полимеризације  $\sim 800$ , степен супституције  $\sim 0,6$

Бр.	Време мерења од почетка огледа		% почетног вискозитета	Бр.	Трајање падања куглице		% почетног вискозитета	Бр.	Време мерења од почетка огледа		Трајање падања куглице	% почетног вискозитета			
	мин.	сек.			мин.	сек.			мин.	сек.					
1	0	274	100		120	239			245	227					
2	15	257	93,8		135	235		5	270	227		82,1			
	30	260			147	235			295	225					
	45	260			160	238			315	225					
	60	250			170	232			330	224					
	70	253			182	232			390	231					
3	80	246	86,5	4	195	231	84,3	6	510	254	84,3	84,3			
	95	241				207			228				7	690	260
	105	237				220			230				8	1410	267
						230			229				9	1425	253

Примедба: За цртање криве на дијаграму 1 узете су само вредности које су означене редним бројевима. Остале вредности у табlici су наведене да би се видели број потреса и временски размаци између појединих потреса.

**Зависност тиксотропије од степена супституције  
(дијаграми 2 и 3)**

Одређивање тиксотропије етара константног степена полимеризације, а различитог степена супституције. Карбокси-метил етри целулозе од одмашћеног памука, справљени у атмосфери азота.

**Таблица 2**  
Степен супституције 0,20

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	72,0	100,
2	5	37,0	51,5
3	10	35,0	48,0
4	15	34,0	47,0
5	20	34,0	47,0
6	25	33,0	46,0

**Таблица 3**  
Степен супституције 0,47

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	384,0	100
2	15	282,0	74,0
3	30	273,0	71,0
4	45	266,0	69,0
5	60	257,0	67,0
6	75	249,0	65,0

**Таблица 4**  
Степен супституције 0,70

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	1100	100
2	40	562	51,0
3	80	447	41,0
4	120	426	39,0
5	160	420	38,0
6	200	417	38,0

**Таблица 5**  
Степен супституције 0,76

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	876	100
2	30	520	59,0
3	60	441	50,0
4	90	416	47,0
5	120	413	47,0
6	150	409	47,0

**Таблица 6**  
Степен супституције 0,88

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	813	100
2	30	574	71,0
3	60	521	64,0
4	90	483	59,0
5	120	469	58,0
6	150	460	56,5

**Таблица 7**  
Степен супституције 1,35

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	358	100
2	15	357	100
3	30	356	100
4	45	356	100
5	60	356	100

**Таблица 8**  
Степен супституције 1,98

Бр.	Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
1	0	215	100
2	10	215	100
3	20	215	100
4	30	215	100
5	40	216	100

**Зависност тиксотропије од степена полимеризације  
(дијаграми 4 и 5)**

Одређивање тиксотропије етара све мањег степена полимеризације, а приближно подједнаког степена супституције: ~0,6. Карбоксиметил етри од оплемењене целулозе. Алкализовање вршено с 40%-ним натријумхидроксидом, сазревање на 30° све дужег трајања.

**Таблица 9 (крива 1)  
Трајање сазревања 3 часа**

Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
0	255	
25	227	89
49	217	85,1
72	212	83,1
91	210	82,35
115	209	81,96
139	208	81,57
161	208	81,57

**Таблица 10 (крива 2)  
Трајање сазревања 6 часова**

Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
0	230	
19	204	88,7
37	199	86,5
54	197	85,6
72	196	85,2
89	195	84,7
107	195	84,7
124	195	84,7

**Таблица 11 (крива 3)  
Трајање сазревања 9 часова**

Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
0	126	
12	109	86,5
22	108	85,7
32	108	85,7
43	108	85,7
53	108	85,7

**Таблица 12 (крива 4)  
Трајање сазревања 12 часова**

Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
0	118	
8	108	91,5
16	104	88,1
25	104	88,1
37	104	88,1

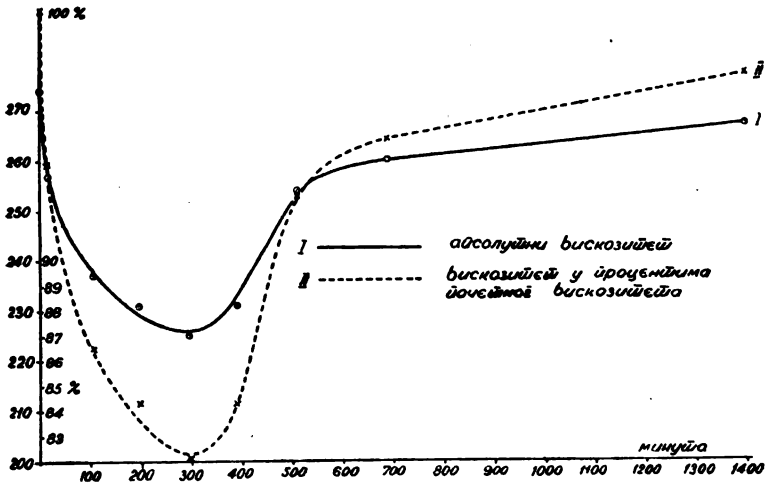
**Таблица 13 (крива 5)  
Трајање сазревања 24 часа**

Време мерења од почетка огледа минута	Трајање падања куглице секунди	% почетног вискозитета
0	88	
7	85	96,6
14	83	94,3
19	83	94,3
27	83	94,3

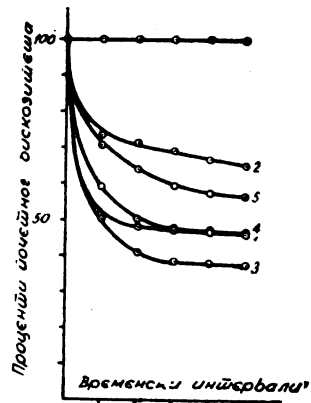
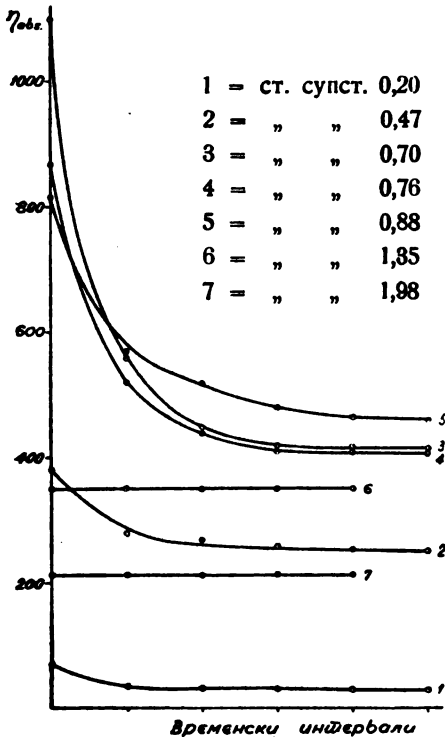
**Дискусија резултата**

Резултати испитивања, приказани у 13 таблица и 5 дијаграма, показују да код ових система постоји изразита тиксотропија као последица анизодијаметричног облика макромолекула ових деривата целулозе. Поред проверавања потпуне реверзибилности промене вискозитета ових раствора (таблица 1 и дијаграм 1), чиме је утврђена њихова тиксотропија, изведене су две серије испитивања:

Дијаграм 1  
Оријентационо мерење ради утврђивања тиксотропије  
(Таблица 1)



Дијаграми 2 и 3  
Зависност тиксотропије од степена супституције  
(Таблице 2—8)

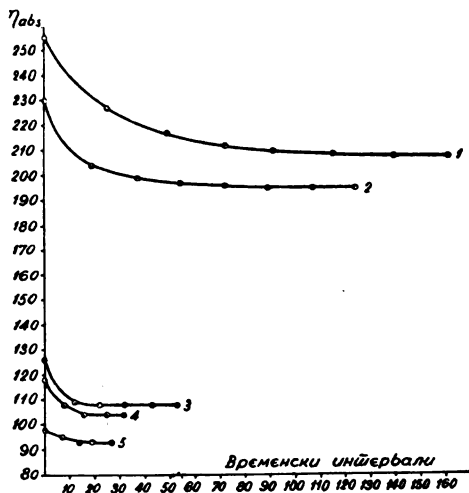


- |   |   |            |      |
|---|---|------------|------|
| 1 | = | ст. супст. | 0,20 |
| 2 | = | "          | 0,47 |
| 3 | = | "          | 0,70 |
| 4 | = | "          | 0,76 |
| 5 | = | "          | 0,88 |
| 6 | = | "          | 1,35 |
| 7 | = | "          | 1,98 |



1. утврђивање зависности тиксотропије од степена супституције карбоксиметилцелулозе при константном степеноу полимеризације (таблице 2—8 и дијаграми 2 и 3) и

Дијаграм 4  
Зависност тиксотропије од степена полимеризације (Таблице 9—13)



може да се протумачи чињеницом што су при овим степенима супституције супституенти веома несиметрично распоређени дуж ланчастог молекула целулозе и тиме онемогућавају стварање унутрашње структуре раствора, која је услов за појаву тиксотропије.

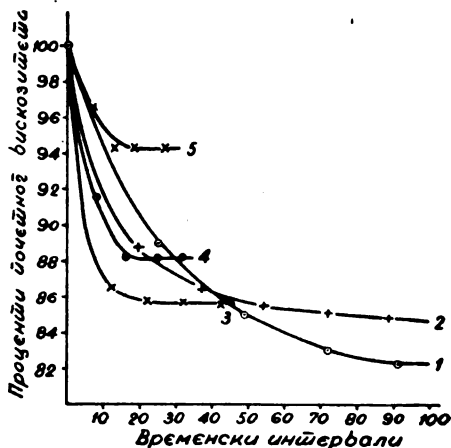
б) Да је најизразитија тиксотропија при степеноу супституције 0,7 (крива 3 на дијаграму 3) — то значи кад се на три глукопиранозне јединке у ланчастом молекулу целулозе налазе два супституента. Овај степен супституције показује знатну симетричност и суседни ланчasti молекули могу да се оријентишу тако да супституисана глукопиранозна јединка једног ланчастог молекула може да се постави према несупституисаној глукопиранозној јединки другог ланчастог молекула. То омогућава највеће међусобно прибли-

2. утврђивање зависности тиксотропије од степена полимеризације при константном степеноу супституције (таблице 9—13 и дијаграми 4 и 5).

Резултати прве серије испитивања показују:

а) да при вишим степенима супституције (1,35 и 1,98 — криве 6 и 7 на дијаграмима 2 и 3) нема тиксотропије; раствор није структуриран, јер и при више пута поновљеном потресу вискозитет задржава своју почетну вредност. То понашање

Дијаграм 5  
Зависност тиксотропије од степена полимеризације (Таблице 9—13)



жавање ланчастих молекула у раствору, оптималну оријентацију, најстабилнију структуру; а тиме и најизразитију тиксотропију, што се види и по паду вискозитета при том степену супституције, тј. при овом степену супституције имамо највећу разлику између почетног и крајњег вискозитета, дакле најстабилнију и најбоље оријентисану структуру. Мање погодном расподелом супституената може да се објасни слабије изражена тиксотропија код карбоксиметилцелулоза других степена супституције, услед смањене могућности стварања структурираног раствора, тј. мање симетричног облика ланчастих молекула ових степена супституције карбоксиметилцелулозе.

Резултати друге серије испитивања (таблице 9—13 и дијаграми 4 и 5) показују да се тиксотропија смањује при опадању дужине ланчастог молекула целулозе. Краћи молекули стварају не само мање структуриране растворе, који слабије утичу на величину вискозитета, већ и лабавије структуре које се лакше разарају. Тако се, на пр., на дијаграму 5 види да раствор карбоксиметилцелулозе највишег степена полимеризације (крива 1) показује најјачи пад вискозитета, што значи да је најјаче структуриран. Међутим раствор карбоксиметилцелулозе најнижег степена полимеризације (крива 5) показује најмањи пад вискозитета, тј. најмање је структуриран.

Испитивања се настављају.

#### И в в о д

Испитана је зависност тиксотропије раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције при подједнаком степену полимеризације и од степена полимеризације при приближно подједнаком степену супституције. Да би се утврдило да ли код ових система постоји појава тиксотропије претходно је изведен оријентациони оглед који је показао да вискозитет раствора, прелазећи кроз минимум, после довољно дугог мировања раствора у вискозиметру, поново постиже почетну вредност.

Утврђено је да раствори карбоксиметилцелулозе виших степена супституције (1,35 и 1,98) нису тиксотропни, што се тумачи несиметричним обликом макромолекула који омогућава структурирање раствора. Најјаче је изражена тиксотропија при карбоксиметилцелулози степена супституције 0,7 (2 супституента на 3 глукопиранозне јединке) који је, према томе, и најјаче структуриран, јер је макромолекул симетричног облика што омогућава висок степен међусобне оријентације.

Зависност тиксотропије од степена полимеризације манифестује се на тај начин што изразитост тиксотропије опада са скраћивањем дужине ланчастог молекула целулозе, тј. с повећањем деполимеризације.

Мерења су вршена помоћу вискозиметра по *Hörpler*-у. Испитивања се настављају.

Српска академија наука,  
Хемиски институт, Београд.

Примљено децембра 1952

## SUMMARY

## Investigations on cellulose ethers.

II. Relation between the thixotropy and the degree of substitution, *vz.* the degree of polymerization of carboxymethyl cellulose solutions.

(Preliminary communication)

by

Aleksandar Horovic

Investigations have been carried out on the interdependence of the thixotropy of carboxymethyl cellulose solutions with the DS, the DP held constant, and with the DP, by the DS nearly equal.

To check the existence of the phenomenon of thixotropy in these systems an orientational investigation was performed previously. It proved that the viscosity of the carboxymethyl cellulose solution, passing through a minimum, reached its initial value again after a sufficiently long time of resting in the viscometer.

Carboxymethyl cellulose solutions of higher degrees of substitution (1.35 and 1.98) showed no thixotropy, what could be accounted for by the unsymmetrical shape of the macromolecules, so inhibiting the formation of a structured solution.

Carboxymethyl cellulose with a DS of 0.7 (2 substituents for each 3 glucopyranose units or so) displays the highest order of thixotropy, this solution being most structured, owing to the symmetrical shape of the macromolecule, so allowing a perfect orientation.

The influence of the DP becomes evident in decreasing thixotropy with the shortening of the chain molecule, of cellulose.

The measurements have been carried out with the *Höppler* viscometer.

The investigations are going on.

Serbian Academy of Science,  
Institute of Chemistry, Belgrade.

Received, -December 1952.

## Литература

- (1) *Freundlich, H.*, Thixotropy. Hermann, Paris, 1935.
- (2) *Green, H. and R. N. Weltman y J. Alexander*, Colloid Chemistry. Vol. VI, Reinhold, New York, 1946, стр. 328.
- (3) *Hauser, E. A.*, Colloidal Phenomena. McGraw-Hill, New York, 1939.

## О флуоресценцији бакрајодида

од

Д-р Сретена Шљивића и Ђорђа Басарића

*R. Robl* и *A. Kutzelnigg* дали су кратке податке о флуоресценцији бакрајодида /1,2/. Према *Robl*-у који је купројодид добијао дејствујући калијумјодидом на раствор бакрасулфата, боја флуоресценције бакрајодида је љубичаста и састоји се из уске емисионе пантљике између 4210-4040 Å. Кад се јодид загреје до 150° па затим охлади, он флуоресцира прво црвено а после извесног времена поново постане љубичаст.

Код *Kutzelnigg*-а има нешто више података. И он је добијао јодид на горњи начин или је стављао бакарну плочу у раствор јода у калијумјодиду. По његовим подацима бакрајодид добијен таложењем на први начин флуоресцира љубичасто, а кад се добро испере дестилованом водом флуоресцира црвено као ватра. Јодид који је добијао на бакарном лиму у почетку не светли, но после извесног времена и под дејством механичких утицаја (стругањем помоћу сечива ножа) почиње релативно слабо али црвено да светли. Ови наведени подаци не слажу се најбоље једни с другима.

Добијање чистог бакрајодида а нарочито његово сушење није једноставно (види на пр. код *Pascal*-а или *Omelin*-а). Флуоресценција влажног препарата добијеног дејством калијумјодида на бакрасулфат, само је у почетку онаква како је описује *Robl*. Док је још јодид влажан и недовољно опран тј. док још није потпуно ослобођен од јода који се приликом реакције развија, он флуоресцира љубичасто. Али као што је и *Kutzelnigg* приметио, ако се тело довољно дуго испира, љубичаста флуоресценција постепено прелази у црвенкасту. Да би се уверили о дејству слободног јода на боју флуоресценције, ми смо извели следећи оглед. Нешто влажног и добро испраног јодида размути се у чаши воде. Јодид се не раствара и остаје суспендован у течности. Под дејством ултраљубичастих зракова цела та суспензија флуоресцира јако црвенкасто. Ако после тога додамо нешто јода боја флуоресценције се мења и прелази од пурпурног ка љубичастом. Међутим и добро опран јодид ако је сушен на ваздуху и који је у влажном стању флуоресцирао црвено, добија после извесног времена љубичасту флуоресценцију. Ми

сматрамо да то долази искључиво од јода који је остао у вишку при прању или се ослободио при сушењу јодида на ваздуху и остао адсорбован на површини. Ако се јодид који је осушен и флуоресцира љубичасто постепено загрева може се понекад запазити ослобађање јода. У сваком случају приликом загревања боја флуоресценције се мења; од љубичасте она постепено прелази у пурпурну па у црвену а истовремено и јачина флуоресценције се повећава. Загреван преко  $150^{\circ}$  јодид показује наранчасту флуоресценцију но мање јачине. Појава је реверзибилна. При хлађењу се поново добије од наранчасте црвена боја која се задржава и на собној температури али само извесно време па затим опет прелази у љубичасто. Љубичаста боја флуоресценције која се запажа на јодиду бакра справљеном на описани начин потиче према нашим испитивањима од апсорпције самога јода.

Ако се јодид бакра справља полазећи од металног бакра али не влажним путем као што је то радио *Kutzelnigg*, већ дејствујући непосредно јодом на парче металног лима, појаве друкчије изгледају него што су у његовом раду описане. На слабо загрејану бакарну плочу стави се неколико кристала јода који одмах прелази у пару. Кад се посматра под кварц-лампом види се да одмах у почетку кад једна пара дође у додир са металним бакром поједина места на плочи флуоресцирају отворено црвено као ватра. Како се једна пара услед струјања ваздуха помера на плочи и апсорпцијом зауставља местимично дејство ултраљубичастих зракова на формирану јодид, то извесна места изгледају љубичасто а друга црвено. Добија се утисак да пламен лиже целу површину плоче а ефекат је довољно светлосно јак да се може посматрати у већој аудиторiji. Овако формиран јодид одмах флуоресцира црвено а да није потребно стругати горњу површину као што то наглашава *Kutzelnigg*. Површина бакра стално флуоресцира црвено и после више месеци јер се вишак јода загревањем отстрани са бакра. Повишење температуре до некле појачава флуоресценцију која постепено и овде прелази у наранчасту али се при даљем загревању флуоресценција губи. Како је јодид бакра слабо растворан у води, то он флуоресцира и у води и у великом броју других течности.

Купројодид постоји у три алотропске модификације ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) од којих су прве добро познате (3). Кад се пусти да се формирају кристали из раствора бакрајодида у јодоводоничној киселини, они су бели и обично преламају светлост. Кад се постепено загревају обоје се прво слабо зеленкасто а на вишој температури постају црвени и онда двојно преламају. *Gossner* који је ту појаву открио није одредио температуру на којој се она јавља али каже да је висока. По другим подацима прелаз се јавља између 402 и 440 ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). При хлађењу се модификација губи. Могло би се поставити питање да ли можда промена боје флуоресценције није у

вези са различитим оптичким и електричним особинама ових модификација. Но та претпоставка отпада јер на температури преко  $400^{\circ}$ , кад се дешава прелаз из једне модификације у другу, флуоресценција је потпуно угашена. Промена боје флуоресценције почиње при загревању да се јавља већ изнад  $50^{\circ}$  а већ испод  $300^{\circ}$  флуоресценција потпуно нестаје. Спектар флуоресценције јодида на бакру који флуоресцира црвено, почиње од  $6850\text{\AA}$  и иде до  $5200\text{\AA}$ . Кад јодид флуоресцира љубичасто онда се стварно запажа слаба пантљика коју је означно *Robl* од  $4200\text{--}4040\text{\AA}$ .

Пиридин са извесним јодидима даје комплексе који су јако флуоресцентни. Кад се дејствује пиридином на јодид бакра овај почиње интензивно зелено да флуоресцира, много јаче него чист јодид. Уколико пиридин испарава, зелена флуоресценција прелази у отворено жуто. Кад се поспе пиридин по јодираној бакарној плочи запажају се прелази боја према томе како пиридин испарава. То се може посматрати такође кад се на филтар стави сув или влажан јодид бакра и на њега кане пиридин. Исто тако ако се раствором јода у пиридину дејствује на чист бакар, одмах се запажа зелена флуоресценција која прелази у жуто. Дејством раствора јода у пиридину може се на извесним легурама бакра које не садрже сребра, изазвати флуоресценција услед формираног јодида бакра односно његових комплекса са пиридином. То може да има и практичне примене. Спектри флуоресценције под дејством пиридина износе за зелено од  $6190$  до  $4450\text{\AA}$  а за жуто кад пиридин испари приближно од  $6500$  до  $4900\text{\AA}$ .

Са амонијаком флуоресценција бакрајодида од црвене постаје жуто наранчаста и много интензивнија од флуоресценције чистог јодида. Спектар флуоресценције зависи од концентрације амонијака. Дејство амонијака се може посматрати било на јодираној бакарној плочи било у води у којој има суспендованих делића бакрајодида. Црвена флуоресценција се постепено губи и прелази у жуто. Једињења јодида са пиридином и амонијаком као и чист јодид флуоресцирају дакле и у сувом и у влажном стању. Како су у води мало растворна то могу дуже време флуоресцирати и под водом. Утицај температуре није исти код ових једињења као код чистог јодида. Код чистог јодида се после загревања враћа првобитна боја. Код једињења са пиридином и амонијаком јаче загревање трајно уништава флуоресценцију. Ова једињења су и без загревања нестабилна и после извесног времена на ваздуху губе своју флуоресценцију, нарочито она са амонијаком.

Лабораторија за флуоресценцију  
Српске академије наука, Београд

Примљено, априла 1953

## R E S U M E

## SUR LA FLUORESCENCE DE L'IODURE DE CUIVRE

par

S. Šljivíć et G. Basarić

Nous avons repris l'étude sur la fluorescence de l'iodure de cuivre (CuI) étudié d'abord par R. Robl et A. Kutzelnigg (1,2). L'iodure préparé par voie humide, bien lavé et pas séché, montre une fluorescence rougeâtre. Lorsqu'il est en suspension dans l'eau sa fluorescence est bien intense. Ce même corps à l'état sec a une fluorescence violette, décrite par Robl et Kutzelnigg. Nous attribuons cette dernière couleur à une couche d'iode adsorbé à la surface du corps. Si l'on prépare le CuI en agissant directement la vapeur d'iode sur le cuivre, le CuI formé possède une fluorescence rouge, sans qu'on lui subit un échauffement ou une action mécanique préalable. Le spectre de fluorescence s'étend de 6850 à 5200 Å. Il change avec la température et se déplace vers les courtes longueurs d'onde en s'éteignant vers 300°. On ne peut pas trouver une relation entre le changement de fluorescence et les modifications allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  de l'iodure, qui diffèrent par leurs propriétés optiques et électriques. Le changement  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  se fait à une température au-dessus de 400°, tandis que l'iodure cesse d'être fluorescent vers 300°.

Le CuI avec l'ammoniaque, la pyridine et quelques autres bases organiques donne des composés fluorescents instables. Les alliages de Cu métallique ne contenant pas d'argent (Ag) peuvent devenir fluorescents à la surface sous l'action d'une solution iode/pyridine.

Une belle expérience des cours peut se montrer en éclairant par la lumière de Wood une plaque de Cu, chauffée légèrement, sur laquelle on a posé quelques cristaux d'iode. La vapeur de l'iode, en se déplaçant sur la plaque, forme avec le Cu l'iodure de cuivre (CuI) qui est fluorescent et on l'impression que toute la plaque est en flammes.

Laboratoire d'études des matières fluorescentes  
de l'Académie Serbe des Sciences, Beograd

Reçu, avril 1953.

## Л и т е р а т у р а

- 1) R. Robl: Zeit. f. angew. Ch. Bd. 39, S. 608, 1926
- 2) A. Kutzelnigg: Zeit. f. anorg. u. angew. Ch. Bd. 208, S. 29, 1932
- 3) Gossner: Z. Krist. 38—110 et 131, 1903

## Библиографија

## Recueil de Travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière. Vol. 2. Belgrade, Janvier 1953.

Друга свеска Збирке радова Института за испитивање структуре материје у Винчи доноси 14 радова од којих су 11 изишли из лабораторије за физичку хемију, којом руководи академик и проф. *Павле Савић*. Два рада је дала Лабораторија за примењену математику, а један рад Лабораторија за биологију.

Радови из области физичке хемије врло су разноврсни и обухватају радове са масеним спектрографом, спектроскопом, са радиоактивним индикаторима, радове који се односе на измењиваче јона, на фотосинтезу, фотолизу и на микроанализу.

Тако је *Нађалија Дограмац* покушала да са уобичајеним спектрометром (са широком скалом) одреди концентрацију деутеријума у водонику за сасвим мале вредности (од 0,275 до 0,054 мол<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), уводећи у једначину корекцију која се односи на хидроксилни јон и на хипотетичан јон масе 17. Током овог рада добијени су релативни интензитети јона образованих јонизацијом метана који се доста разликују од вредности, које су нашли други аутори. Показало се да положаји магнета имају знатног утицаја на поменуте вредности. — *Марија Мишровић* предлаже спектрографску методу за одређивање бора у течним и чврстим супстанцама. Отстрањивање цијанске траке, чије је присуство смањивало осетљивост методе, извршено је делимично радом у атмосфери  $CO_2$ , а нарочито подешавањем интензитета струје. — За одређивање трагова бора и кадмијума у урану *Нађалија Белегишанин* испитала је спектрографску методу *Scribner-a* и *Mullin-a* узимајући  $NaF$  као средство које омогућује испаравање поменутих нечистоћа. — *Бојан Залешел* је у својој опширној студији приступио систематском проучавању механизма микрохемиске реакције између борних једињења и боје куркуме. — *Иван Гал* је дао методу за добијање  $UF_4$  заснивану на фоторедукцији уранилнитрата дејством директне сунчеве светлости. Искоришћење зависи од више фактора: од концентрације етанола, и флуороводоничне киселине, од висине течног стуба, од концентрације азотне киселине итд. Мана ове методе је зависност од временских прилика. — Да би испитао коефицијент расподеле еуropsијума у систему етилтар-азотна киселина *Иван Драганић* се послужио са  $Ei^{235}$  као радиоактивним индикатором. — Ретке земље су биле предмет испитивања *Дара Долара* и *Зорице Драганић*, који су помоћу измењивача јона амберлита IR 120 издвојили трагове ретких земаља од урана. — Исти измењивач је употребио и *Зденко Диздар* за издвајање, концентровање и одређивање трагова кадмијума у урану. — На  $350^{\circ}$  уранил-нитрат се редукује водоником до разних оксида опште формуле  $UO_x$  где је  $x$  веће од 2. Огледи које је извео *Миленко Шушић* показали су, да  $UO_x$  добијени на разним температурама дају ону количину урантетрафлуорида, која одговара количини четворовалентног урана у  $UO_x$ . — За одређивање фотолизе кобалти-хексаминитрата *Слободанка Велковић* употребила је  $Co^{60}$ , који се показао врло подесним за одређивање малих количина кобалта.



Bulletin scientifique. — Conseil des Academies de la RPF  
Yougoslavie. — Tome 1, No. 1. Janvier 1953.

Овај тромесечни часопис намењен је обавештавању иностранства у научној делатности Југославије. Многи су радови били досада објављени о домаћим часописима и на домаћем језику, те нису били приступачни иностранству. За сада Научни билетен обраћа нарочиту пажњу на природне науке у најширем смислу речи, укључујући ту и медицинске и техничке науке.

Хемиски радови које ова свеска доноси јесу :

- 1) Нова метода електрофорезе на филтар-хартити од *Јелене Комар*.
- 2) Испитивања разних супстанца које имају особине коксовања од *Д. Хаџи-е, Б. Пойовића и М. Самца*.
- 3) Испитивање механизма процеса коксовања при хемиској промени угљене супстанце од *Б. Пойовића*.
- 4) Испитивање механизма процеса коксовања при додавању извесних хемиских једињења угљу који не коксује од *Б. Пойовића и М. Самца*.

Индустрија шећера у Србији. Написао *Јаков К. Челебоновић*, јавни правозаступник. Београд. Штампарија „Доситије Обрадовић“ — Аце М. Станојевића, Чика Љубина ул. бр. 8. 1910.

Ова књижица од 42 стране, коју је добила библиотека Српског хемиског друштва, интересантна је за све оне који се буду бавили историјом развоја хемиске индустрије у Србији. Писана не од хемичара ова књижица доноси интересантне статистичке податке о површинама засејаним шећерном репом, као и друге интересантне економске моменте од утицаја на оснивање шећерне индустрије код нас.

О развиту индустрије. — Приступно предавање из Механичке технологије држао на Великој Школи б. нов. 1904. год. *Свешозар Недељковић*, проф. Вел. Школе. — Београд. — „Доситије Обрадовић“ — Штампарија Аце М. Станојевића, Маћедонска улица бр. 40. 1905.

Ова књижица од 40 страна, коју је добила библиотека Српског хемиског друштва, садржи предлоге који би још и данас били актуални. Нарочито је лепо истакнут главни принцип техничке наставе на ондашњој београдској Великој Школи.

## Из Српског хемиског друштва

### Нови чланови Српског хемиског друштва

На седници од 23-I-1953 примљени су за чланове:

*Споменка Пећковић*, дипл. хем., Земун, Пољопривредни факултет  
*Милушин Панџовић*, инж., Земун, Пољопривредни факултет  
*Нашалија Дограмаџи*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Марија Мишровић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Јеремија Рашић*, инж., Земун, Пољопривредни факултет  
*Нашалија Белегишанин*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Дане Цвјешичанин*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Миленко Шушић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Слободан Рибникар*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Ола Вељовић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Драгослав Јеремић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Мирјана Новаковић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Јелена Рајнвајн*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Нашалија Бошковић*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Иван Гал*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Војно Диздар*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Бојан Залешел*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Ђорђе Лазаревић*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Никола Шакић*, инж., Скопље, Фабрика „Југохром“  
*Аиша Шакић*, инж., Скопље, Фабрика „Југохром“  
*Момчило Здравковић*, инж., Београд, ул. „14 Децембра“ 36/II  
*Аксентије Аврамовић*, студ., Београд, Булевар Револуције 73  
*Живослав Ристић*, инж., Умка, Фабрика трикотаже „Зеленгора“  
*Веселин Стефановић*, инж., Београд, Народног фронта 5

На седници од 4-II-1953

*Иван Драганић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Владимир Логомерац*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Зорица Дранић*, дипл. хем., Београд, пошт. фах 522  
*Љубинка Обрадовић*, дипл. хем., Београд, Природно-математички факултет

На седници од 30-III-1953

*Ненад Радошевић*, инж., Београд, ул. „29 Новембра“ 10  
*Јован Ђирић*, дипл. хем., Београд, Проте Матеје 1  
*Раско Мамузић*, дипл. хем., Београд, Таковска 12  
*Божана Ђорђеска*, студ., Београд, Ибарска 3  
*Владан Јовановић*, дипл. хем., Београд, Пожешка 94  
*Аниша Михаиловић Дмишровић*, инж., Београд, Булевар Револуције, 112  
*Милан Анђелковић*, инж., Београд, Страхињића Бана 39

## На седници од 9-V-1953

*Филиј Мијајковић*, дипл. хем., Цетиње, Његошева 127  
*Иван Печух*, настав., Бијељина, Гимназија  
*Вера Ојалић*, настав., Бијељина, Гимназија  
*Добривоје Андрејевић*, инж., Светозарево, Гине Пајевића 10а  
*Драгиша Стамковић*, Мг., Београд, Првог Маја 2  
*Илија Ковачевић*, инж., Београд, Пролет. бригада 22  
*Ранко Шојра*, инж., Београд, Техничка велика школа

## На седници од 3-VII-1953

*Радмила Милојковић*, дипл. хем., Београд, Топличин венац 14  
*Оливер Бајалица*, техн., Београд, Поле Рибара 14  
*Слободанка Јеремић*, канд. хем., Београд, Кнеза Милоша 87  
*Фидес Темали*, инж., Београд, Молерова 88  
*Никола Мишровић*, инж., Београд, Катанићева 12  
*Илија Подовић*, инж., Београд, Технолошки факултет  
*Радмил Арсенијевић*, инж., Београд, Кнеза Милоша 58  
*Марко Инђић*, инж., Београд, Струмичка 50  
*Предраг Брзаковић*, инж., Београд, Влад. Гаџиновића 8  
*Вукосава Добричанин*, инж., Београд, Георги Димитрова 25  
*Љубинка Маршиновић*, инж., Београд, Краља Милутина 4  
*Живорад Тадић*, инж., Београд, Технолошки факултет  
*Александар Милојковић*, Београд, Проте Матеје 6/II  
*Боривоје Терзић*, инж., Београд, Охридска 7  
*Милена Берић*, инж., Београд, Шајкашка 28  
*Анђелија Стефановић-Ђукановић*, дипл. хем., Београд, Рисанска 1  
*Пејшар Сћујар*, дипл. хем., Београд, Страхинића Бана 6/I  
*Милица Каракушевић*, дипл. хем., Београд, Гундулићев венац 21  
*Данило Солдајовић*, дипл. хем., Београд, Народног фронта 72  
*Иван Раденовић*, дипл. хем., Београд, Кнеза Милоша 13а  
*Бранко Пешић*, др., Београд, Кнез Михаилова 47  
*Ола Ковачевић*, инж., Београд, пошт. фах 522  
*Михаило Марић*, дипл. хем., Београд, Бул. Југослов. Армије 6/II  
*Лейосава Стефановић*, инж., Београд, Свет. Ђоровића 21  
*Ружица Танасловић*, лабор., Београд, Шуматовачка 46  
*Љиљана Шеваљ вић*, дипл. хем., Београд, Франше Д'Епера 64  
*Григорије Илић*, инж., Земун, Георги Димитрова 49  
*Бранко Сеферовић*, инж., Каштел Суђурац, „Југовинил“

*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*

**S O M M A I R E Vol. 18**  
**N<sup>o</sup> 3**

	<b>Page</b>
<i>D. Mušicki und N. Golubović: Untersuchung der Dreistoffsysteme: Trinitrotoluol - Wasser - Schwefelsäure und Trinitrotoluol- Wasser - Salpetersäure . . . . .</i>	181
<i>Jože Kolarič: Recovery of Copper from Dilute Solutions by Means of Cation Exchanger Obtained from Waste Sulphite Liquor</i>	151
<i>S. K. Šušić: La détermination quantitative l'acide phosphorique par le manganèse et le zinc . . . . .</i>	168
<i>Aleksandar Mošić: Komplexometrische Kalciumbestimmung in Salzsole</i>	175
<i>Aleksandar Horović: Investigations on cellulose ethers. II. Relation between the thixotropy and the degree of substitution, vz. the degree of polymerization of carboxymethyl cellulose solu- tions. (Preliminary communication) . . . . .</i>	185
<i>S. Šljivić et G. Basarić: Sur la fluorescence de l'iodure . . . . .</i>	195

**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. Ing. *A. Horović*,  
Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### **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, 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**

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

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Розалинде Е. Франклин</i> (Лондон): Неки погледи на ултрафину структуру угља и кокса . . . . .	203
<i>Павле Савић</i> : Хемиска лабораторија Института у Винчи и радио-активни индикатори . . . . .	213
<i>Велимир Д. Цанић</i> : Проучавање амфотерности изоникотинске киселине потенциометрском методом . . . . .	221
<i>Велимир Д. Цанић</i> : Испитивање амфотерности пиколинске киселине потенциометрском методом . . . . .	227
<i>Б. Л. Басшић</i> и <i>В. Б. Голубовић</i> : О кондензационим продуктима пиридин карбонских киселина са 2,3-нафталиндиамином	235
<i>Слободан Рисшић</i> : Један нов тип ротационе електроде за спектрографију у затвореној гасној атмосфери . . . . .	243
<i>Боривоје Басшић</i> : О постојању лактама 4-[бензимидалил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) и о неким дериватима ове киселине . . . . .	253
<i>Јованка М. Живојино</i> : Веза између температуре кључања и притиска и одређивање топлоте испаравања етилтра . . . . .	259
<i>Некролог</i> : Инж. хем. Миодраг П. Кановић . . . . .	269

### 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 инж. А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски.

## Неки погледи на ултрафину структуру угља и кокса\*)

од

Розалинде Е. Франклин\*\*)

Овим се предавањем не жели дати потпун преглед области истраживања угља, већ је намера да се изнесу извесне линије испитивања и неки новији резултати.

Напредак у проучавањима особина и реакција угља и кокса постао је нагао тек када се сазнало да је угаљ колоидна супстанца, тј. фино диспергована супстанца чије особине великим делом зависе од природе и величине целокупне површине. Добро је познато, на пример, да је угаљ веома порозан, да има особину да апсорбује воду и метан у великим количинама.

*D. H. Bangham* први је узео у обзир систематску примену квантитативних метода физичке хемије за проучавање структуре угља. Под његовим руководством једна група сарадника, чланова *British Coal Utilisation Research Association*-а извршила је мерења величине унутрашње површине и димензија пора у угљу и угљенисаном угљу, што је довело до изучавања природе и до сазнања о агрегацији структуралних јединица у угљу различите старости и до начина промене у структури, која се дешава за време стварања угља и за време коксовања.

Када се нека особина која зависи од колоидалне структуре, мери код најразличитијих угљева и доведе у везу са старошћу угла, добија се карактеристичан однос. С тим у вези *Bangham* је изабрао да мери топлоту квашења у метанолу. Топлота квашења опада с повећањем старости код младих угљева, а повећава се, напротив, са повећањем старости код антрацита, при чему апсолутне вредности мерене површине леже између 10 и 200  $m^2/g$ <sup>1)</sup>. Променљивости порозитета са старошћу сличне су<sup>2)</sup>. Друга особина која се мења на исти начин је приступачност порама и унутрашњим површинама<sup>3)</sup>.

\*) Предавање одржано у Српском хемиском друштву 22 маја 1952 год.

\*\* ) King's College, London (сада Birikbeck College, London).



Проучавање односа између димензија пора, величине површине и приступачности порамa показује да опадање приступачности са повећањем старости не може да потиче просто од смањивања просечног пречника пора. Приступачност опада сувише брзо, да би такво објашњење могло вредети. Следећи прост модел приказује врло добро експерименталне резултате<sup>4</sup>). Млади се угљеви састоје од густо постављених агрегата сферних „мицела“ пречника око 200 Å. Са већом старошћу мицеле се све више збијају; контакти између суседних мицела расту у површини услед чега међумицеларни простори постају све више затворени, порозност и величина унутрашње површине опадају, док је просечан мицеларни пречник скоро константан. Прости квантитативни рачуни на бази овог модела дају однос између порозности и расположиве површине, који се добро слаже с експерименталним резултатима, и показује да је скупљање у систему пора такво, да спречава улаз и најмањим молекулима — резултат који је претходно добивен мерењима привидне густине угља у разним течностима<sup>5</sup>). Штавише, мицеларни пречник од 200 Å приближно се слаже са пречником на који указују мерења с ултрамикроскопом и електронским микроскопом као и мерења топлоте квашења врло фино спрашених угља. Модел је, разуме се, схваћен само као корисно помоћно средство.

Мерења топлоте квашења од стране сарадника В. С. У. Р. А. показала су, да велика унутрашња површина продужује да постоји чак и после загревања на температурама све до 600° С<sup>6</sup>). Изнад 600° настаје очевидан пад у величини унутрашње површине, али мерења праве и привидне густине показала су да то потиче од приступачности унутрашњим површинама<sup>6</sup>). Показано је, да коксован угаљ има две добро дефинисане вредности за густину: привидну густину, коју даје свака течност чији су молекули сувише велики да уђу у фино порозну структуру и праву густину која се може мерити истискивањем хелијума (изузев када су поре толико затворене да чак ни хелијумови атоми не могу да уђу). Проучавајући промене правих и привидних густина са повишењем температуре угљенисања за макоји угаљ, може се показати да запремина пора *расте* непрекидно, док приступачност порамa опада. За време овог процеса мањи и све мањи молекули бивају редом истиснути из пора, док, најзад, чак и хелијум не постане потпуно неспособан да продре у угаљ и да проузрокује привидну вредност за густину. То значи коксовани угаљ делује као „молекулско сито“ чије се рупице формирају финим сужавањем у систему пора.

Важност ове фино порозне структуре у одређивању особина коксованог угља очевидна је. Напредовање хемиских реакција између таквих супстанци и гасова (на пример, при сагоревању) мора зависити како од величине унутрашње

површине, тако и од приступачности тим површинама. Штавише, структура „молекулског сита“ утиче јако на крајње продукте коксовања, јер су само најмањи молекули у стању да изиђу из пора.

За проучавање структуре угља и кокса када димензије величина постану сасвим мале, могу се употребити методе дифракције рендгенских зракова. Оне су у стању да баце извесну светлост на начин, на који су атоми поређани у кристалитима и мицелама.

Опсежни радови *H. L. Riley*-а и његових сарадника<sup>7)</sup> показали су да рендгенски дијаграми свих угљева и коксова показују две дифузне траке које приближно одговарају размацама у хоризонталном и вертикалном правцу равних слојева код графита. *Riley* је закључио да сви угљеви садрже кристалите сличне графиту и, под претпоставком да проширење рендгенских линија потиче једино од малих димензија кристалита, израчунао је ове за велики број угљева разне старости и коксованих угљева. Мада је његово тумачење рендгенских дијаграма, зацело, сувише упрошћено и не важи у квантитативном погледу, његови резултати дају употребљиву слику о тежњи кристалита да расту. Док је невероватно, да су код младих угљева кристалити чисто графитни, или збиља, да се састоје из чистог угљеника<sup>8)</sup>, дотле се пре може помислити да су они саграђени од група великих паралелних ароматских молекула, за чију се структуру, чак иако је хетероциклична, може рећи да има извесне сличности са структуром слојева код графита.

Прву квантитативну рендгенографску студију структуре угљеника извршили су *Biscoe* и *Warren*<sup>9)</sup>, који су показали да у чађи постоје прави графитни слојеви — равни постављене паралелно међусобом на једнаким растојањима, али које нису никако узајамно оријентисане.

Док се квантитативне рендгенске методе не могу лако применити на угљеве, многа корисна обавештења могу се добити њиховом применом на кокसेве, који су стварани на температури довољно високој да отстране скоро све друге атоме изузев водоникове. Показано је<sup>10)</sup> да у свим тако загреваним угљевима постоје слојеви слично правом графиту. Њихов распоред показује на ниским температурама коксовања ону врсту нереди, коју су *Biscoe* и *Warren* нашли у њиховој чађи. Овај тип структуре ми смо назвали *неграфитни* угљеници.

Загревањем на вишим температурама неки неграфитни угљеници прелазе у графитне угљенике, тј. они се тродимензијално распоређују, како је то карактеристично за графит — док други то не чине. Ми те групе означајемо као *графитирајући* угљеници и *неграфитирајући* угљеници.

Детаљно проучавање неких коксова добијених на ниским температурама (10) показало је да слојеви слични као код

графита јесу савршени у структури, чак и ако су врло мали (пречник испод  $16 \text{ \AA}$ ) и да такође постоји оштра разлика између уређених и несређених делова структуре; ови последњи доприносе, слично гасу, слици тоталног расипања рендгенских зракова. Структура се, према томе, може описати овим параметрима:

- 1) Средњи пречник слојева  $L$
- 2) Средњи број слојева за сваку паралелну групу  $M$
- 3) Део несређеног угљеника, који није узео учешћа у слојевитој структури.
- 4) Количина праве тродимензионалне графитне структуре
- 5) Средњи пречник *честица* (које могу бити поликристалиничне).

Нађено је да део несређеног угљеника опада са повишењем температуре угљенисања и постаје сувише мали да би се могао мерити ако средњи пречник слоја није већи од  $25 \text{ \AA}$ .

Ако се  $L$  претстави као функција од  $M$  за сваки угаљ изложен разним температурама, онда се налази, да постоје две различите врсте угљенисања, које се оштро разликују чак и код најнижих температура угљенисања. Нађено је да ове две врсте одговарају графитирајућим и неграфитирајућим угљеницима. Код ових последњих  $M$  не расте више од 11, а  $L$  више од  $70 \text{ \AA}$  чак и на  $3000^\circ$ . Код првих  $L$  достиже  $70 \text{ \AA}$  а  $M$  око 30 на  $1700^\circ\text{C}$ , а на вишим температурама почиње кристализација и димензије се кристалита брзо повећавају.

Очевидно је, да је важно, да се испита који су то чиниоци који одређују којој ће од ових двеју група припасти дати угљеник. Ми налазимо, да неграфитирајући угљеници постају од супстанци које садрже много кисеоника или мало водоника, док се графитирајући угљеници формирају од супстанци богатих водоником. Ове две групе угљеника изванредно су различите по својим физичким особинама, почев од најранијег стадијума угљенисања. Прва има ниску густину, велику финоструктуралну порозност и врло је тврда. Последња је мека, компактна и велике густине. Може се показати да су код прве групе кристалити несређени, док код последње постоји изразита тежња да се кристалити поставе у скоро паралелан положај према суседима.

Из ових посматрања, а и других<sup>10</sup>, ми смо закључили да код неграфитирајућих угљеника јако међусобно везивање кристалита почиње на ниским температурама и узрок је што се кристалити при процесу држе по страни и спречени су да расту за време последњег стадијума угљенисања. Код графитирајућих угљеника присуство велике количине водоника проузрокује структуру, која се мења све до највиших температура; везе између кристалита могу ослабити или бити

уништене уколико се буду створиле и продукти распадања могу деловати као унутрашње мазиво у структури. Под тим околностима раван облик појединих кристалита омогућује скоро потпуно паралелно оријентацију.

Ова претходна оријентација код угљеника који се графитишу на ниским температурама битан је услов за брзо рашћење кристалита и графитисања на вишим температурама. Преко њих се могу посматрати хемиске реакције које се дешавају између атома и малих молекула или између једног атома или молекула и чврстог тела. Али овај тип механизма није ни мало у стању да објасни наша посматрања о рашћењу кристалита код угљеника. Ако се рашћење кристалита дешава сеобом малих група угљеникова атома, онда то претпоставља, да се C-C везе раскидају и то би се код реакција на вишим температурама морало десити са великом енергијом активације, у уским границама температуре. Међутим рашћење се врши непрекидно у целој температурној области од 1000 — 3000° и може се једино објаснити, ако енергија активације расте уколико се реакција развија. Ми смо стога закључили да се рашћење дешава *померањем целих слојевитих равни*, при чему енергија потребна за ово померање постаје прогресивно већа уколико равни повећавају димензије Штавише, сваком другом хипотезом тешко би било објаснити дејство порозности и међусобног везивања на спречавање рашћења кристалита код неграфитирајућег угљеника.

Најзад, ми се можемо запитати како се горња расматрања могу применити на процесе коксовања. Ми налазимо да коксујући угљеви образују типично компакне, оријентисане графитирајуће угљенике. Млади угљеви образују типично неграфитирајуће угљенике. Постоје само уско ограничени прелазни угљеви који образују слабо графитирајуће угљенике.

Антрацити су изузеци по томе, што иако имају велику фино структуралну порозност, њихови кристалити су у скоро паралелној оријентацији, захваљујући дејству притиска у земљиној кори. Порозна структура и међусобно везивање чине да се они понашају на ниским температурама као неграфитирајући угљеници; али ако се температура угљенисања повиси толико да се међусобне везе раскину оријентација кристалита повољно утиче на њихово брзо рашћење и стварају се угљеници који се врло лако графитују.

## Some Aspects of the ultra-fine Structure of Coals and Cokes\*)

by

Rosalind E. Franklin\*\*)

In this lecture no attempt is made to give a comprehensive survey of the field of coal research, but only to discuss certain lines of investigation and some of their more recent developments.

Progress in the study of the properties and reactions of coals and cokes has been rapid since it was first recognised that coal was a colloidal substance; that is, a finely divided substance whose properties are in large part dependent on the nature and extent of the interface. It is well known, for example, that coal is highly porous, possessing the property of absorbing water or methane in large quantities.

*D. H. Bangham* was the first to envisage a systematic application of the quantitative methods of physical chemistry to the study of coal structure. Under his direction a group of workers at the British Coal Utilisation Research Association made measurements of the extent of the inner surface and the size of the pores in coals and carbonised coals, and this led to the study of the nature and mode of aggregation of the structural units in coals of different rank, and of the changes in structure which occur during coalification and during carbonisation.

When any property depending on colloidal structure is measured for a wide range of coals, and plotted against the rank of the coal, a characteristic relationship is obtained. In this connection *Bangham* chose to measure the heat of wetting in methanol. The heat of wetting decreases with increasing rank among the low rank coals and increases again with increasing rank among the anthracites, absolute values of the surface area measured lying between 10 and  $200\text{ m}^2/\text{g}^1$ . The variation of porosity with rank is similar<sup>2</sup>. Another property which varies in the same way is the accessibility of the pores and inner surfaces<sup>3</sup>.

A study of the relationship between pore size, surface area, and the accessibility of the pores shows that the decrease in accessibility with increasing rank cannot be due simply to a decrease in mean pore diameter. The accessibility decreases too rapidly for such an explanation to be valid. The following simple model has been found to fit the experimental results remarkably well<sup>4</sup>. The low rank coals are represented by a closepacked assembly of spherical „micelles“ of diameter about 200 Å. With increasing rank, the micelles are further compacted; contacts between neighbouring micelles increase in area with

---

\*) A lecture delivered in Belgrade, May 22nd 1952.

\*\*\*) King's College, London (now at Birikbeck College, London.)

the result that the intermicellar spaces become more nearly enclosed and the porosity and surface area decrease, while the mean micellar diameter is almost constant. Simple quantitative calculations on the basis of this model give a relationship between the porosity and surface area which is in good agreement with the experimental results, and show that the size of the constrictions in the pore system is such as would preclude the entry of all but the smallest molecules — a result previously obtained from measurements of the apparent density of coal in various liquids<sup>9</sup>. Moreover, the micellar diameter of 200 Å is in approximate agreement with that indicated by ultra-microscope and electron microscope measurements, and by the heats of wetting of very finely ground coals<sup>5</sup>. The model is, of course, only intended as a useful approximation.

Heat of wetting measurements by the B.C.U.R.A. workers showed that a large internal surface persists in coals even after carbonisation at temperatures up to 600°<sup>6</sup>. Above 600°, there is an apparent sharp drop in the internal surface area, but measurements of true and apparent densities have shown this to be due to a decrease in the accessibility of the inner surfaces<sup>7</sup>. It was shown that carbonised coals have two well-defined density values; an apparent density, which is given by any liquid whose molecules are too large to enter the fine-pore structure, and a true density, which can be measured by the displacement of helium (except when the pores are so nearly closed that even helium molecules cannot enter). By studying the variation of the true and apparent densities with increasing carbonisation temperature for any one coal, it can be shown that the pore volume *increases* continuously while the accessibility of the pores decreases. During this process, smaller and smaller molecules are successively excluded from the pores until, finally, even helium is totally unable to penetrate them and gives the low (apparent) density value. That is, carbonised coals act as „molecular sieves“ in which the „mesh“ is provided by fine constrictions in the pore system.

The importance of this fine-pore structure in determining the properties of carbonised coals is obvious. The progress of chemical reactions between such substances and gases (e. g. in combustion) must depend on both the extent and the accessibility of the inner surfaces. Moreover, the „molecular sieve“ structure may well influence the endproducts of carbonisation, since only the smallest molecules are able to escape from the pores.

For the study of structure on a lower scale of magnitude in coals and carbonised coals, X-ray diffraction methods may be used. These are able to throw some light on the way in which the atoms are arranged in crystallites and micelles.

The extensive work of *H. L. Riley* and his collaborators<sup>8</sup> showed that the X-ray diagrams of all coals and carbons show two diffuse bands corresponding approximately to spa-

cings in and perpendicular to the layerplanes in graphite. *Riley* concluded that all coals contain graphitelike crystallites, and, on the assumption that the X-ray line-broadening was due entirely to the small size of the crystallites, calculated crystallite dimensions for a wide range of coals and carbonised coals. Although his interpretation of the X-ray diagrams is certainly oversimplified, and cannot be quantitatively valid, his results provide a valuable survey of the trend of crystallite growth. While it is improbable that, in low rank coals, the crystallites are truly graphitic, or, indeed, that they consist of pure carbon<sup>9</sup>, it is likely that they are built up of groups of large, parallel aromatic molecules whose structure, even if heterocyclic, may be said to bear some resemblance to that of the layers in graphite.

The first quantitative X-ray study of the structure of carbon was that of *Biscoe* and *Warren*<sup>10</sup> who showed that in a carbon black there were truly graphite-like layer-planes stacked parallel to and equidistant from one another, but not otherwise mutually orientated.

While quantitative X-ray methods cannot easily be applied to coals, much useful information can be obtained from their application to carbonised coals, which have been treated at a temperature sufficiently high to eliminate nearly all the non-carbon atoms other than hydrogen. It has been shown<sup>11</sup> that in all such carbonised coals truly graphite-like layers exist. Their stacking shows, at low carbonisation temperatures, the type of disorder found by *Biscoe* and *Warren* in their carbon black. This type of structure we have called *non-graphitic* carbons.

On heating to higher temperatures, some non-graphitic carbons are converted to graphitic carbons — that is, they develop the 3-dimensional order characteristic of crystalline graphite — while other are not. We refer to these two groups as *graphitising* and *non-graphitising* carbons respectively.

A detailed study of some pure low-temperature carbons has shown that the graphite-like layers are perfect in structure even when very small (diameters down to 16 Å), and also that there is a sharp differentiation between the ordered and disordered parts of the structure, the latter giving only a gas-like contribution to the total X-ray scattering. The structure can thus be described in terms of the following parameters: —

1. The mean diameter of the layers, *L*.
2. The mean number of layers per parallel group, *M*.
3. The proportion of disordered carbon not taking part in the layer structure.
4. The amount of truly graphite-like 3-dimensional order.
5. The mean *particle* diameter (particles may be poly crystalline).

It is found that the proportion of disordered carbon decreases with increasing carbonisation temperature and becomes too small to be measured when the mean layer diameter exceeds about 25 Å.

When  $L$  is plotted as a function of  $M$  for any one carbon treated at different temperatures it is found that there are two distinct classes of carbons which are sharply differentiated even at the lowest carbonisation temperatures. These two classes are found to correspond to the graphitising and nongraphitising carbons. In the latter  $M$  does not increase beyond about 11 nor  $L$  beyond about 70 Å even at 3000°. In the former,  $L$  reaches 70 Å and  $M$  about 30 at 1700°, and at higher temperatures crystallisation sets in, and crystallite dimensions increase rapidly.

It is obviously important to enquire what are the factors which determine to which of these two classes a given carbon will belong. We find that the non-graphitising carbons are obtained from substances containing much oxygen or little hydrogen, while graphitising carbons are obtained from substances rich in hydrogen. The two groups of carbons are strikingly different in their physical properties from the earliest stages of carbonisation. The former have a low density, a large fine-structure porosity, and are very hard. The latter are soft compact, and of high density. It can be shown that in the former the crystallites are in random orientation, whereas in the latter there is a strong tendency for neighbouring crystallites to lie in near-parallel orientation.

From the above observations and others<sup>11</sup> we have concluded that in the non-graphitising carbons strong cross-linking between the crystallites occurs at low temperatures and is responsible for holding the crystallites apart and impeding crystallite growth during the later stages of carbonisation. In the graphitising carbons, the presence of much hydrogen results in the structure remaining mobile up to much higher temperatures; cross-links between crystallites may be reduced and destroyed as they are formed, and light decomposition products may act as internal lubricants in the structure. Under these conditions, the plate-like shape of the individual crystallites favours their coming into near-parallel orientation.

It is this pre-orientation in the low-temperature graphitising carbons which is the essential pre-requisite for rapid crystallite growth and graphitisation at higher temperatures. We are used to considering chemical reactions as taking place between atoms or small molecules or between an atom or molecule and a solid. But this type of mechanism is quite unable to account for our observations on crystallite growth in carbons. If crystallite growth occurred by migration of small groups of carbon atoms it would involve the breaking of C — C bonds, and would be a high-temperature reaction occurring, with a high energy of activation, in a narrow temperature range. Instead, growth



occurs steadily over the whole temperature range 1000–3000°, and this can only be explained if the energy of activation increases as the reaction proceeds. We are therefore led to conclude that growth occurs by *displacement of whole layer-planes*, the energy required to move them becoming progressively greater as they increase in size. Moreover, on any other hypothesis it would be hard to explain the effectiveness of porosity and cross-linking in impeding crystallite growth in the non-graphitising carbons.

Finally, we may enquire how the above observations apply to the carbonisation of coals. We find that the coking coals form typical compact, oriented graphitising carbons. The low-rank coals form typical non-graphitising carbons. There is only a narrow intermediate range of coals which form weakly graphitising carbons.

Anthracites are exceptional in that, although possessing a large finestructure porosity, their crystallites are in near-parallel orientation owing to the effect of pressure in the earth's crust. The pore-structure and associated cross-linking result in their behaving, at low temperatures, like non-graphitising carbons; but, when the carbonisation temperature is increased sufficiently to break down the cross-linking, the orientation of the crystallites favours their rapid growth, and highly graphitic carbons are formed.

#### References

1. *M. Griffith* and *W. Hirst*, Conference on the Ultra-fine structure of Coals and Cokes, B. C. U. R. A., London 1944 p 80.
2. *J. Gr. King* and *E. T. Wilkins*, *ibid* p 46.
3. *R. E. Franklin*, *Trans. Far. Soc.*, **45**, 274, (1949).
4. *D. H. Bangham*, *R. E. Franklin*, *F. A. P. Maggs* and *W. Hist*, *Fuel*, **28**, 231, (1949).
5. *C. G. Cannon*, *M. Griffith* and *W. Hirst*, *Conf. etc.* p 131.
6. *R. E. Franklin*, *Trans. Far. Soc.*, **45**, 668, (1949).
7. *H. E. Blayden*, *J. Gibson* and *H. L. Riley*, *Conf. etc.* p 176.
8. *R. E. Franklin*, *Fuel*, **27**, 46, (1948).
9. *J. Biscoe* and *B. E. Warren*, *J. Appl. Phys.*, **13**, 364, (1942).
10. *R. E. Franklin*, *Proc. Roy. Soc. A*, **209**, 196, (1951).

## Хемиска лабораторија Института у Винчи и радиоактивни индикатори\*

од  
Павла Савића

Намера ми је да упознам наше хемичаре са облашћу и резултатима постигнутим у хемиској лабораторији Института за испитивање структуре материје у Винчи, с једне стране и, с друге, да пропагирам употребу методе радиоактивних индикатора, која је већ врло широко, многоструко и са великим успехом коришћена у свету у физикохемиским истраживањима.

Хемиска лабораторија Института у Винчи довршена је пре две године, а рад у њој почео је пре нешто више од годину дана. Опремљена је за рад у областима: хемиска кинетика, радиохемија и, у даљем развиту, хемија продуката цепања урановог језгра. За ту сврху располаже спектрографом масе, оптичким (Hilger) и рентген (Philipps) спектрографом, поларографом, колориметром, флуориметром сопственог типа и конструкције<sup>1)</sup>) и другим прибором савремених модела. У њој ради 27 дипломираних студената физичке хемије, хемије, хем. технологије са београдског и других Универзитета у нашој земљи. Кадар је почетнички, али предано и с одушевљењем ради поверени посао, што омогућује да већ после године дана рада можемо говорити о извесним постигнутим резултатима. До сада је из лабораторије објављено у Гласу САН<sup>1)</sup>), Гласнику СХД<sup>17)</sup>), у Зборнику радова Института у Винчи<sup>2-8)</sup> као и спремљено за саопштења на овом саветовању<sup>9)</sup> и за скуп хемичара у Загребу<sup>10-16)</sup> 17 радова. О предмету који обрађују, уколико се не ради о већ штампаним радовима, говориће сами сарадници. Ма колико већина њих носила карактер почетничких корака у науци, они сви, заједно узев, претстављају озбиљну наду на брзо осамостаљење и формирање нашег стручног и истраживачког подмлатка у поменутиим областима наука. Оно што је заједничко и поред разноврсности предмета који обрађују, је употреба методе радиоактивних индикатора, примена радиохемиске или, можемо рећи, ултрамикрехемиске методе.

Ма да је примена радиоактивних изотопа – индикатора – већ прилично стара и широко примењена у свету, нарочито

\*) Саопштено на II Саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952.

за последњих 10 година, од како је њихово добијање постало предмет индустријске производње, ма да већ постоји пребогата литература о тој примени, сасвим је актуелно да о томе говоримо сад и на овом месту, јер се у том погледу налазимо на самом почетку. Због тога сам преузео улогу да са својим сарадницима пропагирам примену индикатора (радиоактивних) у свим гранама хемиске делатности у нашој земљи, где год се од те примене могу очекивати сигурнији, бржи и економичнији резултати. Примена индикатора постала је за нас актуелна и могућа од оснивања Института у Винчи, који је ту пионирску улогу могао да понесе благодарећи сопственим могућностима, с једне стране и, с друге, постигнутим везама за куповину истих у иностранству, што је до тада било немогуће. У томе ја видим специфичну улогу наших сарадника у оквиру овог саветовања те ћу вам изнети, ради илустрације, извесне карактеристичне случајеве и резултате постигнуте у примени радиоактивних индикатора код нас и на страни.

У суштини, метода радиоактивних индикатора пружа физикохемиској анализи оне могућности, које је биологија, тачније, микробиологија стекла применом микроскопа и бојењем микроорганизама заједно. Другим речима, методом примене радиоактивних индикатора стичемо могућност прелаза из области статистичких закона макроанализе на увид у сам механизам збивања хемиских промена, на елементарну анализу хемиске реакције, јер индикатор није ништа друго до „обојен“, „маркиран“ атом-носилац тог елементарног процеса. Аналогију између обојене хелије и „обојеног“ атома-индикатора не треба пустити до краја, јер, док бојење може хелију изменити, може пореметити њено нормално функционисање, дотле „маркирање“ атома, његово превођење у радиоактивно стање, ниуколико не мења његове хемиске особине. То је од прворазредног значаја за примену радиоактивних индикатора. На потпуно идентичним особинама радиоактивног атома и његовог инактивног изотопа почива и оправданост примене саме методе и њена многострука употреба. До данас није познат ниједан случај диференцирања активног и инактивног изомера. Можемо претпоставити, да ће у будуће постојати могућност диференцирања таквих атома, тј. могућност да се хемиском анализом открију евентуалне разлике неактивног атома и његовог активног изомера у латентном периоду, у периоду неке врсте „предисоциационог“ стања, али нам ни један до данас познат случај то не показује. То је, уосталом, интересантно подручје истраживања и њиме се тек треба позабавити.

Ово сам поменуо стога, што се често код почетника и недовољно упућених у примени индикатора јавља бојазан да ће индикатори унети неку пертурбацију у услове под којима се одиграва хемиска реакција. У потврду, овог, између многобројних примера, изнећу радове *Kennedy, Seaborg* и *Segré*-а<sup>18</sup>) на испитивању хемиских особина плутонијума. Плутонијум је, као што је познато, добијен синтетичким путем из урана,

преко нептунијума. Долази у групу тзв. трансуранских елемената, тј. елемената изван периодног система познатих елемената. О хемиским особинама истих постојала су различита мишљења. Једни су их сврставали у више хомологе платинске групе, други у нову серију ретких земаља, тзв. „актиниде“. Како било да било, требало је установити њихово стварно хемиско понашање. Целокупна количина плутонијума, којом су располагали поменути истраживачи, износила је 0,5 микрограма, што износи  $5.0^7$  радиоактивних атома или  $2.0^{-22}$  грама за анализу „видљиве“ тежине елемента.

На познавању хемиских особина плутонијума, добијеном из те количине заснован је у Сједињеним Државама Америке познати „Manhattan Plutonium Project“, подухват у који су те државе уложиле 2 милијарде долара и који им је омогућио даље кораке на развијању и коришћењу атомске енергије. Пример је довољно речит за себе, да истакне прецизност, поузданост и економичност методе, да ту није потребно даљих речи. Употреба минималних количина индикатора, у пондерабилном погледу, претставља нарочити интерес како у економском погледу, тако и у погледу примене у појединим областима, нарочито у биохемиским испитивањима *in vivo*. Тако, при испитивању промета неког елемента у живом организму, да би се отклонило евентуално токсично дејство и тиме изазване промене услова нормалне измене, потребно је свести пондерабилну количину елемента испод носивне дозе. У тим случајевима је употреба индикатора незамењива, јер допушта концентрацију велике активности, велику специфичну активност, на импондерабилној количини супстанце. Да наведем један, међу мноштвом других примера, ради јасноће излагања. За извесне експерименте, које су вршили наши биолози у Винчи, било је потребно да употребе радиоактивни арсен. Постојала је бојазан да укупна количина арсена пређе нормално допуштену, или да, говорећи њиховим језиком, постане носивна. Ми смо у ту сврху нашли, са инж. *Божичом Божић*<sup>17)</sup>, начин да добијемо радиоактивни арсен без инактивног. Ако употребимо активитет од једног миликирија ( $3,7.10^7$  распада у секунди), то ће количина арсена елемента износити  $10^{-10}$  грама, што је далеко испод сваког биолошког утицаја. Навео сам тај пример и ради сличних захтева које може поставити физикохемиско испитивање у другим случајевима. Треба овде нагласити да није увек радиоактивност та особина, која је најпогоднија за идентификацију неког елемента, ма да су такви случајеви веома ретки. Један пример за то налазимо код урана. Код тог елемента са врло дугом периодом распада имамо хиљаду атома који се распаду у секунди на грам тежине, што претставља ванредно малу специфичну активност, а тиме и незнатну осетљивост при анализи. Помоћу флуориметрије може се доказати без нарочитих тешкоћа  $10^{-8}$  грама урана, што даје предност том начину анализирања. Ово је случај само код неколико еле-

мената, који имају врло дуг период распада, јер код 80% радиоактивних изотопа период распада је много краћи и лежи између 3 до 5 часова. У сваком случају треба претходно проучити ефикасност примене индикатора на дати проблем, што захтева консултовања о којима ћу доцније рећи неколико речи. Међу најраније примене индикатора спадају радови *Hevesy*-а и *Panethy*-а<sup>19)</sup> из области електрохемије. Они су помоћу индикатора одредили критични потенцијал депонована на електродама код једне серије елемената. Интересантну примену индикатора налазимо у једном новом поступку, који је добио назив активациона анализа. Састоји се у томе, да се узорак који се испитује изложи нападу честицама велике енергије, (неутронима, деутеронима, протонима и др.), чиме се доведе у радиоактивно стање, „активира се“ (отуда и назив „активациона“ метода). Испитивањем произведеног активитета одређује се састав и количински однос елемената у зраченом узорку. Поступак је нарочито интересантан код испитивања трагова елемената са великом специфичном активношћу. На тај су начин, поред многих других, *Seaborg* и *Livingood*<sup>21)</sup> одредили присуство  $6 \cdot 10^{-9}$  грама галијума на грам гвожђа. Исти поступак могао би се применити ефикасно код испитивања легура и материјала на високим температурама, у вакууму или у погледу корозивности. Познат је случај испитивања осовина авионских елиса помоћу индикатора, којим се поступком огромно убрзава њихова производња. Примена радиоактивног кобалта у металографији дала је врло многе и значајне резултате.

У новије време све више налази примену употреба измењивача јонова како у аналитичкој, тако и у другим гранама хемије. Сама метода није нова, али је једино у Америци обилно користе. Имао сам прилике на почетку ове године, приликом обиласка већих лабораторија на западу и по Скандинавским земљама, да се уверим о почетним корацима у том правцу у Европи. У нашој лабораторији чинимо такође прве покушаје употребе измењивача јонова у сврху уклањања примеса из испитиваног материјала. Контролу процеса вршимо индикаторима и у том погледу се налазимо међу пионирима тј. међу првима који у Европи раде на томе. О постигнутим резултатима биће саопштено на саветовању хемичара у Загребу, јер су нека мерења још у току. Код нас би у екстрактивној и фармацеутској индустрији била од неоцењиве користи таква комбинована употреба измењивача и индикатора. У хемиској кинетици, стереохемији и у структурној анализи молекула употреба индикатора је несумњиво најпозданији и најефикаснији начин испитивања. То показује огроман број резултата постигнутих за последњих неколико година. У тим областима најчешће се примењују индикатори: угљеник ( $C^{14}$ ), фосфор ( $P^{32}$ ), јод ( $I^{126}$ ), а од инактивних индикатора деутеријум ( $D^2$ ). Од интереса је истаћи, ради упоређења осе-

тљивости уобичајених и методе индикатора, доказивање јода. Најосетљивији „класичан“ начин за доказивање јода је колориметриски поступак, са осетљивошћу  $10^{-8}$ . Ако се употреби индикатор  $J^{131}$  од 8 дана периода распада, онда се може доказати са сигурношћу  $10^{-16}$  од грама, дакле милијарду пута мања од најмање количине, која се налази колориметром. Ако погледамо таблицу изотопа свих елемената, онда видимо без изузетка да сваки елемент има најмање један, а најчешће и више радиоактивних изотопа, који могу служити за његово идентификовање. У овоме има извесних природних, а и техничких ограничења (мали проценат одговарајућег изотопа, кратак период распада, слаба продорност зрачења и др.), али се ту ради о изузетцима, за које је увек могуће наћи замену. Из горе наведених примера може се лако уочити предност коју пружа употреба индикатора у аналитичној хемији, колико се тиме уштеђује материјал и време, с једне стране, а с друге, колико примена индикатора пружа могућност аутоматизованог рада, што огромно проширује и убрзава сам аналитички рад. Да то објасним боље. Док је за рад при уобичајеном поступку за хемиску анализу нужно да је врши стручно лице, хемичар или у најбољем случају дугогодишње вежбан помоћник, дотле за рад са индикаторима није потребан таква стручан радник код сваке анализе. Резултати се аутоматски региструју, а хемичар само врши контролу читаве серије и извлачи резултате. То је за сериски и индустријски рад нарочито важно, кад се има у виду да хемичарима не обилују ни земље далеко богатије кадром од нас.

У извесним случајевима поставља се проблем одређивања појава на граници фаза, у самој фазној површини. То је случај најчешће при испитивању бинарних или полифазних смеша уопште, код испитивања контактних катализатора, адсорптивних способности материјала и томе слични задаци са којима се врло често среће хемичар у својој пракси. У тим случајевима примена индикатора своди се на одређивање активитета употребљеног индикатора у одговарајућим фазама. Процес који се одиграва код тога је најчешће *јонска размена* између активног и инактивног елемента. Резултати који се при томе постижу далеко су поузданији од оних, који се добијају другим путем. Примењујући поступак, који је увео *Paneth*, одређивана је активна површина спрашеног таложног и топљеног олова, *Ag* и *Hg* хлорида помоћу активног јода и нађено, да код јонске размене  $Cl \rightleftharpoons J^+$  учествује код олова и сребра 1700, а код живе 250 атомских слојева. Из тих података може се одредити фазна површина испитиване супстанце.

Не желим да се подробније задржавам на појединим случајевима даље разраде и примене индикатора у другим областима наших и осталих екзактних наука из простог разлога, што су примери многобројни, литература о томе предмету обилна а наше време ограничено. Намера ми је била да овим сумарним обавештењем о постигнутим резултатима

применом индикатора, истакнем предности те методе и више побудим ваш интерес за њу, него да о самом начину рада са индикаторима говорим. При томе имам и одређену намеру што тако чиним.

Пре свега, какве су наше реалне могућности за рад са индикаторима? Индикатори се добијају помоћу машина за добијање честица велике енергије. Једну такву машину, каскадни генератор од 1,5 MeV имамо у Винчи, али је он једва довољан и за унутрашње потребе Института. Главни извор изотопа, уранску пећ, још немамо. Принуђени смо, значи, да се индикаторима снабдевамо из иностранства, што чинимо куповином из Harwella. Пред нама хемичарима је задатак од прворазредне важности, да у што краћем року изградимо свој извор изотопа, своју уранску пећ. За то нам треба урана. Наша га земља има. Треба га само тражити. Ко је на првом месту дужан да га тражи, ако не онај који и зна да га нађе, а то је хемичар. Без обзира да ли га већ имамо и колико, никад га нећемо имати више него што треба. Кад би сваки хемичар у овој земљи, поред свог редовног посла којим се бави, предузео систематско тражење налазишта урана, убеђен сам да бисмо у најкраће време и ми постали произвођачи изотопа, а да и не говорим о другим предностима које уран као средство за добијање атомске енергије пружа, а о чему сви знате као и ја.

Други предлог, или сугестија, коју износим пред вас, односи се на начин како да постигнемо што ефикаснију сарадњу на овом пољу. Мени се чини, да би непосредно кореспондирање између хемичара и наше лабораторије, или преко СХД, у којој би се кореспонденцији износили проблеми који се постављају нашим хемичарима у пракси или истраживачком раду, а за које се мисли да би примена изотопа дала боље резултате од уобичајених поступака, да би таква кореспонденција у виду консултација, несумњиво донела многоструку корист и једној и другој страни, а највише нашој земљи, која је с правом очекује од нас. О томе и другим начинима, како да тај контакт обезбедимо, можемо продискутовати кад се укаже погодно време за то.

На крају још један предлог чиним, да Српско хемиско друштво почне са издавањем монографија из области наших наука, а о предметима који претстављају општи интерес за нашу науку и праксу. Ово је у толико нужније, у колико је страна литература тешко доступна свима који се интересују достигнућима савремене хемиске науке и праксе.

Институт за испитивање структуре  
материје у Винчи.

Примљено децембра 1952

## S U M M A R Y

Institute for Research of the Structure  
of Matter at Vincha

by

Pavle Savić

In this paper I intended to present some of the problems with which our Institute is occupied.

The chemical Laboratory of the Institute disposes with a mass, optical and Röntgen spectrograph, a polarograph and a colorimeter. The fluorimeter was modified by us and is of our own construction (1,3).

One of the main problems of our programme is the introduction of tracers in analytical chemistry in Serbia. We have the possibility to get tracers from abroad and to instruct a staff for this analytical method.

Thus, our biologists needed radioactive arsenic, but the total amount of arsenic could not pass beyond the allowed dose. Therefore, we have found (17) a method to obtain radioactive arsenic without the inactive one. When the activity of one millicurie is shown the arsenic amounts up to  $10^{-10}$  g and cannot cause any biological disturbances.

The other problem of our programme is the application of ion exchangers for the investigation of the purification of material and the control of the purity by tracers. This combined use of tracers and ion exchangers can be very useful in extractive and pharmaceutical industry.

Institute for Research of the Structure  
of Matter at Vincha, Serbia.

Received, December, 1952

## Литература

- 1) *П. Савић — И. Драганић*: Флуориметриско одређивање урана, Глас С. А. Н. 4,47,1951
- 2) *П. Савић — И. Гал*: Употреба фотоћелије за добијање помоћне електроде код потенциометриских титрација; *Ibid* 4,53,1951
- 3) *Ј. Драганић*: Fluorimetrische Uranbestimmung in Erzen, *Rec. de travaux Inst. de Recherches sur la structure de la matiere*, Belgrade 1,89,1952
- 4) *V. Vukanović — B. Pavlović*: La determination des faibles concentrations d eau lourde, *Ibid* 1,103,1952
- 5) *V. Milutinović — S. Novakov*: Determination of Surface Area of a Powder by the Ion Exchange; *Ibid* 1,107,1952
- 6) *M. Todorović*: Une methode de mesure d abondance isotopiques avec spectrometre de masse en presence de pics residuels; *Ibid* 1,111,1952
- 7) *M. Todorović*: Quelques observations sur le fonctionnement d une source d ions du type Nier d un spectrometre de masse. *Ibid* 1,95,1952
- 8) *A. Damjanović*: Recherches de l influence sur la structure de cuivre de son obtention par depot electrolitiques; *Ibid* 1,115,1952
- 9) *С. Русчић*: Нов тип ротационе електроде за спектрографска испитивања у затрореној атмосфери.
- 10) *С. Русчић*: Уклањање и пригушивање цијанских трака у емиционој спектрографији.



11) *Д. Долар — З. Драганић*: Одвајање трагова ретких земаља из урана јонским измењивачима.

12) *З. Диздар — М. Белегишанин*: Примена измењивача јонова за концентрацију трагова кадмијума у циљу њиховог одређивања у урану. Контрола постигнутих резултата спектрографском анализом.

13) *И. Драганић*: Примена радиоактивног  $Eu^{152}$  код изучавања етарске екстракције трагова еуропијум нитрата.

14) *И Гал*: Добијање  $UF_4$  фотосинтезом.

15) *М. Сушић*: Однос кисеоника и урана у  $UO_2$  добијеном редуки-  
 $UO_2$  са водоником у зависности од температуре редуције.

16) *М. Мишровић*: Прилог спектрографском одређивању бора.

17) *П. Савић — Б. М. Божић*: Добијање радиоактивног  $^{76}_{33}As$  без примесе инактивног арсена, Гласник хем. друштва 15, 205, 1950.

18) *Kennedy, Seaborg, Segre*: Phys. Rev. 56,1095,1939

19) *Hevesy*, Monatshefte 36, 45, 1915

20) *Paneth*, Ibid 36,303,1915

21) *Seaborg, Livingood*, J. A. C. S. 60,1784,1938

Препоручујем: *A. Wahl — N. Bonner*, Radioactivity applied to Chemistry, John Wiley, London.

## Проучавање амфотерности изоникотинске киселине потенциометриском методом

од

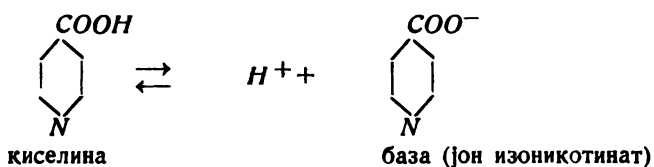
Велимира Д. Цанића

### 1. Увод

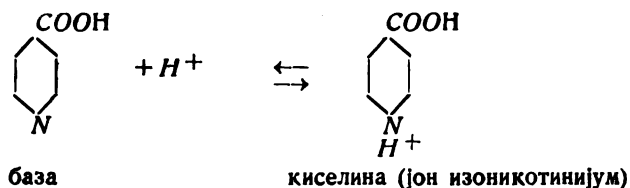
У овом раду је проучавана амфотерност изоникотинске киселине потенциометриском титрацијом киселих и базних раствора и одређене су константе дисоцијације ове киселине.

*Ostwald*<sup>1)</sup> је проучавао кондуктометриски изоникотинску киселину и нашао једну константу дисоцијације  $K_a = 1,1 \cdot 10^{-5}$  на температури 25°C. Како ова киселина гради са киселинама и базама соли те се понаша као амфотерно једињење, сматрали смо да ће и овде бити могуће одредити две константе дисоцијације потенциометриском методом као код никотинске киселине<sup>2)</sup>.

Изоникотинска киселина игра улогу киселине у реакцији



а улогу базе у реакцији



Ради скраћења писаћемо *iz* за  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \end{array}$ , *iz*<sup>-</sup> за  $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \end{array}$  и *iz*<sup>+</sup> за  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{H}^+ \end{array}$

Заградом [ ] обележавамо активност, а заградом ( ) концентрацију.

Дисоцијација изоникотинске киселине се према томе може претставити следећом равнотежом:

$$K_1 = \frac{[iz^-][H^+]}{[iz]}$$

и

$$K_2 = \frac{[iz][H^+]}{[iz^+]}$$

где је  $K_1 = Ka$  и  $K_2 = \frac{K_w}{K_b}$ .

Да је заиста изоникотинска киселина амфолит доказ је што се хлорхидрат ове киселине у воденом раствору понаша као со врло слабе базе и јаке киселине. У раствору хлорхидрата изоникотинске киселине експериментално добијена вредност за  $pH$  разликује се од вредности  $pH$  добијене рачунским путем под претпоставком да киселост потиче само од присуства употребљене соне киселине.

## 2. Експериментални део

а) Титрација базних раствора изоникотинске киселине хлороводоничном киселином.

При овом одређивању употребили смо „Radiometer 22“ који је показивао тачност од 0,01 — 0,02  $pH$ . Употребљена је изоникотинска киселина марке Light која је два пута прекристалисана са тачком топљења 315 — 316°.

Баз. и раствор изоникотинске киселине неутралисали смо соном киселином и пратили промену  $pH$  помоћу стаклене електроде спрегнуте са засићеном каломеловом електродом.

Одређивање је вршено на 25°C.

Употребљени су раствори: 20 ml  $n/40$  раствора изоникотинске киселине и 10ml  $n/10$  NaOH, а као титрациони раствор  $n/10HCl$ . Добијене вредности су дате у табlici 1.

Подручје А — В одговара неутрализацији натријум-хидроксида у вишку и превојна тачка В показује крај ове неутрализације. Подручје В — С одговара ослобађању изоникотинске киселине. У тачки М осећа се утицај пуфера. У превојној тачки С вредност  $pH$  потиче од ослобођене изоникотинске киселине. Подручје С — D одговара стварању хлорхидрата изоникотинске киселине. У овом раствору имамо још



У овом подручју израчунате вредности  $pH$  ако би киселост потицала од соне киселине не слажу се са измереним вредностима. Изнад тачке D додата је сона киселина у вишку.

б) Титрација киселих раствора изоникотинске киселине натријумхидроксидом.

Узето је 20 ml  $n/40$  изоникотинске киселине, 10 ml  $n/10$  HCl и као титрациони раствор  $n/10$  NaOH. Добијене вредности су дате у табл. 2.

Таблица 1

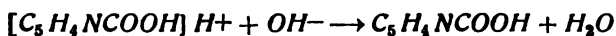
<i>pH</i>	<i>ml n/10 HCl</i>	
10,1	4,8	A
9,9	4,85	
9,67	4,90	
9,30	4,95	
8,80	5	B
7,45	5,05	
6,85	5,10	
6,26	5,25	
5,43	6	
4,98	7	
4,82	7,5	M
4,60	8	
4,20	9	
3,94	9,5	
3,77	9,75	
3,56	10	C
3,32	10,25	
3,12	10,5	
2,97	10,75	
2,83	11	
2,53	12	
2,45	12,5	N
2,23	14	
2,10	15	D
2,02	16	
1,90	18	
1,80	20	E

Таблица 2

<i>pH</i>	<i>ml n/10 NaOH</i>	
1,62	0	E
1,76	2	
1,92	4	
2,02	5	D
2,16	6	
2,30	7	
2,40	7,5	N
2,51	8	
2,82	9	
2,96	9,25	
3,12	9,5	
3,34	9,75	
3,59	10	C
3,83	10,25	
4	10,5	
4,15	10,75	
4,27	11	
4,68	12	
4,86	12,5	M
5,04	13	
5,50	14	
6,30	14,7	
6,73	14,8	
7,30	14,85	
8,63	14,90	
9,20	14,95	
9,5	15	B
9,75	15,05	
9,90	15,1	

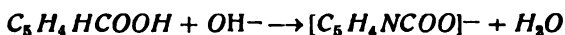
Подручје Е — D одговара неутрализацији вишка соне киселине. Тачка D одговара хлорхидрату изоникотинске киселине. У овом моменту у раствору имамо јон  $[C_5H_4NCOOH]H^+$ . Измерене вредности *pH* у овом подручју нису једнаке израчунатим вредностима за *pH* ако би киселост потицала од соне киселине. Ово је доказ да се је наградио хлорхидрат изоникотинске киселине и да се изоникотинска киселина понаша као амфотерно једињење.

У току даље неутрализације врши се следећа реакција:



Тачка С означаје крај неутрализације хлорхидрата изоникотинске киселине односно означаје крај ослобађања слабе базе. У тачки С киселост потиче једино од изоникотинске киселине.

Подручје С — D одговара стварању натријумизоникотината према следећој реакцији:



Алкалност у тачки В потиче углавном од хидролизе натријумизоникотината. У тачки М осећа се утицај пуфера. У подручју В — А повећава се вредност *pH* додатком вишка натријумхидроксида.

в) Мерење  $pH$  у чистом раствору изоникотинске киселине пре и после додатка соне киселине.

Мерен је  $pH$  у чистом  $n/40$  раствору изоникотинске киселине и износи 3,52. Ако се количини од 20 ml  $n/40$  раствора киселине дода 5 ml  $n/10 HCl$   $pH$  износи 1,92, док је израчуната вредност  $pH$  ако би киселост потицала од додате соне киселине 1,76. Ако се количини од 20 ml  $n/40$  раствора изоникотинске киселине дода 2,5 ml  $n/10 HCl$   $pH$  износи 2,24, док израчуната вредност ако би киселост потицала само од соне киселине износи 2.

Ради контроле извршен је следећи оглед: количини од 20 ml дестилисане воде додато је 5 ml  $n/10 HCl$ . Вредност  $pH$  износи 1,75.

### 3. Израчунавање константи

У ранијем раду са никотинском киселином<sup>2)</sup> за израчунавање константе  $Kb$  употребљени су подаци тачке D (табл. 1 и 2) и подаци за  $pH$  и концентрацију чистог раствора хлорхидрата киселине. Константа  $Ka$  израчуната је из познате вредности  $Kb$  и познате вредности  $pH$  у чистом раствору киселине познате концентрације.

У овом раду константа  $Kb$  односно  $K_2$  израчуната је користећи податке у тачки N (табл. 1 и 2) која одговара полунутрализацији киселине  $iz^+$ . Константа  $Ka$  или  $K_1$  израчуната је користећи податке у тачки M која одговара полунутрализацији изоникотинске киселине базом.

$pH$  једног раствора који садржи киселину са укупном концентрацијом  $C_a$  и кореспондирајућом базом концентрације  $C_b$  може да се израчуна примењујући однос:

$$[H^+] = Ka \cdot \frac{C_a \cdot f_a}{C_b \cdot f_b}$$

Према томе за  $pH$  раствора изоникотинске киселине у тачки M спрег  $iz/iz^-$  може да се примени формула

$$pH = pK_1 + \log \frac{(iz) \cdot f_{iz^-}}{(iz^-) \cdot f_{iz}}$$

где  $f_{iz}$  тежи ка јединици; а за  $pH$  у тачки N спрег  $iz^+/iz$

$$pH = pK_2 + \log \frac{(iz) + (H^+)}{(iz^+) - (H^+)} + \log \frac{f_{iz}}{f_{iz^+}}$$

где  $f_{iz}$  и  $f_{iz^+}$  имају готово једнаке вредности, а  $(H^+) = \frac{[H^+]}{f}$

а) Израчунавање константе  $Kb$  односно  $K_2$ .

Подаци из табл. 2.

У тачки N имамо у раствору на 25°:

$$(iz^+) = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$(Na^+) = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$(iz) = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$(Cl^-) = 2,66 \cdot 10^{-2}$$

$$(iz^-) = \text{може се занемарити}$$

$$[H^+] = 3,98 \cdot 10^{-3}$$

Коефицијент активности је одређен помоћу једначина

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Mz^2 \text{ и } \log f = \frac{-0,506 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 a \sqrt{\mu}}$$

где је  $z$  — валенца јонска у раствору,  $\mu$  — јонска сила и  $M$  моларна концентрација јонска. За  $a$  — средњи радиус свих јона у раствору усвојена је вредност  $1,5 \text{ \AA}$ .

Добијена је вредност  $\mu = 0,03$ ;  $\sqrt{\mu} = 0,173$

$$\log f = -0,08$$

$$f = 0,832$$

Израчунавање  $K_2$

$$pK_2 = 2,40 + \log \frac{6,66 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83 + 3,98 \cdot 10^{-3}}{6,66 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83 - 3,98 \cdot 10^{-3}}$$

$$pK_2 = 1,61$$

$$pKb = 12,37$$

$$Kb = 4,3 \cdot 10^{-13}$$

б) Израчунавање константе  $Ka$  (или  $K_1$ ).

У тачки  $M$  имамо у раствору на  $25^\circ$ :

$(iz^+)$  — може се занемарити

$$(Na^+) = 2,9 \cdot 10^{-2}$$

$$(iz) = 5,88 \cdot 10^{-3}$$

$$(Cl^-) = 2,36 \cdot 10^{-2}$$

$$(iz^-) = 5,88 \cdot 10^{-3}$$

$$[N^+] = 1,38 \cdot 10^{-5}$$

$$\mu = 0,0322; \sqrt{\mu} = 0,18$$

$$\log f_{iz^-} = -0,082$$

$$f_{iz^-} = 0,828$$

$$pH = 4,86 = pK_1 + \log \frac{5,88 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83}{5,88 \cdot 10^{-3}}$$

$$pK_1 = 4,94$$

$$Ka = 1,15 \cdot 10^{-5}$$

На исти начин према подацима из табл. 1 (тачке  $M$  и  $N$ ) добијене су следеће вредности за константе  $Ka = 1,26 \cdot 10^{-5}$  и  $Kb = 4,7 \cdot 10^{-13}$ .

Из експерименталних података и одређених константи очигледно је да је увођењем карбоксилне групе у пиридиново прстен у  $\gamma$ -положају добијена изоникотинска киселина и као киселина и као база слабија од никотинске киселине што је и разумљиво с обзиром на положај карбоксилне групе према базном пиридиновом азоту.

### И з в о д

Проучена је дисоцијација изоникотинске киселине потенциометриском методом и одређене константе дисоцијације. Добијене вредности за киселу и базну константу дисоцијације износе  $Ka = 1,2 \cdot 10^{-5}$  и  $Kb = 4,5 \cdot 10^{-13}$  на  $25^\circ C$ .

Дата је квантитативна оцена о утицају карбоксилне групе у  $\gamma$ -положају на базни пиридинов прстен. Да је заиста изоникотинска киселина амфолит доказ је и то што се хлорхидрат ове киселине понаша као со врло слабе базе и јаке киселине.

Хемиско-технички завод  
Технолошког факултета у Београду

Примљено 2 фебруара 1953 год.

## RÉSUMÉ

### Etude de la dissociation de l'acide isonicotinique par la méthode potentiométrique

par

Velimir D. Canić

On a obtenu pour les constantes  $K_a$  et  $K_b$  de l'acide isonicotinique les valeurs  $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$ , resp.  $K_b = 4,5 \cdot 10^{-13}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

La nature ampholytique de l'acide nicotinique se manifeste par le fait que son chlorhydrate se comporte comme un sel d'une base très faible et de l'acide fort,

Faculte de Technologie, Belgrade  
Institut de Chimie technique

Reçu le 2 février 1953

### Литература

- 1) *Ostwald*, Zeitschr. physik. Chem. 1889, III, 386.
- 2) *В. Д. Цанић*, Гл. хем. др., Београд (Bul. Soc. chim. Belgrade) 17, 257 (1952):

## Испитивање амфотерности пиколинске киселине потенциометрском методом

од  
Велимира Д. Цанића

### 1. Увод

Аналого никотинској и изоникотинској киселини<sup>1)</sup> могло се је претпоставити да се и код пиколинске киселине могу одредити две константе дисоцијације потенциометрском методом с обзиром да и она даје са киселинама и базама соли.

*Ostwald*<sup>2)</sup> је одредио кондуктометриски само једну константу дисоцијације пиколинске киселине и нашао вредност  $K_a = 3 \cdot 10^{-6}$  на  $25^\circ \text{C}$ .

*Wenger* и сарадници<sup>3)</sup> су проучавали потенциометриски хиналдинску киселину и том приликом одредили само киселу константу дисоцијације па се је слично могло очекивати и код пиколинске киселине.

Имајући у виду резултате наших ранијих испитивања, проучавањем амфотерности пиколинске киселине истом методом у овом раду желели смо добити у целини јасну претставу о утицају карбоксилне групе у разним положајима на базни пиридински прстен.

### 2. Експериментални део

а) Титрација базних раствора пиколинске киселине хлороводоничном киселином.

Вршена је титрација базних раствора пиколинске киселине хлороводоничном киселином и праћена промена  $pH$ . Употребљен је „Radiometer 22“ и пиколинска киселина марке Light тачке топљења  $136^\circ \text{C}$ . За одређивање узето је  $10 \text{ ml}$   $n/20$  пиколинске киселине  $10 \text{ ml}$   $n/10 \cdot \text{NaOH}$ , а као титрациони раствор  $n/10 \text{ HCl}$ . Одређивање је вршено на температури  $25^\circ \text{C}$ . Добијене вредности су дате у табл. 1.

У подручју  $C-D$  требало би да се гради хлорхидрат ове киселине. Међутим овде је измерена вредност  $pH$  скоро једнака вредности  $pH$  ако би киселост потицала само од додате сонe киселине што би значило да се хлорхидрат ове киселине понаша као јака киселина или се не гради со што би било у контрадикцији са подацима из литературе.



Таблица 1

$x = ml\ 0,1\ n\ HCl$	$y = pH$	$\Delta y$	$\Delta^2 y$	$\Delta^3 y$	сектор
4,70	9,58				A
4,75	9,31				
4,80	8,90	-0,41			B
4,85	8,11	-0,79	-0,38	+0,66	
4,90	7,60	-0,51	+0,28		
4,95	7,21				M
5	7,01				
5,05	6,82				
5,25	6,43				
6	5,82				
7	5,41				
7,5	5,24				
8	5,04				
9	4,62				
9,25	4,44				
9,50	4,22				C
9,75	3,98	-0,29	-0,19	+0,24	
10	3,45	-0,48	+0,05		
10,25	3,02	-0,43			N
10,5	2,78				
10,75	2,61				
11	2,50				
12	2,21				
12,5	2,14				
14	1,94				
15	1,86				
16	1,80				
18	1,70				
20	1,62				E

б) Титрација киселих раствора пиколинске киселине натријум хидроксидом.

За одређивање је узето: 10 ml n/20 пиколинске киселине и 10 ml n/10 HCl, а као титрациони раствор n/10 NaOH. Добијене вредности су дате у табл. 2.

У подручју D—C врши се неутрализација вишка сонe киселине. Измерене вредности pH одговарају готово потпуно израчунатим вредностима ако би киселост потицала само од сонe киселине, те се добија утисак као да сонa киселина није уопште реаговала са пиколинском киселином или да се награђени хлорхидрат потпуно дисоцирао.

в) Одређивање pH у чистом раствору пиколинске киселине пре и после додатка сонe киселине.

Измерен је pH у чистом n/20 раствору пиколинске киселине и добијена вредност pH износи 3,57. Ако се количини

Таблица 2

$x = ml\ 0,1\ n\ NaOH$	$y = pH$	$\Delta y$	$\Delta^2 y$	$\Delta^3 y$	сектор
0	1,38				E
2	1,51				
4	1,67				
5	1,78				D
6	1,87				
7,5	2,12				N
8	2,20				
9	2,50				
9,25	2,62				
9,50	2,80				
9,75	3,08				
10	3,51	-0,45			
		-0,40	-0,04		
10,25	4	-0,28	+0,21	+0,25	C
10,50	4,28				
10,75	4,51				
11	4,66				
12	5,10				
12,5	5,30				
13	5,46				M
14	5,90				
14,7	6,55				
14,8	6,80				
14,85	7				
14,9	7,28				
14,95	7,60				
		-0,80			
15	8,20	-0,64	-0,04		
		-0,64		+0,38	B
15,05	8,84	-0,30	+0,84		
15,10	9,14				
15,15	9,41				

од 10 ml овог раствора дода 2,5 ml  $n/10\ HCl$  и измери  $pH$ , он износи 1,85, а ако се дода 5 ml  $n/10\ HCl$  и измери  $pH$  добијена вредност износи 1,60. Израчунате пак вредности  $pH$  ако би киселост потицала само од соне киселине износе 1,79 односно 1,55.

Ради контроле извршен је и следећи оглед у исто време: количини од 10 ml дестилисане воде додато је 5 ml  $n/10\ HCl$ . Добијена вредност  $pH$  износи 1,54.

Ови последњи огледи нас наводе на претпоставку да је и код пиколинске киселине можда могуће одредити константу дисоцијације базе која је вероватно знатно мања него код никотинске и изоникотинске киселине.

Мерен је  $pH$  у раствору хлорхидрата хиналдинске киселине пре и после додатка еквивалентне количине соне киселине. Количини од 10 ml  $n/20$  раствора хиналдинске киселине додано је 5 ml  $n/10\ HCl$ . Добијена вредност  $pH$  износи 1,57.

### 3. Израчунавање константе дисоцијације пиколинске киселине

а) Израчунавање  $K_a$ .

Константа дисоцијације  $K_a$  израчуната је из познатих вредности за  $pH$  и броја  $ml$  титрационог раствора у превојним тачкама В, С и М.

Координате превојних тачака добиће се интерполацијом функције полиномом трећег степена чији графикон пролази кроз три блиске тачке у подручју дотичне превојне тачке и применом познатог услова за превојну тачку  $y'' = 0$ .

За координате превојних тачака односно вредности  $pH$  и броја  $ml$  титрационог раствора у тачкама В, С и М према подацима из таблице 1 добијене су следеће вредности:

$ml \ n/10 \ HCl = x$	В	С	М
	4,83	9,95	7,5
$pH = y$	8,44	3,56	5,24

За тачку М узети су подаци директно из таблице.

За координате превојних тачака В, С и М према подацима из таблице 2 добијене су следеће вредности:

$ml \ n/10 \ NaOH = x$	В	С	М
	15,01	10,04	12,5
$pH = y$	8,32	3,59	5,30

Ради одређивања константе дисоцијације у тачкама В, С и М примењена је општа формула *Brönsted*-а:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c - [H^+] + [OH^-]}{c + [H^+] - [OH^-]}$$

Управо у тачки В облик

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[OH^-]}{c \cdot f} \text{ за } [H^+][OH^-] = 1,05 \cdot 10^{-14} \text{ или } [H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{c \cdot f}}$$

$$\text{или приближно } pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c \cdot f$$

у тачки С

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c}{[H^+]} \text{ или } pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c$$

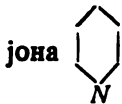
у тачки М

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c}{c \cdot f} \text{ односно } pH = pK_a + \log f$$

где је  $c$  укупна концентрација киселине, односно молекула



$c'$  — укупна концентрација соли или базе односно



јона и  $f$  — фактор активности.

Фактор активности је израчунат помоћу формуле *Debye* и *Hückel*-а тако да је логаритам фактора активности дат изразом:

$$\log f = \frac{-0,508 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,83 \cdot a \sqrt{\mu}}$$

где је  $a$  — средњи пречник свих јона у раствору и усвојено је  $1,5 \text{ \AA}$ ,  $z$  — валенца,  $\mu$  — јонска сила, чија вредност износи:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum \cdot Mz^2.$$

Потребни подаци из таблице 1 замењени у овим формулама дају за константу  $Ka$  следеће вредности:

$Ka$ у тачки В	.....	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$Ka$ у тачки С	.....	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$Ka$ у тачки М	.....	$4,7 \cdot 10^{-6}$

Према таблици 2 добијене су следеће вредности:

$Ka$ у тачки В	.....	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$Ka$ у тачки С	.....	$4,0 \cdot 10^{-6}$
$Ka$ у тачки М	.....	$4,1 \cdot 10^{-6}$

Разлика у вредности константе у тачкама В и М односно С је знатна што нас наводи такође на претпоставку у могућности одређивања двеју константи и ако у тачки В настаје нагла промена  $pH$  са незнатним додатком титрационог раствора због чега се ова превојна тачка одређује са већом грешком.


Ако занемаримо вредности добијене у тачкама В средња вредност константе износи  $4,4 \cdot 10^{-6}$ .


### б) Израчунавање $K_b$

Базна константа дисоцијације пиколинске киселине израчуната је из познате вредности  $pH$  добијене ако се количини од  $10 \text{ ml } n/20$  раствора пиколинске киселине дода  $2,5 \text{ ml } n/10 \text{ HCl}$  колико је потребно за полунутрализацију базе.

Примењена је формула:

$$pH = pK_2 + \log \frac{c' \cdot f_+ [H^+]}{c \cdot f_- [H^+]}$$

где је  $K_2 = \frac{K_w}{K_b}$ ,  $c'$  концентрација молекула   $COOH$ , одно-

сно базе, с концентрација јона , односно соли или киселине.

Добијена вредност за  $Kb$  износи  $6 \cdot 10^{-14}$  и она је само приближна и може послужити оријентационо за ред величине.

Константа  $Kb$  се може исто тако израчунати из подадака у тачки N табл. 1 и 2 као у случају код изоникотинске киселине<sup>4)</sup> али је предњи начин свакако тачнији.

### Закључак

Упоређењем константи за све три пиридинмонокарбонске киселине добија се јасна претстава о утицају карбоксилне групе на базни пиридинов прстен ( $Kb$  за пиридин износи  $2,3 \cdot 10^{-9}$ )<sup>5)</sup>). Увођењем карбоксилне групе у  $\alpha$ -положај због близине карбоксилне групе базном азоту запажа се највећи утицај на пиридинов прстен због чега је пиколинска киселина као амфолит најслабија киселина али зато и најслабија база. Код никотинске киселине са карбоксилном групом у  $\beta$ -положају због удаљења од базног азота овај утицај је најслабији те је она као амфолит најјача киселина и најјача база. Изоникотинска киселина се налази на средини.

	$Ka$	$Kb$
Пиколинска киселина	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$\sim 6 \cdot 10^{-14}$
Никотинска киселина	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$
Изоникотинска киселина	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-13}$

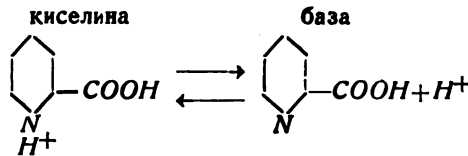
За никотинску киселину вредност  $Ka$  је нешто коригована у овом раду.

Утицај карбоксилних група на пиридинов прстен показао се је сличан утицају карбоксилних група на аминок групу *o*-*m*- и *p*-аминобензојевој киселини само што је овде код пиридинмонокарбонских киселина овај утицај знатно јачи као што се види из константи за анилин<sup>5)</sup> и све три аминобензојевое киселине<sup>6)</sup>). Овај утицај је пак јачи због тога што на карбоксилну групу код пиридинмонокарбонских киселина непосредније, а тиме и јаче дејствује базни азот пиридинског језгра, него што аминок група у бензоловом језгру делује на карбоксилну групу *o*-*m*- и *p*-аминобензојевое киселине због чега су и пиридинмонокарбонске киселине слабије као киселине.

	$Ka$	$Kb$
Анилин	—	$5,6 \cdot 10^{-10}$
<i>o</i> — Аминобензојева кисел.	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
<i>m</i> — " "	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-12}$
<i>p</i> — " "	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$

Никотинска се киселина по јачини и као киселина и као база показала врло слична антранилној киселини, што се види упоређењем константи.

Упоређењем добијене константе  $K_a$  за пиколинску са константом за хиналдинску киселину види се јасно аналогија утицаја карбоксилне групе на хиолин са утицајем ове групе на пиридин. Пиридин је нешто више од два пута јача база од хиолина ( $K_b = 1 \cdot 10^{-9}$ )<sup>5</sup>) али зато је и пиколинска киселина нешто више од два пута слабија киселина од хиналдинске киселине ( $K_a = 1,1 \cdot 10^{-5}$ )<sup>4</sup>), док су и пиколинска и хиналдинска киселина као амфолити готово потпуно изгубиле базни карактер. Мишљења смо да пиколинска киселина има ипак нешто изразитији базни карактер од хиналдинске киселине у што смо се и сами уверили експериментом, а ово се може објаснити. За пиколинску киселину се тада очевидније него за хиналдинску киселину може претпоставити да у присуству минералних киселина као амфотерно једињење гради са јовом  $H^+$  из раствора једињење следеће формуле:



Ово једињење је готово потпуно дисоцирано и понаша се као јака киселина којој одговара сасвим слаба база.

Чини нам се да у амфотерности пиридинкарбоксилних киселина треба тражити узроке њиховог различитог хемиског понашања, на што се до сада није обраћала довољна пажња.

### И з в о д

Проучена је дисоцијација пиколинске киселине потенциометриском методом и одређене константе дисоцијације. Константа дисоцијације киселине  $K_a$  износи  $4,4 \cdot 10^{-6}$ , а базна константа дисоцијације  $K_b$  износи приближно  $6 \cdot 10^{-14}$  на температури  $25^\circ \text{C}$ .

Може се претпоставити да пиколинска киселина као амфотерно једињење у присуству минералних киселина гради са јоном  $H^+$  из раствора јон  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOOH}]\text{H}^+$ , који се понаша као јака киселина која је готово потпуно дисоцирана. На основу добијених експерименталних података били бисмо склони да верујемо да пиколинска киселина има нешто јаче изражен базни карактер од хиналдинске киселине, а приметно слабији од изоникотинске киселине.

Дата је квантитативна оцена о утицају карбоксилне групе у  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -положају на базни пиридинов прстен и вршено поређење ових пиридинмонокарбоксилних киселина са *o*- *m*- и *p*-аминобензојевом киселином. При томе је констатовано да се увођењем карбоксилне групе у пиридиново језгро врши јачи утицај на смањење базичности пиридина него што се то врши увођењем карбоксилне групе у анилин.

Хемиско-технички завод  
Технолошког факултета у Београду

Примљено 2 фебруара 1953 год.

## R É S U M É

Etude de la dissociation de l'acide picolinique  
par la méthode potentiométriquepar  
Velimir D. Canić

On a obtenu pour les constantes  $K_a$  et  $K_b$  les valeurs  $4,4 \cdot 10^{-5}$ , resp.  $6 \cdot 10^{-14}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

Il est à supposer qu'en présence d'un acide minérale l'acide picolinique forme avec le ion  $H^+$  le ion  $[C_5H_4NCOOH]H^+$  qui se comporte comme un acide fort, dissocié presque complètement. On dirait que l'acide picolinique a un caractère plus basique que l'acide quinaldinique, mais plus faible que l'acide isonicotinique.

En comparant les acides du pyridine avec les acides aminobenzoïques on voit que l'influence du groupement carboxyle est plus fort sur la basicité du pyridine que sur celle de l'aniline.

Faculté de Technologie, Belgrade  
Institut de Chimie technique

Reçu le 2 février 1953

## Литература

- 1) В. Д. Цанић, Гл. хем. др., Београд 17, 258 (1952) и 18, (1953)
- 2) Ostwald, Z physik. Chem., 386, III, 1889.
- 3) P. E. Wenger, D. Monnier и L. Epars, Helv. Chim. Akta. 35, 396 (1952).
- 4) В. Д. Цанић, Гл. хем. др., Београд, 18 (1953).
- 5) Ch. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 29th Ed. 1945, p. 1387.
- 6) F. L. Hahn и P. Klockmann, Z. physik. Chem. A, 157, 209, 1931.

**О кондензационим продуктима пиридин карбонских киселина са 2,3-нафталиндиамином**

од

Б. Л. Бастића и В. Б. Голубовића

Кондензацијом анхидрида фталне киселине са *o*-фенилендиамином настаје бензоилен-бензимидазол, како су то показали *Ruppe* и *Wetter* (1). Ову реакцију кондензације пренели су на хинолинску киселину *Bistrzycki* и *Леко* (2), а касније и на цинхомеронску киселину *Леко* и *Басџић* (3). Сви ови кондензациони продукти садрже четири прстена, од којих су у првом случају два бензолова а у другом и трећем случају један бензолов и један пиридинов прстен, док од друга два, један је имидазолов прстен а други је прстен лактама одговарајуће киселине, (настао на крају реакције издвајањем једног молекула воде из преостале карбоксилне групе и водоника везаног за један од азота имидазоловог прстена).

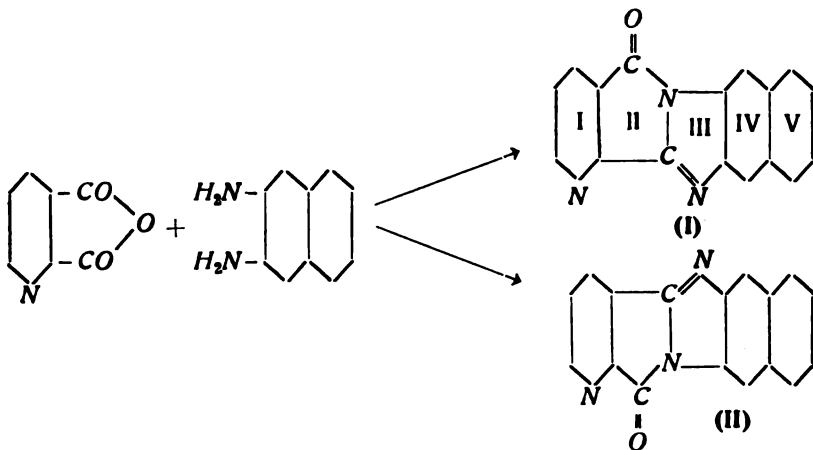
У случају кондензације пиридин-дикарбонских киселина (хинолинске и цинхомеронске) са *o*-фенилендиамином могла су се очекивати два изомера, у зависности од тога да ли је у реакцији прво ступила  $\alpha$ - односно  $\gamma$ -карбоксилна група, или пак  $\beta$ -карбоксилна група. Експериментима је утврђено да настају имидазоли, код којих је реаговала прво  $\alpha$ - односно  $\gamma$ -карбоксилна група, док је  $\beta$ -карбоксилна група учествовала тек накнадно у реакцији затварајући лактамски прстен. Ради објашњења ове чињенице, *Леко* и *Басџић* (4) су изнели гледиште по коме се и хинолинска и цинхомеронска киселина налазе у облику унутарње соли, код које је у оба случаја  $\beta$ -карбоксилна група неутралисана базним азотом пиридинског језгра, те је на тај начин мање реактивна за ову врсту реакције (кондензација са диаминима).

Ми смо покушали да наведене реакције кондензације изведемо са пиридин карбонским киселинама и 2,3-нафталиндиамином, као и да испитамо реактивност  $\alpha$ - односно  $\beta$ -карбоксилне групе хинолинске киселине при кондензацији са овим диамином.

Загревањем еквимолекулских количина анхидрида хинолинске киселине са 2,3-нафталиндиамином на температури од 136-180°C, издвојен је из реакционе смеше интензивно жуто обојени продукт, који се, прекристалисан из анхидрида



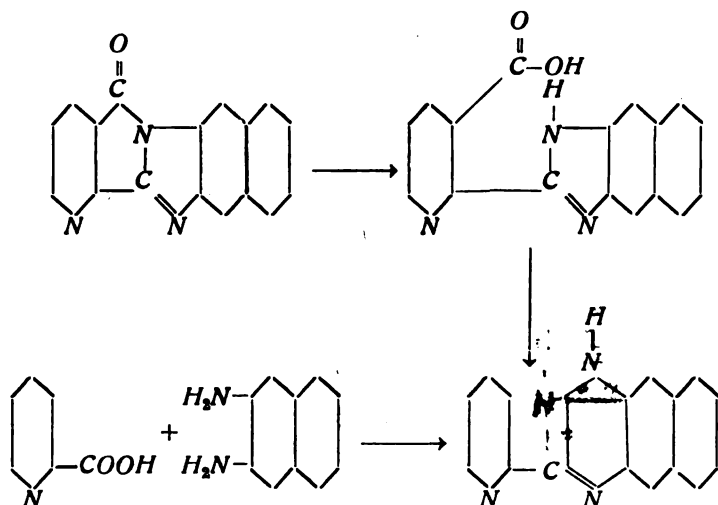
сирћетне киселине, топи на  $320^{\circ}\text{C}$ . На основу елементарне анализе овом би се једињењу приписала бруто формула  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ON}_3$ , а што би одговарало структурним формулама двају изомера I и II, (у зависности од тога да ли је у стварању имидазоловог прстена учествовала  $\alpha$  или  $\beta$  карбоксилна група), насталих кондензацијом једног мелекула анхидрида хинолинске киселине са једним молекулом 2,3-нафталиндиамина уз издавање два молекула воде:



На тај начин ово би се једињење састојало из пет кондензованих прстена, два бензола (IV, V), један пиридинов (I), а од преостала два, један би био имидазол (III), а други лактамски прстен (II).

Ако се овај жути продукт тачке топљења  $320^{\circ}\text{C}$  загрева са 25% раствором  $\text{KOH}$ , настаје једињење тачке топљења  $284^{\circ}\text{C}$ , које има особине једне киселине. (Уз загревање раствара се у алкалијама, а таложи се поново додатком минералних киселина). Загревањем овог једињења т.т.  $284^{\circ}\text{C}$  у анхидриду сирћетне киселине, поново се ствара једињење т.т.  $320^{\circ}\text{C}$ , а које са једињењем добијеним директним топљењем анхидрида хинолинске киселине и 2,3-нафталиндиамина не показује депресију у погледу тачке топљења. Сем тога и резултати елементарне анализе показали су да се овде ради о једном истом продукту.

Према томе, ако имидазол у питању има формулу I, онда би одговарајућа киселина, која загревањем може да се декарбоксилује, требало да да имидазол који би могао да се добије и непосредном кондензацијом пиколинске киселине са 2,3-нафталиндиамином, тј. 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин.



У случају пак да се издвојеном једињењу т. т.  $320^{\circ}\text{C}$  припише формула II, онда би одговарајућа киселина декарбоксилацијом требало да да 3-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин, а који би се могао добити директним топљењем никотинске киселине и 2,3-нафталиндиаминa.

Пошто ни имидазол добијен из пиколинске киселине као ни имидазол добијен из никотинске киселине са 2,3-нафталиндиамином нису били до сада познати, то смо најпре њих синтетизовали директним топљењем еквимолекулских количина 2,3-нафталиндиаминa са одговарајућим киселинама.

И у овом случају се показало да реакција са пиколинском киселином иде на нижој температури ( $145 - 180^{\circ}\text{C}$ ), него реакција кондензације никотинске киселине са истим диамином ( $230 - 250^{\circ}\text{C}$ ), а што су већ раније запазили *Леко* и *Ивковић* (5) приликом топљења ових киселина са *о*-фенилендиамином.

Реакција кондензације између анхидрида хинолинске киселине и 2,3-нафталиндиаминa иде прилично лако у поређењу са реакцијама кондензације истогa амива са пиридин монокарбонским киселинама, пиколинском и никотинском.

Имидазол, који настаје декарбоксилацијом киселине добијене хидролизом жуто обојеног продукта т. т.  $320^{\circ}\text{C}$ , топи се на  $220^{\circ}\text{C}$  и не показује никакву депресију са имидазолом добијеним непосредном кондензацијом пиколинске киселине са 2,3-нафталиндиамином. На тај начин једињењу, које је изоловано из реакционе смеше, после топљења анхидрида хинолинске киселине и 2,3-нафталиндиаминa, треба приписати формулу I, тј. формулу лактама 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин карбонске киселине (3), а што би било у складу са раније изнетом поставком *Леко* и *Басића* (6) да ће приликом кондензације хинолинске киселине са диаминима увек најпре реаговати  $\alpha$ - карбоксилна група, док ће  $\beta$ - карбоксилна група реаговати тек накнадно затварајући лактамски прстен.

*Експериментални део*

2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин

Еквимолекулске количине пиколинске киселине (0,30 g) и 2,3-нафталиндиаминa (0,39 g) претходно добро измешане у ахатном авану, загреване су пажљиво у парафинском купатилу током 45 минута. Маса се стопила на 138°C, док је реакција почела на 145°C издвајањем мехурића воде, које је трајало све до 180°C када се реакција умирила и цела маса очврсла. По охлађењу, реакциони продукт растворен је у разблаженој HCl, раствор процеђен, па је на топло сталожен имидазол додатком разблаженог амонијака до слабо алкалне реакције. Осушен талог раствори се у 96% алкохолу уз додатак активног угља, процеди и пажљиво разблажи са водом, при чему се јавља обилан кристалан талог у облику микроскопских иглица. Прекристалисан наизменично из доста вреле воде и алкохола и осушен на 100°C, 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин топи се на 219–220°C. Принос сировог продукта 0,28 g (40,6% теориске количине).

2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин лако се раствара у алкохолу и разблаженим минералним киселинама, као и у сирћетној киселини, бензолу и етру, док је тешко растворан у хладној води.

0,0203 g супстанце дало је 3,08 ml N<sub>2</sub> (747 mm Hg, t = 22°C) за C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> израчунато 17,14%, нађено 17,09% N

3-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин

0,30 g никотинске киселине и 0,39 g 2,3-нафталиндиаминa загревани су у ваздушном купатилу 30 минута. Смеша се је стопила тек на 220°C, док је реакција почела на 230°C а завршила се на 250°C у току даљег загревања. По охлађењу очврсла маса је растворена у врелом анхидриду сирћетне киселине, прокувана једно 5 минута и процеђена. Затим је на топло додавана вода кап по кап, па потом базно једињење сталожено пажљивим додатком разблаженог амонијака. После краћег стајања све је процеђено, талог растворен у 30 ml метилалкохола и раствор пажљиво разблажен са доста воде. После краћег стајања јављају се кристали 3-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридина у облику иглица, који се, опрани са мало хладне воде и осушени на 110°C, топе на 296–297°C. Принос 0,31 g (52% теориског).

0,0215 g супстанце дало је 3,32 ml N<sub>2</sub> (744 mm Hg, t = 21°C)

за C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> израчунато 17,14%, нађено 17,39% N

Лактам 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин  
карбонске киселине (3)

Еквимолекулске количине анхидрида хинолинске киселине (1,10 g) и 2,3-нафталиндиаминa (1,00 g) добро се измешају у авану и ставе у епрувету. Епрувета се унесе у парафинско купатило које се пажљиво загрева до 136°C када

почиње реакција. Затим се уз постепено загревање температура повиси до  $180^{\circ}\text{C}$  и загрева, све док не престане издвајање мехурова, који карактеришу крај реакције. Реакциони продукт раствори се у врелом анхидриду сирћетне киселине прокува 5–10 минута и процеди. По охлађењу искристалише интензивно жуто обојен лактам 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин карбонске киселине (3), који се оцеди и раствори у бензолу. Раствор се потом концентрише на малу запремину, па се добијени жути аморфни талог прекристалише из анхидрида сирћетне киселине и добро опере етром. Добијено 0,55 g (30% теориске количине). Жути кристали у облику врло финих влаканаца осушени на  $110^{\circ}\text{C}$ , топе се на  $320^{\circ}\text{C}$

Лактам 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин карбонске киселине (3) лако се раствара у бензолу и алкохолу а нерастворан је у етру и петрол-етру.

0,0202 g супстанце дало је 2,78 ml  $\text{N}_2$  (752 mm Hg,  $t = 23^{\circ}\text{C}$ )

за  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ON}_3$  израчунато 15,50%, нађено 15,53% N

0,01899 g супстанце дало је 52,20 mg  $\text{CO}_2$  и 5,26 mg  $\text{H}_2\text{O}$

		израчунато	нађено
за $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ON}_3$	C	75,27%	74,91%
	H	3,32%	3,10%

#### 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3)

0,35 g лактама помеша се са 30 ml 25% KOH и благо загрева у балону од 75 ml са повратним хладњаком. После загревања од једног сата целокупна маса се раствори и раствор постане бледо жуте боје. По завршеном загревању раствор је процеђен, разблажен водом до 100ml и пажљивим додавањем разблажене HCl сталожена киселина. Талог је одпан са хладном водом и прокуван у доста алкохола уз додатак активног угља. После цеђења и упаравања раствора, искристалишу слабо жуто обојене иглице које се топе на  $284^{\circ}\text{C}$ . Принос око 40% од теориског.

0,0205 g супстанце дало је 2,68 ml  $\text{N}_2$ , (748 mm Hg,  $t = 21^{\circ}\text{C}$ )

за  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  израчунато 14,53%, нађено 14,82 N.

#### Декарбоксилација киселине

0,10 g киселине загревају се у ваздушном купатилу до  $290^{\circ}\text{C}$  (нешто изнад тачке топљења). Издвајају се гасни мехурићи. По охлађењу маса се раствори у разблаженој HCl и таложи имидазол разблаженим амонијаком. Добијени талог се процеди, раствори у доста алкохола и прокува са активним угљем. Филтрат се потом разблажи са водом, при чему се после краћег стајања јавља кристалан талог. Издвојени кристали се топе на  $220^{\circ}\text{C}$ . Помешани са 2-[нафто 2',3':4,5-имидазил-(2)]-пиридином добијеним загревањем

еквимолекулских количина пиколинске киселине са 2,3-нафталиндиамином, не показују никакву депресију тачке топљења.

0,0171 g супстанце дало је 2,62 ml  $N_2$  (745 mm Hg,  $t = 24^\circ C$ ) за  $C_{16}H_{11}N_3$  израчунато 17,14%, нађено 17,12% N.

#### Добијање лактама из киселине

0,15 g киселине помеша се са 10 ml анхидрида сирћетне киселине и благо загрева. После краћег времена све се раствори и појави интезивно жута боја одговарајућег лактама. По охлађењу искристалисани лактам се процеди, добро оперетром и суши 3 сата на  $110^\circ C$ . Тачка топљења  $320^\circ C$ . Помешан са лактамом 2-[нафто 2',3':4,5-имидазил-(2)]пиридин карбонске киселине (3) добијеним директним топљењем еквимолекулских количина анхидрида хинолинске киселине са 2,3 нафталидиамином не показује никакву депресију тачке топљења.

0,0180 g супстанце дало је 2,46 ml  $N_2$  (747 mm Hg,  $t = 22^\circ C$ ) за  $C_{17}H_9ON_3$  израчунато 15,50%, нађено 15,41% N

0,01726 g супстанце дало је 47,47 mg  $CO_2$  и 4,85 mg  $H_2O$

за $C_{17}H_9ON_3$	израчунато	нађено
	C 75,27%	75,01%
	H 3,32%	3,14%

Анализе лактама извршио је инж. Ж. Тадић асистент Технолошког факултета ТВШ у Београду на чему му се срдачно захваљујемо.

#### И з в о д

Загревањем еквимолекулских количина анхидрида хинолинске киселине и 2,3-нафталиндиамина настаје лактам 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридинкарбонске киселине (3), т.т.  $320^\circ C$ . Хидролизом овог лактама постаје одговарајућа киселина т.т.  $284^\circ C$ , која декарбоксилацијом даје 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин т.т.  $220^\circ C$ , а који може да се добије и директним загревањем еквимолекулских количина пиколинске киселине са 2,3-нафталиндиамином. Загревањем 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)] пиридин карбонске киселине (3) у анхидриду сирћетне киселине понова се ствара њен одговарајући лактам.

Загревањем еквимолекулских количина никотинске киселине и 2,3-нафталиндиамина настаје 3-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)]-пиридин т.т.  $296-279^\circ C$ .

Завод за Органску хемију  
Технолошког факултета у Београду

Примљено јануара 1953

## SUMMARU

**On the Condensation Product of Quinolinic Acid  
with 2,3-naphtalene diamine**

by

B. Bastić and V. Golubović

By melting of equimolecular quantities of quinolinic anhydride with 2,3-naphtalene diamine the lactam of 2-[naphto-2',3':4,5-imidazyl-(2)]-pyridine is obtained. The  $\alpha$ -carboxylic group only forms the imidazole. The corresponded izomer is not to be obtained by this way. The constitution of the condensation product is proved by opening the lactam ring by hydrolysis and then by the decarboxylation of the acid so obtained. It results the 2-[naphto-2',3':4,5-imidazyl-(2)]-pyridine, identical with product obtained by melting of equimolecular quantities of naphtalene diamine with picolinic acid. The product obtained by melting of naphtalene diamine with nicotinic acid, 3-[naphto-2',3':4,5-imidazyl-(2)]-pyridine differs by its proprieties from the product mentioned above.

Faculty of Technology, Belgrade  
Institute for Organic Chemistry

Received, january 1958

**Литература**

- 1) Дис. стр. 63/1902/
- 2) Helv. Chim. Acta IV, 431/1921/
- 3) Гл. хем. друштва 16, 175/1951/
- 4) Гл. хем. друштва 13, 203/1948/
- 5) Гл. хем. друштва 1,5/1930/
- 6) Locit cit.



## Један нов тип ротационе електроде за спектрографију у затвореној гасној атмосфери\*)

од

Слободана Ристића

Приликом емисионосектрографских радова велику улогу играју између осталог и услови ексцитације материјала који се испитује. У том погледу, овде бисмо истакли нарочито два фактора: *I атмосфера*, односно средину у којој се врши ексцитација, и *II шир употребљених електрода*. У спектрографској литератури се много дискутовало о карактеру употребљене ексцитације (пламен, лук, варница, и сл.) — што свакако и претставља веома значајно питање — док су горњи фактори, све до недавна, били само доста површно и узгред додиривани. Ми смо имали извесна практична искуства, у вези са овим факторима, која су нас довела до конструкције једне ротационе електроде специјалног типа, са извесним предностима над досад познатим и употребљаваним типовима спектрографских електрода. Карактеристике ове ротационе електроде могу најзгодније да се уоче и оцене на основу анализе радних услова у околини и на електродама, па ћемо зато, у најкраћим потезима, извршити такву анализу пре описа саме конструкције и начина употребе електроде.

*I Утицај средине односно атмосфере* у којој се врши спектрохемско ексцитирање — чак и кад се ограничимо само на лук и варницу као главне практичне облике, како ћемо то ми овде у излагању учинити — још увек је комплексан и мало испитан. Потребно је, ипак, одмах одвојити извесне неспецифичне, спорадичне утицаје, који су углавном од мањег, другостепеног значаја, од битних, специфичних утицаја, који имају већи значај и дубљу повезаност са самим феноменом спектрохемске ексцитације,

*Спорадични утицаји* би потицали од дејстава сталних или привремених трагова извесних нечистоћа у атмосфери, или саме атмосфере, где се врши спектрохемско ексцитирање. Манифестација оваквих утицаја смета покатакд и у веома великој мери у емисионој спектрохемској анализи, али када се они једном уоче, обично их није тешко уклонити или учинити нешкодљивим. Као веома добро познат пример може

\*) Саопштено на II Саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952.



се навести случај „ваздушних линија” приликом рада са варницом у ваздуху, које се у многим случајевима могу скоро у потпуности отклонити подесним избором самоиндукције у варничном колу. Од других примера оваквих утицаја могу се навести још многи случајеви. Тако *Gerlach*<sup>1)</sup> наводи, да је готово немогуће добити емисиони спектар чистих електрода, а да он не садржи и ултимне линије калцијума, кад је спектрограф смештен у просторији чији су зидови окречени на уобичајени начин (кречним млеком). *Swings*<sup>2)</sup> истиче да, када се ради са кондензованом варницом онда се, под извесним околностима, чак и са најчистијим електродама — на пример од злата или платине — добијају извесне линије угљеника ( $2478,6\text{Å}$  и  $2295,9\text{Å}$ ) које потичу од угљендиоксида присутног у ваздуху. *Dingle*<sup>3)</sup> упозорава на интересантно појављивање молекулског спектра *OH* (са челом 0,0-групе код  $3064\text{Å}$ ), које може да доведе до забуне приликом утврђивања присуства бизмута (*U1* за бизмут  $3067,7\text{Å}$ ). У овом случају чело *OH*-траке постаје када се лук производи у влажном ваздуху. *Harrison, Lord and Loofborough*<sup>4)</sup> истичу као пример изванредне осетљивости спектрографске методе случај да се ултимне линије бакра ( $3247,5\text{Å}$  и  $3273,96\text{Å}$ ) могу да јаве, иако бакра нема ни у проби ни на електродама, кад се лук између електрода производи у соби у којој ради неки електрични мотор који има бакарне колекторске контакте. Сви овакви и слични случајеви јасно указују на то, да атмосфера може да контаминира електроде или простор између њих тако да се приликом екситације добије мање или више нереална слика о спектрохемиском саставу испитиваног узорка.

*Специфични утицаји* атмосфере на спектрохемиску екситацију су много значајнији, премда и далеко мање јасни, по сам карактер феномена. Мноштво ових утицаја се може сврстати у две нешто одвећ широке класе: физичких и хемиских утицаја, које добијају јасније изражен значај тек даљим прецизирањем својстава. Ми бисмо, за сврхе које нас овде интересују, истакли од физичких утицаја пре свега електричне и термодинамичке особине гаса који сачињава атмосферу у којој се врши екситација. Хемиски утицаји, с друге стране, сводили би се на хемиску реактивност односно инертност употребљене гасне атмосфере.

Док су *електрични утицаји* (у које бисмо на пример убројали диелектричну константу, јонизациону способност, електричну проводљивост и сл.) веома слабо испитани, па зато у многоме нејасни, *Термодинамички* утицаји (под којима разумемо специфичну топлоту, растворљивост, адсорптивну подобност, и сл) су ипак донекле обрађени, пре свега у радовима браће *Gerlach* (1925/7), а нарочито у новијим и најновијим радовима. Тако се, на пример, опширно третира питање испарљивости разних елемената при раду са луком у различним гасним атмосферама (особито хелијума и његових смеша)

у студијама *Ellenburg*-а и *Owen*-а<sup>6</sup>), онда *Vallee*-ја и сарадника (1951/2)<sup>6</sup>). Као што су ова истраживања показала, примена специјалних атмосфера при спектрохемској експитацији може у извесним случајевима знатно да повећа општу осетљивост спектрохемиске анализе.

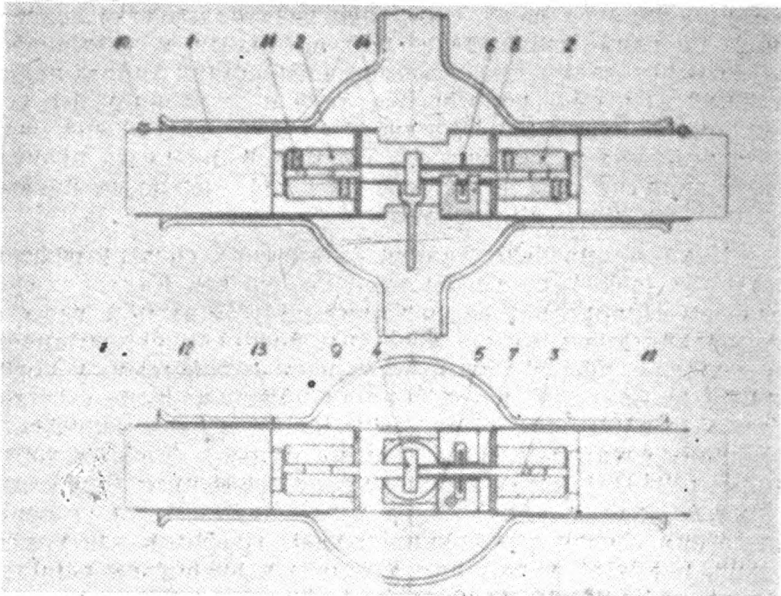
*Хемиски ушцаји*, премда стварно врло давно познати, на пример у случају добро познатих цијанских трака (о коме овде нећемо опширније говорити), нису многу обрађивани ни практично искоришћавани све до недавна. Међу новијим радовима истиче се рад *Frederickson*-а и *Smith*-а<sup>7</sup>), који су са доста успеха искористили цијански спектар за семиквантитативно одређивање органског азота, затим радови *Scribner*-а *Corliss*-а и *Cavanagh*-а (1951)<sup>8</sup>), онда *Pagliassotti*-ја и *Porsche*-а (1951)<sup>9</sup>), *Gambrell*-а и сарадника (1951)<sup>10</sup>) на повећавању спектрохемиске осетљивости доказивања фосфора у анализама уља, применом инертне, неоксидативне атмосфере од техничког, гасовитог азота. Искључујући, ма и доста непотпуно, оксидационо дејство ваздушног кисеоника приликом експитације, сви аутори су постигли приметно повећање осетљивости.

*II Тип електрода употребљених за спектрохемиску експитацију* не игра мању улогу при спектрохемској анализи, али је он само много више био проучаван и усавршаван. Ми зато прелазимо преко веома многобројних типова најразличнијих електрода, како за лук тако и за варницу, јер се у стандардној приручничкој и уџбеничкој литератури може наћи доста података о том питању. Задржали бисмо се, међутим, нешто више на типу ротационе електроде, јер је он предмет и нашег посебног проучавања.

Неки примитивни типови ротационих спектрографских електрода јавили су се доста рано, јер већ *Kayser* у свом познатом Приручнику за спектроскопију<sup>11</sup>) наводи извештај број таквих конструкција. Међутим, новији типови ротационе електроде — чија је преимућства нарочито истакао у новије време *J. R. Churchill*<sup>12</sup>) — вероватно потичу из једне сугестије *Pierucci*-ја и *Barbanti Silva* (1940)<sup>13</sup>). Низ аутора користио је ротациону электроду отада, између осталих *Boyle* са сарадницима (1949)<sup>14</sup>), затим нарочито раније поменути *Pagliassotti* и *Porsche*, као и *Gambrell* са сарадницима, и то углавном сви сасвим сличне конструкције: мали графитни или угљени чврсти, покретан синхроним мотором и преносним кајишом, захвата супстанцију за спектрографирање (гориво уље или раствор) из малог порцеланског чунића, и доводи је у варницу која пролази између сталне угљене електроде и покретног чврстића. Ради отстрањивања оксидационих процеса, који смањују осетљивост извесних спектрохемиских доказивања, неки од ових аутора дувају струју гасовитог азота у сам варнички размак. У једном случају, *Blank* и *Sventitskii* (1944)<sup>15</sup>) употребљавају бакарни чврсти у ротационој електроди. Главне одлике овог типа спектрографских електрода, како произлази

из тих истраживања, јесу: равномерност у расподели ексцитираног материјала, уредност у довођењу све нових и нових количина супстанције — што је нарочито важно када се ради са јако вискозним течностима (нафтом, на пример), најзад, могућност да се одржава константна концентрација испитиване супстанције током целокупног времена потребног за експонирање плоче приликом снимања. Ово последње је од нарочитог значаја за спектрографско доказивање јако испарљивих елемената (на пример, алкалија).

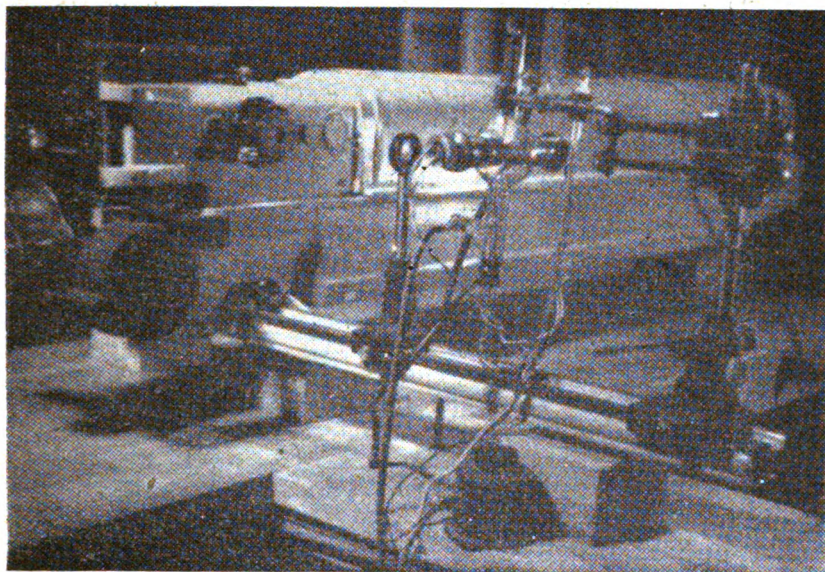
*Наш тип ротационе електроде* за рад у затвореној атмосфери створен је са циљем да искористи поменути премоћства, с једне стране, специјалних гасних атмосфера, а с друге стране, ротационе електроде, не компликујући одвећ експерименталну технику при практичној спектрохемској анализи. С обзиром на ово, наш тип се, и поред извесних сличности, знатно разликује од раније поменутих типова, и то нарочито зато што је он од самог почетка био замишљен за произвођење варничне и лучне ексцитације у *затвореној* атмосфери.



Сл. 1 — Ротациона електрода (цртеж са појединостима)

Конструкционе појединости ове електроде виде се са цртежа (Сл. 1) а њен општи изглед при раду на приложеној слици (Сл. 2). Ротирајућа електрода (у ужем смислу) састоји се из угљеног или металног котурића, који се релативно лако може скидати и замењивати на металној осовини коју преко изо-

латорских уметака покрећу два мала електромотора смештена на крајевима једне шире металне цеви. Довод струје на обртни точкић врши се преко амалгамованог бикарног коту-



Сл 2 — Ротациона електрода на оптичкој клипи спектрографа  
(општи изглед)

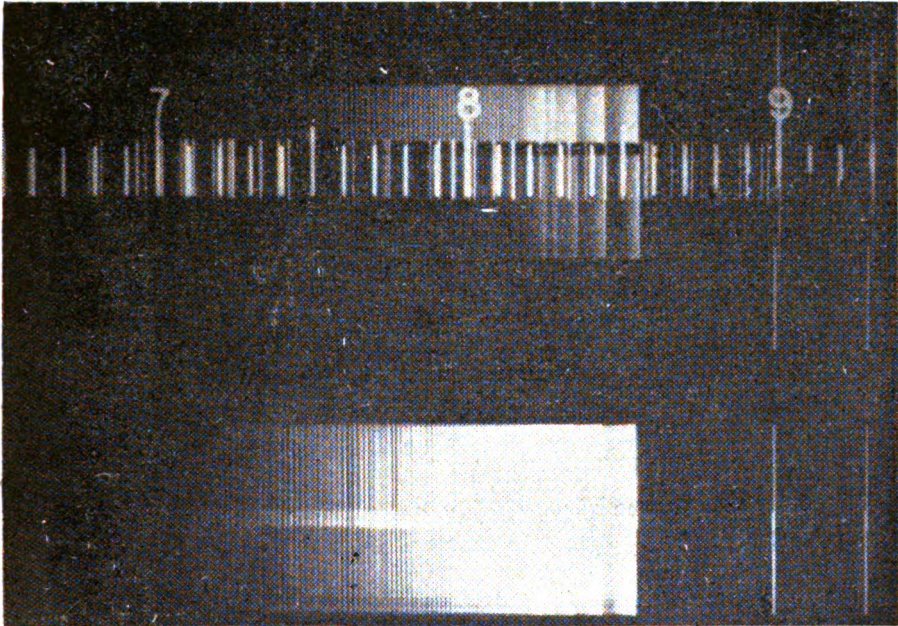
рића који се обрће у изолаторском затвореном судићу са живом. За покретање малих електромотора довољна је струја из оловног акумулатора ( $6\text{ V}$ ,  $0,3\text{ A}$ ). Широка метална цев са електродом увлачи се кроз шире наспрамне хоризонталне цеви у пирексни балон и ту притврђује у подесном положају помоћу нарочитих завртања-притезача, тако да варнични размак између точкића и сталне електроде, која се умеће кроз горњи делић балона, дође у централни део самог балона. Прикључивање радног напона на контактни судић са живом врши се помоћу посебног проводника, који пролази кроз гумени запушач на доњем грлићу балона. Један мањи реостат омогућује згодно регулисање брзине обртања ротирајуће електроде у врло широким границама (од неколико обрта до неколико стотина обрта у минути). Точкић ротирајуће електроде, захвата приликом обртања течност за анализу из пирексног полукружног судића затопљеног на крају једне капиларне цеви која пролази кроз доњи грлић балона, а преко кратког комада цева од каучука у вези је са нивоским судићем, односно потискивачком пипетом, у којима стоји резервна супстанција за анализу. Притицање течности у пирексни судић у коме се кваси точкић може се регулисати капиларном славином на цеви за отицање нивоског судића или

*Hoffmann*-овом стезалицом на цреву од каучука, као и клипом потискивачке пипете. Увођење и одвођење гасовите атмосфере у балон врши се кроз цеви са славинама на горњем и доњем грлићу балона. Помоћу вакуум-шмрка односно компресора, у унутрашњости балона се без већих тешкоћа може реализовати знатно снижење односно повишење притиска, што у извесним случајевима може дати специјална предности.

*Употреба овакве ротационе електроде* је лако разумљива у наслону на сл. 1. и 2. Пошто се добро очишћена електрода склопи и монтира најпре у балону, а овај затим на оптичкој клупи спектрографа (сл. 2), прикључи се довод гаса, евентуално уз укључивање једне испиранице са сумпорном киселином. Дужом циркулацијом гаса, вршећи уз то повремена пражњења између електроде у брзој ротацији ради истеривања заостатака адсорбованих и оклудованих гасова, изврши се потпуна замена атмосфере у балону. При овим операцијама, судић напуњен течношћу за испитивање одмакнут је извлачењем капиларне цеви кроз доњи запушач од каучука, тако да се точкић слободно обрће без квашења течношћу. Када је постигнута потпуна замена новом атмосфером (што се у великом броју случајева може визуелно пратити по боји варнице између електрода), судић се потискивањем цеви кроз запушач опет врати под точкић, чија се брзина смањи и регулише на 5—15 обрта у минути, или више, већ према потреби и претходно извршеним испитивањима. Експозиција плоче врши се онда на уобичајени начин, при чему се она овде још може вршити у стационарној или струјејој атмосфери, када се искористе славине на доводној и одводној цеви балона. Један споља прикључени манометар омогућује контролу притиска у унутрашњости балона. Када се хоће да ради са електричним луком, онда се угљени точкић загрејан претходним усијавањем при „празном ходу“ (кад је одмакнут од судића са течношћу) брзим примикањем судића натопи течношћу при умереној брзини ротације, а затим подвргне нормалној лучној екситацији примикањем горње електроде, а одмицањем судића са течношћу. Да би се горња електрода могла лако примикати и одмицати ради паљења и регулисања лука, метални држач електроде се уврће у чауру која са добрим заптивањем пролази кроз горњи гумени запушач. При раду са луком добро је на држачу горње електроде намакнути лискунски штит против непосредног топлотног зрачења са лука, а циркулацију гаса кроз балон убрзати, ради што бољег одвођења топлоте. Времена експозиције при нашим радовима са овом електродом кретала су се, за случај кондензоване варнице у границама од 1 до 5 минута, а код лука од 10 до 20 секунда, што је зависило од природе сниманих спектра и квалитета употребљеног фотоматеријала. Као пример за илустрацију практичности ове електроде и њених радних квалитета — осим случаја отклањања цијанских трака, о чему ће опширније бити говора у другом једном



саопштењу<sup>16)</sup> навели бисмо још квалитативно проверавање и проширивање интересантне методе *Frederickson*-а и *Smith*-а за спектрографско одређивање органског азота, коју смо напред поменули. Док је та метода у свом оригиналном облику била намењена чврстим, или бар теже испарљивим супстанцијама, дотле смо ми, благодарећи баш самом принципу ротационе електроде могли извршити квалитативно доказивање органског азота у неким релативно лакше испарљивим органским супстанцијама (пирол, пиридин, хинолин, анилин), са којима аутори очигледно нису били у стању да раде. На приложеном снимку (Сл. 3) виде се цијанске траке произведене у варничном спектру С-електроде присуством анилина, хино-

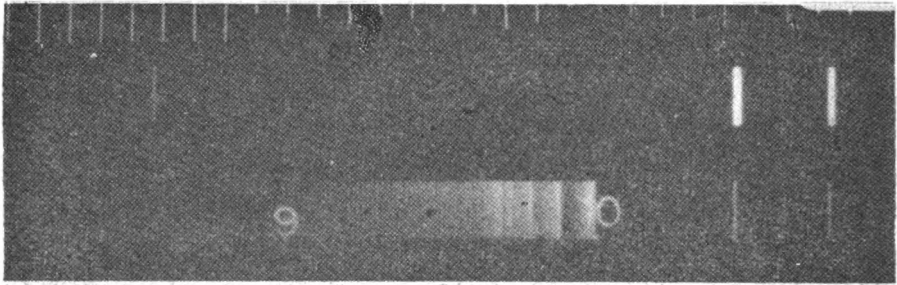


Сл. 3 — CN-траке у не-азотним гасним атмосферама (варнични спектри)

лина и пирила, напоредо са значајним ефектом водоничне атмосфере на калцијумове ултимне линије (VI са 3933, 66 A и V 2 Ca 3968, 47 A). Овај последњи ефекат запажа се још јасније на једном другом снимку варничног спектра техничког калцијум-хлорида (Сл. 4), који је направљен у атмосферама ваздуха, водоника и угљендиоксида. Као што се види са снимка, интензитет Ca-линија зависи у сасвим приметној мери од хемиске природе атмосфере, што дакако може да има великог значаја за спектрохемиско одређивање овог елемента, како је раније код других примера наглашено.

Даља систематска и квантитативно вођена истраживања у којима ће овај тип електроде свакако моћи веома корисно

да послужи, имаће још много да допринесу разумевању правог механизма деловања разних врста гасне атмосфере на спектрохемиску екситацију.



Сл. 4 — Утицај  $H_2$  и  $CO_2$ -атмосфера на калцијумове линије (варнични спектри)

Укратко се као закључак може истаћи, да је добра страна оваквог типа електроде што се њоме може радити у различитим гасним атмосферама, без обзира на спољашњу атмосферу и њену евентуалну контаминираност извесним нечистоћама, а уз то задржати сва преимућства обичних ротационих електрода. У извесним конструктивним појединосима, ова електрода ће моћи још да се усавршава, при чему нарочито избор материјала треба да буде такав да се применљивост електроде може проширити и на област корозивних гасова и пара, што за сада није сасвим могуће.

Институт за физичку хемију  
Природно-математичког факултета  
у Београду

Примљено 6 октобра 1952

и  
Институт за испитивање  
структуре материје,  
Београд (Винча)

## SUMMARY

### A New Type of Rotative Electrode for Spectrochemical Analysis in Various Gaseous Atmospheres

by

Slobodan Ristitch

After a short discussion of the excitation conditions by spark and arc in the spectrochemical analysis of various materials, the author emphasizes the very marked influence of gaseous atmosphere surrounding the excitation electrodes in some particular cases. Many references upon that influence which apparently are not fully appreciated were mentioned briefly inasmuch they had some importance and connection with the aim pursued here by the author.

In order to study more conveniently the effect of the gaseous surrounding on the excitation electrodes, a new type

of a rotative electrode for spectrochemical analysis is devised and described here in broad lines (Fig. 1,2).

The new electrode is quite useful in closed gaseous atmospheres or in streaming gases, for it has a relatively simple design and easy handling. This new electrode was used in connection with the problem of the suppression of the cyanogenic bands and in some other instances. The advantages of this new type over other known types of excitation electrodes consist in the simplicity of the design and in the possibility of having quite stable and well defined conditions in the excitation chamber during all the time necessary for the spectrochemical analysis of a particular material.

Institute for Physical Chemistry  
Faculty of Science  
University of Belgrade  
and

Received 6<sup>th</sup> October 1952

Institute for the investigation of the  
Structure of Matter — Beograd (Vinča)

#### Литература

- 1) *W. Gerlach* und *E. Schweitzer*, Die Emissionsspektralanalyse. Leipzig, 1930.
- 2) *P. Swings*, La spectroscopie appliquée. Paris, 1935. (Hermann), p. 66, 82.
- 3) *H. Dingle*, Practical Applications of Spectrum Analysis. London, 1950. (Chapman and Hall), p. 99 and Pl XVII.
- 4) *G. R. Harrison*, *R. C. Lord* and *J. R. Loofbourow*, Practical Spectroscopy. New York, 1948. p. 438.
- 5) *J. V. Ellenburg* and *L. E. Owen*, Anal. Chem. 23, 1512 (1951).
- 6) *B. L. Vallee* and *S. Adelstein*, J. Opt. Chem. Am. 41, 869 (1951)  
*B. L. Vallee* and *R. W. Peattie*, Anal. Chem. 24, 434 (1952).
- 7) *L. D. Frederickson* and *L. Smith*, Anal. Chem. 23, 742 (1951).
- 8) *Scribner, Corliss* and *Cavanagh*. 8<sup>th</sup> Pittsburg Conference on Applied Spectroscopy. Pittsburg, Pa 1947.
- 9) *J. P. Pugliassotti* and *F. W. Porsche*, Anal. Chem. 23, 198 (1951).
- 10) *C. M. Gambrell et al.*, Anal. Chem. 23, 1365 (1951)
- 11) *H. Kayser*, Handb. d. Spektroskopie. I Bd. Leipzig, 1900.
- 12) *H. Kayser*, Op. cit.
- 13) *J. R. Churchill*, у књизи: Modern Instrumental Analysis. Edited by *D. Boltz-Mitcigan*, Ann Arbor, 1949, p. 73
- 14) *Pierucci e Brabanti-Silva*, Nuovo Cim. 17, 275 (1940)
- 15) *Boyle et al.*, J. Lab. Clin. Med. 34, 625 (1949); Anal. Chem, 23, 1514 (1951).
- 16) *Blank et Sventitskii*, C. R. Acad. Sci. URSS 44, 58 (1944).
- 17) *С. Ручић*, Уклањање и пригушивање цијанских трака при емисионоспектрографским радовима - Конгрес хемичара НР Хрватске у Загребу (1952).

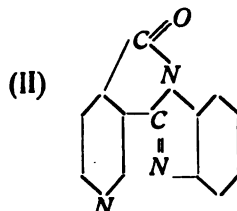
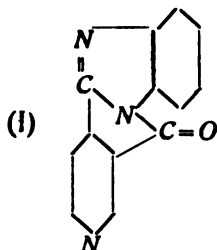




**О постојању лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) и о неким дериватима ове киселине\*)**

од  
Боривоја Бастића

Од два могућа изомерна бензимидазола, која би могла да настану кондензацијом цинхомеронске киселине са *o*-фенилендиамином, *Леко* и *БасШић*<sup>1)</sup> су утврдили да постаје само један, лактам 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) (I), док други изомер лактам 3-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (4) (II), директним стапањем обе компоненте, није могао да се добије.



Показало се наиме да код цинхомеронске киселине, у стварању имидазоловог прстена, учествује  $\gamma$ -карбоксилна група, док  $\beta$ -карбоксилна група реагује тек накнадно, затварајући лактамски прстен.

Ради објашњења ове појаве поменути аутори су претпоставили да цинхомеронска киселина гради унутарњу со, код које је  $\beta$ -карбоксилна група, као киселија, неутралисана базним пиридиновим азотом, те је на тај начин постала мање активна за ову врсту кондензације од слободне  $\gamma$ -карбоксилне групе.

Испитивања су даље предузета да би се видело, да ли може естерификовањем или претварањем у амид, да се  $\gamma$ -карбоксилна група заштити и сачува од кондензације, приликом топљења цинхомеронске киселине са *o*-фенилендиамином, да би евентуално на тај начин њена донекле слободна  $\beta$ -карбоксилна група прва ступила у реакцију са овим амином, а што би био пут ка стварању другог поменутог изомера (II).

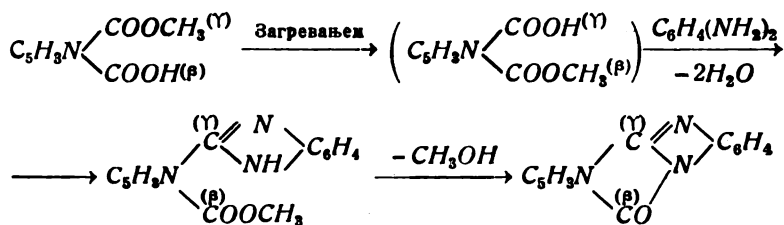
\*) Саопштено на II Саветовању хемичара НР Србије 6-X-1952

У овом раду је експериментално утврђено, да  $\gamma$ -метилестар цинхомеронске киселине, као и њен  $\gamma$ -амид реагују са *o*-фенилендиамином на сличан начин као и слободна цинхомеронска киселина, дајући само један од изомера, већ поменути лактам 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) (1). У оба случаја  $\gamma$ -карбоксилна група, и ако супституирана, учествује у стварању имидазоловог прстена.

Поставља се питање, да ли може да се објасни да  $\gamma$ -метилестар цинхомеронске киселине реагује са *o*-фенилендиамином и то веома лако, не са својом слободном  $\beta$ -карбоксилном групом, већ баш са естерификованом карбоксилном групом у  $\gamma$ -положају, када је у току рада констатовано да диметилестар исте киселине и етилестар изоникотинске киселине, а раније и многи други естри<sup>2</sup> најразличитијих киселина не реагују са *o*-фенилендиамином под условима уобичајеним за добијање бензимидазола (непосредним загревањем еквимолекулских количина компонената)?

Према испитивањима *A. Kirpal*-а<sup>3</sup>,  $\alpha$ -метилестар хинолинске киселине, загревањем на преко 140°, прелази у метилестар никотинске киселине. *Kirpal* објашњава ову појаву премештањем метилне групе естра из  $\alpha$ -, у  $\beta$ -положај и накнадном декарбоксилацијом, тако ослобођене,  $\alpha$ -карбоксилне групе. Загревањем  $\alpha$ -метилестра хемипинске киселине, настаје уз издвајање угљендиоксида, место очекиваног естра диметокси бензоове киселине, метилестар вератрумске киселине<sup>4</sup>, а загревњем  $\alpha$ -метилестра 3-нитрофталне киселине, настаје губитком угљендиоксида, место очекиваног метилестра *o*-нитробензоове киселине, метилестар *m*-нитробензоове киселине<sup>5</sup>. У оба случаја се метилна група естра загревањем премешта из  $\alpha$ - у  $\beta$ -положај. *Леко* и *Басшић*<sup>6</sup> су претпоставили слично премештање етилне групе естра из  $\alpha$ - у  $\beta$ -положај приликом постајања лактама 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) из  $\alpha$ -етилестра хинолинске киселине и *o*-фенилендиаминна, да би објаснили на који је начин могуће да овај естар реагује са поменутим диамином не са својом слободном  $\beta$ -карбоксилном групом, већ баш са естерификованом  $\alpha$ -карбоксилном групом.

У нашем случају могло би се претпоставити, да загревањем метилна група из  $\gamma$ -положаја премешта се у  $\beta$ -положај и да затим реагује ослобођена  $\gamma$ -карбоксилна група, на уобичајени начин, издвајајући два молекула воде, а да се на крају, уз издвајање једног молекула алкохола, затвара лактамски прстен.



$\gamma$ -Амид цинхомеронске киселине реагује са *o*-фенилендиамином слично  $\alpha$ -амиду хинолинске киселине<sup>7</sup>. И у једном и у другом случају не ступа у реакцију слободна  $\beta$ -карбоксилна група, која је према ранијој поставци *Леко* и *Басшића*<sup>8</sup>, неутралисана базним азотом пиридинског језгра, већ карбоксилна група у  $\gamma$ - односно  $\alpha$ -положају, дајући, уз издвајање једног молекула амонијака и два молекула воде, лактам 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3), односно лактама 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине(3).

Ако се на лактам 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) делује базама: амонијаком, анилином и *o*-фенилендиамином, онда се отвара лактамски прстен и настају деривати одговарајуће *o*-карбонске киселине<sup>9</sup>.

На сличац начин је отворен лактамски прстен помоћу етиламина и хидразина и добијен су, досада непознати, етиламид, односно хидразид 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3). Оба деривата стварају се лако, већ на хладно, чим се лактам прелије вишком одговарајућих база.

Исто тако дејством етиламина на бензоилен-бензимидазол као и на лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3), који су добијени према упуству *Bistrzycki* и *Леко*<sup>10</sup>, настају етиламиди одговарајућих киселина, који досада нису били познати. Оба етиламида понашају се слично раније поменутом етиламиду 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3). Лако се растварају у разблаженом алкохолу, тешко у нитробензолу. Из оба растварача кристалишу у облику белих иглица.

Хидразид 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) постаје, ако се на лактам одговарајуће киселине делује са хидразин-хидратом.

#### Експериментални део

1) Еквимолекулске количине  $\gamma$ -метилестра цинхомеронске киселине (1,81 g) добијеног према упуству *A Kirpal-a*<sup>11</sup> и *o*-фенилендиамина (1 g), добро се измешају у авану, пренесу у епрувету и постепено загревају у парафинском купатилу. Реакција почиње на 160°, уз обилно издвајање мехура. После неколико минута маса се умири, што је знак за крај реакције. По охлађењу садржај епрувете се раствори у анхидриду сирћетне киселине и остави неко време да се издвоје кристали. После цеђења жуто обојени кристали лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) се растворе у бензолу и таложе петролетром у циљу пречишћавања. Аморфни жути прах се прекристалише из анхидрида сирћетне киселине и брижљиво опере етром, све док нестане мириса на анхидрид. Кристали, који се топе на 208-209°, не показују никакву депресију приликом топљења са лактамом, добијеним реакцијом између цинхомеронске киселине и *o*-фенилендиамина.

2) Еквимолекулске количине  $\gamma$ -амида цинхомеронске киселине (0,83 g) добијеног према упусту *Goldschmidt*-а и *Strache*-а<sup>12</sup>, и *o*-фенилендиамин (0,5 g) добро се измешају у авану, пренесу у епрувету и загревају у парафинском купатилу. Реакција почиње на 170° уз издвајање амонијака и водене паре; а загревање се наставља све док се маса не умири. По охлађењу се са садржајем епрувете поступа исто као и у горњем случају. На овај начин добијени лактам не показује никакву депресију приликом топљења, нити са лактамом добијеном по претходном начину, нити са оним који се добије топљењем слободне цинхомеронске киселине са *o*-фенилендиамином.

3) Топљењем еквимолекулских количина диметиластра цинхомеронске киселине као и етиластра изоникотинске киселине са *o*-фенилендиамином, није могла да се изазове реакција између компонената, иако се загревање вршило дуже времена и на повишеној температури. Из масе се увек, по охлађењу, могао да регеренише непрореаговани *o*-фенилендиамин.

4) 0,2 g лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3), добијеног према упусту *Леко* и *Басџића*<sup>13</sup>, прелију се вишком етиламина и остави да, на собној температури, испари сав вишак лако испарљивог амина. Заостао свиласти талог се прекристалише из разблаженог алкохола, уз додатак животињског угља. Бели свиласти игличасти кристали топе се на 226-227°. Нерастворни су у етру и бензолу, а растворни у нитробензолу, из којег кристалишу опет у облику иглица.

0,126 g супстанце, сушене на 110°, дало је 2,37 ml N<sub>2</sub> (737 mm Hg, t = 24°).

За C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub> нађено 20,96, а израчунато 21,05% N.

5) Начин добијања етиламида 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) исти је као и предходног његовог изомера. Овај амид прекристалисан, из разблаженог алкохола, топи се на 223-224°. Нерастворан је у етру и бензолу а доста тешко растворан у нитробензолу, из којег кристалише у облику белих иглица.

0,0113 g супстанце, сушене на 110°, дало је 2,97 ml N<sub>2</sub> (739 mm Hg, t = 24,5°).

За C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub> нађено је 21,03, а израчунато 21,05% N.

6) За добијање етиламида 2-[бензимидазил (2)]-бензојеве киселине из бензоилбензимидазола (*Бисџрички* и *Леко*<sup>14</sup>) поступа се као и у предходном случају. Само после отпаривања вишка етиламина, бели талог се раствори у контролисаном етилалкохолу и пречисти уз додатак активног угља, а затим се филтрат, упаравањем, концентрише на половину запремине, и на крају дода иста количина воде. Тачка топљења је 251-252°. Раствара се у истим растварачима као и претходна два етиламида.

0,0208 g супстанце сушене на  $110^{\circ}$ , дало је 2,97 ml  $N_2$  (737 mm Hg,  $t = 24^{\circ}$ ).

За  $C_{16}H_{15}ON_8$  нађено је 15,92, а израчунато 15,85% N.

7) 0,2 g лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) прелију се вишком 50% ног хидразинхидрата, па се затим загреје на воденом купатилу. Бели талог, који се одмах издваја, оцеди се, опере водом, а потом етром. Прекристалисан из нитробензола и добро опран етром, топи се, уз разлагање, на  $267-268^{\circ}$ .

0,016 g супстанце, сушене на  $110^{\circ}$ , дало је 4,08 ml  $N_2$  (750 mm Hg,  $t = 21^{\circ}$ ).

За  $C_{18}H_{11}ON_5$  (хидразид 4-[бензимидазил (2)]-пиридин карбонске киселине (3) нађено је 27,83, а израчунато 27,67% N

8) Хидразид 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) добија се из лактама одговарајуће киселине и хидразина исто као и напред поменути изомер. Топи се на  $263-264^{\circ}$ ; врло се тешко раствара у алкохолу, а лакше у нитробензолу, из којег кристалише у облику безбојних иглица. Нерастворан је у етру и бензолу.

0.0166 g супстанце сушене на  $110^{\circ}$ , дало је 4,03 ml  $N_2$  (747 mm Hg,  $t = 20^{\circ}$ ).

За  $C_{18}H_{11}ON_5$  нађено 27,80, израчунато 27,67% N.

#### И в о д

Лектам 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3) добијен је раније загревањем еквимолекулских количина цинхомеронске киселине и *o*-фенилендиамина [Леко и Басић, Гл. хем. др. 3, 175 (1951)]. Он може даље да се добије како дејством *o*-фенилендиамина на  $\gamma$ -метилестар цинхомеронске киселине тако и на њен  $\gamma$ -амид. Дејством етиламина и хидразина на овај лактам, добијени су етиламид, односно хидразид 4-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3). Етиламид 2-[бензимидазил (2)]-бензоеве киселине, односно етиламид 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3), добијени су дејством етиламина на бензоиленбензимидазол, односно на лактам 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3). Хидразид 2-[бензимидазил (2)]-пиридин-карбонске киселине (3), добијен је дејством хидразинхидрата на лактам одговарајуће киселине.

Технолошки факултет, Београд  
Завод за органску хемију

Примљено 16-I-1953

## SUMMARY

**On the Lactam of 4-[Benzimidazolyl-(2)]-Pyridine-3-Carboxylic Acid and Its Derivatives**

by  
Borivoyé Bastić

The lactam of 4-[benzimidazolyl-(2)]-pyridine-3-carboxylic acid was obtained by melting of equimolecular quantities of cinchomeronic acid and *o*-phenylene-diamine.

The same lactam is formed by action of *o*-phenylene diamine of the  $\gamma$ -methyl ester of cinchomeronic acid or on the  $\gamma$ -amide of the same acid. This prove that the  $\gamma$ -ester and  $\gamma$ -amide are at first transformed in  $\beta$ -ester and  $\beta$ -amide.

By action of ethylamine and hydrazine respectively on the lactam the ethylamide and the hydrazide of the acid are obtained.

We have obtained also the ethylamide of 2-[benzimidazolyl (2)]-benzoic acid by action of ethylamine on the 2-[benzimidazolyl (2)]-benzoic acid.

Faculty of Technology Belgrade  
Institute for Organic Chemistry

Received, on January 16th 1953

**Литература**

- 1) Гл. хем. др. 3, 175 (1951)
- 2) Гл. хем. др. 2, 105 (1949)
- 3) М. 21, 858 (1890)
- 4) *Wegscheider M.* 16, 96 (1895)
- 5) *Wegscheider и Lipschitz, M.* 21, 800 (1900)
- 6) Гл. хем. др. 2, 106 (1949)
- 7) *Леко и Басшић*, Гл. хем. др. 3-4, 206 (1948)
- 8) loc. cit.
- 9) Гл. хем. др. 3, 165 (1952)
- 10) *Hel. Chim. Ac.* IV, 427 (1921)
- 11) М. 20, 775 (1899)
- 12) М. 10, 157 (1889)
- 13) Гл. хем. др. 3, 176 (1951)
- 14) loc. cit.

## Веза између температуре кључања и притиска и одређивање топлоте испаравања етилетра

од  
Јованке М. Живојинов

*Д. Милосављевић*<sup>1)</sup> је показао како *Clausius-Clapeyron*-ова једначина може послужити као полазна тачка за израчунавање везе између притиска и одговарајуће температуре кључања течности. У једном другом свом раду<sup>2)</sup> *Д. Милосављевић* полази опет од поменуте једначине и долази до следеће везе

$$\frac{r}{Ap(v'' - v')} = y \quad (1)$$

у којој је  $r \left[ \frac{kcal}{kg} \right]$  топлота испаравања,  $A \left[ \frac{kcal}{kgm} \right]$  топлотни еквивалент јединице механичког рада,  $p \left[ \frac{kg}{m^2} \right]$  притисак на коме се врши кључање,  $v'' \left[ \frac{m^3}{kg} \right]$  специфична запремина засићене паре  $v' \left[ \frac{m^3}{kg} \right]$  специфична запремина течности на температури кључања, а количина  $y$  је с друге стране (из *Clausius-Clapeyron*-ове једн.):

$$y = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

На основу експерименталних података за  $r$ ,  $p$ ,  $v''$ ,  $v'$ , *Д. Милосављевић* је констатовао да је  $y$  линеарна функција неке количине  $z$ , која је одређена изразом

$$z = \ln x - x \quad (3)$$

у коме је

$$x = \frac{p}{p_k} \cdot \frac{T_k'}{T} \quad (4)$$

$\left( p_k \left[ \frac{kg}{m^2} \right] \right)$  — критични притисак посматране течности,  $T_k' [^{\circ}K]$  температура тројне тачке,  $T [^{\circ}K]$  температура кључања течности).



Ми смо извршили проверавање линеарне везе између  $y$  и  $z$  за амонијак, сумпордиоксид, живу и етан, а при томе смо наишли на већа отступања за температуре блиске критичној температури етана.<sup>3)</sup>

Међутим, због компликованости израза (3) и (4) као и због извесног отступања на које се наишло у неким случајевима при њиховом експерименталном проверавању, *Д. Мило-сављевић* је наставио испитивање везе између притиска и температуре кључања и дошао је до закључка, да је количина  $y$  дата раније изразом (1) и (2) линеарна функција од  $\ln \frac{p_k}{p}$ , тј. да је

$$y = n \ln \frac{p_k}{p} + a n \quad (5)$$

где је  $a = 6,55$  константна вредност за сва тела, док је  $n$  карактеристична величина за свако посматрано тело.

Дошавши до овог новог облика функције  $y$  *Д. Мило-сављевић* је извршио проверавање за угљендиоксид и воду<sup>2)</sup> и када је количину  $y$  дату под (5) графички претставио у функцији природног логаритма израза  $\frac{p_k}{p}$ , добио је, као што је и предвиђао, линије које су отступале од праве само у близини критичне тачке дотичних супстанци.

На тај се начин помоћу једн. (2) и (5) долази до следеће једн.

$$y = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = n \ln \frac{p_k}{p} + a n \quad (6)$$

Добивена једначина може се интегралити, и тим путем може се доћи до једначине

$$\ln \frac{p_k}{p} = a \left[ \left( \frac{T_k}{T} \right)^n - 1 \right] \quad (7)$$

која коначно даје везу између притиска  $p$  и одговарајуће температуре кључања течности  $T$ .

У циљу даљег проверавања једн. (7) и прецизнијег одређивања домена могућности њене примене, израчунали смо експонент  $n$  за читав низ експерименталних вредности за притисак  $p$  и одговарајућу температуру кључања  $T$  за етил-етар, и то за температурски интервал од његове тачке кључања,  $34,6$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], до критичне тачке,  $193,8$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Тако добивени резултати за експонент  $n$  налазе се у табелици 1. Посматрајући добивене вредности видимо, да је експонент  $n$  у једн. (7) стварно константна величина, јер се за њу добивене вредности незнатно међусобно разликују. Та занемарљиво мала разлика лежи у границама експерименталних грешака, које су, као што је добро познато, неиз-

**Таблица 1**  
 Напон засићене паре етилетра  
 ( $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ )  $p_k = 85,52 \text{ ат}$ ,  $t_k = 198,8^\circ \text{ C}^*$ )

$t$ , [ $^\circ\text{C}^*$ ]	$T$ , [ $^\circ\text{K}$ ]	$\frac{T_k}{T}$	$p_{\text{ат}}^*$	$\ln \frac{p_k}{p}$	$n$
34,6	307,76	1,517	1,000	3,570	1,044
50	328,16	1,445	1,680	3,051	1,039
70	348,16	1,361	3,021	2,465	1,037
90	368,16	1,286	5,054	1,950	1,036
110	388,16	1,219	7,987	1,492	1,036
130	408,16	1,158	12,05	1,081	1,041
150	428,16	1,103	17,48	0,709	1,048
170	448,16	1,054	24,57	0,369	1,042
190	468,16	1,008	33,57	0,057	1,087
198,8	466,96	1,000	85,52	0,000	$\frac{0}{0}$

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

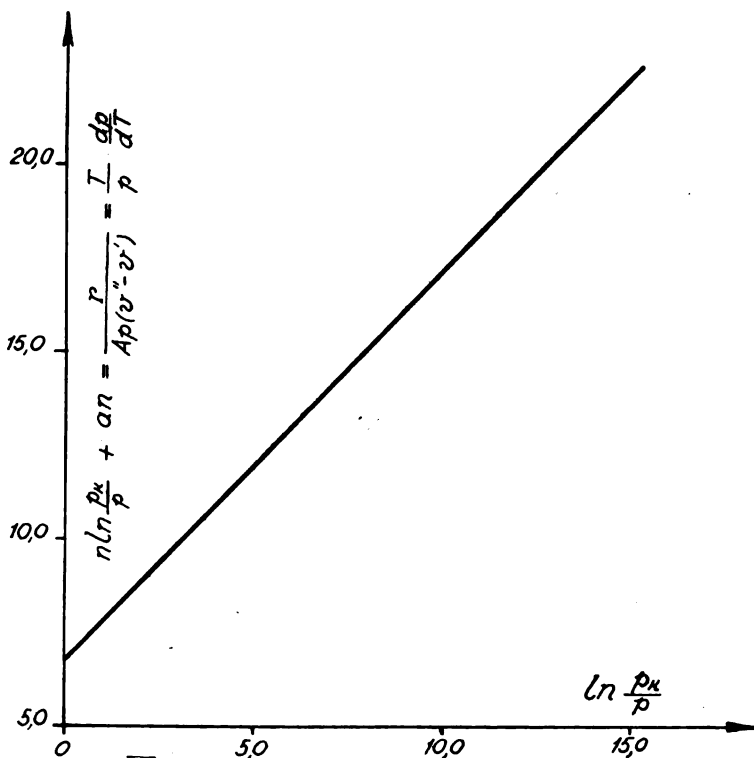
бежне при одређивању експерименталних вредности за  $p$ ,  $T$ ,  $p_k$ , и  $T_k$ . На већа отступања од константне вредности за  $n$  наишли смо само у близини критичне тачке етилетра, за коју су, као што знамо, велике и експерименталне грешке при одређивању величина потребних за израчунавање константе  $n$ . Због тога смо из добивених података за  $n$  нашли његову средњу аритметичку вредност, која износи  $n = 1,041$ . Њу смо узимали као константну величину при нашим даљим испитивањима.

Настављајући испитивање везе између притиска и температуре кључања течности, које смо раније започели са проф. Д. Милосављевићем<sup>\*)</sup>, ми смо у једном свом раду<sup>\*)</sup> поменули, да једн. (5) треба да важи за температурски интервал од тројне до критичне тачке етанола. Међутим, тада нисмо имали довољно експерименталних података да то своје тврђење детаљније проверимо. Зато смо у овом раду одредили најпре вредност константе  $n$  за етилетар за један врло широки домен, тј. од његове тачке кључања до критичне температуре. А затим смо помоћу овако добивене вредности за константу  $n$  применили једн. (5) за температурски интервал који је шири од поменутог, тј. који се претеже од тројне тачке  $-116,3[^\circ\text{C}]^*$ ) до критичне тачке етилетра. Потребни експериментални подаци за израз  $\ln \frac{p_k}{p}$  који се јављају у једн. (5) узети су стога и из таблице бр. 2. Израчунавањем вредности за функцију у дату под (5) помоћу експерименталних података за  $\ln \frac{p_k}{p}$ , добили смо на тај начин за поменути температурски интервал низ тачака које леже, као што се види из дијаграма бр. 1, на правој линији. Нарочито је

Таблица 2  
Напон засићене паре етилтра

$t$ [°C]	$T$ [°K]	$\ln \frac{p_k}{p}$	$n \ln \frac{p_k}{p} + an$
-119,8	153,86	13,815	21,199
-117,3	155,86	15,24	22,679
-104,7	168,46	14,115	21,509
-101,6	171,56	13,327	20,699
-81,0	192,16	10,820	18,079
-53,5	219,66	8,256	15,414
-32,4	240,76	6,740	13,835
-11,6	261,56	5,528	12,574
34,6	307,76	3,570	10,536
70	343,16	2,465	9,384
110	383,16	1,492	8,371
150	423,16	0,709	7,556
190	463,16	0,057	6,877
193,8	466,96	0,000	6,819

интересантно нагласити, да добивена линија, која је графички претставник функције  $u$ , дате под (5), не отстаје од праве



како у домену од тројне тачке до тачке кључања, тако исто ни у домену који се налази од тачке кључања до у близини

критичне тачке, па чак ни у самој критичној тачки, за коју је  $\ln \frac{p_k}{p} = 0$ . Тиме смо у своме испитивању успели да докажемо, да једн. (5) даје далеко бољу линеарну зависност између величине  $u$  и израза  $\ln \frac{p_k}{p}$ , него што су нам је при нашим ранијим испитивањима давале величине  $u$  и  $z$  дате под (2) и (3)<sup>8</sup>.

Што се тиче топлоте испаравања и за њено теориско одређивање може послужити претпоставка о функцији  $u$  датој под (1) и (5). Наиме, из једн. (1) и (5) добивамо да је

$$\frac{r}{Ap(v'' - v')} = n \ln \frac{p_k}{p} + an \quad (8)$$

Заменом вредности за израз  $\ln \frac{p_k}{p}$  из једн. (7) у горњу једн. добивамо

$$\frac{r}{Ap(v'' - v')} = an \left( \frac{T_k}{T} \right)^n \quad (9)$$

Међутим, за сва она стања, за која се може занемарити вредност величине за специфичну запремину течности  $v'$  у односу на специфичну запремину паре  $v''$  може се ставити да је са довољном приближношћу испуњен услов

$$p(v'' - v') \approx pv'' = RT$$

Увођењем овог односа у једн. (9) Д. Милосављевић је добио за топлоту испаравања следећи израз:

$$r = ART \cdot a \cdot n \cdot \left( \frac{T_k}{T} \right)^n \quad (10)$$

где је  $R \left[ \frac{m \text{ Kg}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \right]$  гасна константа. За поменути случај, тј. када се топлота испаравања изражава у  $\left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \right]$ , онда је

$$AR = \frac{1.987}{M} \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \right],$$

где смо са  $M$  означили молекуларну тежину посматране течности. У том случају једн. (8) прелази у облик

$$r = \frac{1.987}{M} an T \left( \frac{T_k}{T} \right)^n \quad (11)$$

У циљу даљег проверавања једн. (11), применили смо је за израчунавање топлоте испаравања етилтра, чија је моле-

кулска тежина  $M = 74,12^{\circ}$ ). У том случају према једн. (11), израз за израчунавање топлоте испаравања етилтра имаће облик

$$r = 0,1826 \cdot T \cdot \left(\frac{Tk}{\bar{T}}\right)^n \left[ \frac{Kcal}{Kg} \right] \quad (12)$$

Помоћу добивеног израза (12) израчунали смо најпре топлоту испаравања етилтра на  $0 [^{\circ}C]$ , и у овом случају добили смо, да је топлота испаравања

$$r = 87,17 \left[ \frac{Kcal}{Kg} \right] \cdot t$$

$$r_{mol} = 6,46 \left[ \frac{Kcal}{gr mol} \right].$$

Експерименталне вредности за топлоту испаравања етилтра на  $0 [^{\circ}C]$  налазе се у табlici бр. 3. Упоредивањем теор-

Таблица 3  
Топлота испаравања етилтра ( $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ )

$t [^{\circ}C]$	$r \left[ \frac{Kcal}{Kg} \right]$	$r \left[ \frac{Kcal}{gr ml} \right]$	Посматрач
0	98,5	6,92	Winkelmann*)
0	94,0	6,95	Regnault*)
0	92,5	6,85	Young**)

\*) Physikalisch-chemische Tabellen, Landolt-Börnstein, Berlin, 1912.

\*\*) Physikalisch-chemische Tabellen, Landolt-Börnstein, Berlin, 1923.

риски добивене вредности за топлоту испаравања етилтра на  $0 [^{\circ}C]$  са експерименталним вредностима, видимо да се оне у овом случају добро слажу. Отступања на која смо овде наишли леже у границама експерименталних грешака, јер је апсолутна грешка између израчунате вредности и оне коју је добио Young  $\Delta r = 4,33 \left[ \frac{Kcal}{Kg} \right]$ , док релативна грешка износи свега  $\delta r = 4,6\%$ .

У наставку даљег испитивања, потражили смо у овом раду још и температурски интервал, за који би се могла применити једн. (12) за теориско одређивање топлоте испаравања етилтра. Зато смо је даље применили још за температурски интервал од  $0 [^{\circ}C]$  до његове критичне температуре тј. до  $190 [^{\circ}C]$  (старији податак<sup>7)</sup>). Одговарајући добивени подаци налазе се у табlici бр. 4. Поред ових података у табlici се налазе и експериментални подаци за топлоту испаравања етилтра за поменути температурски интервал. Као што се из табlice лако увиђа, подаци израчунати према једн. (10) и они

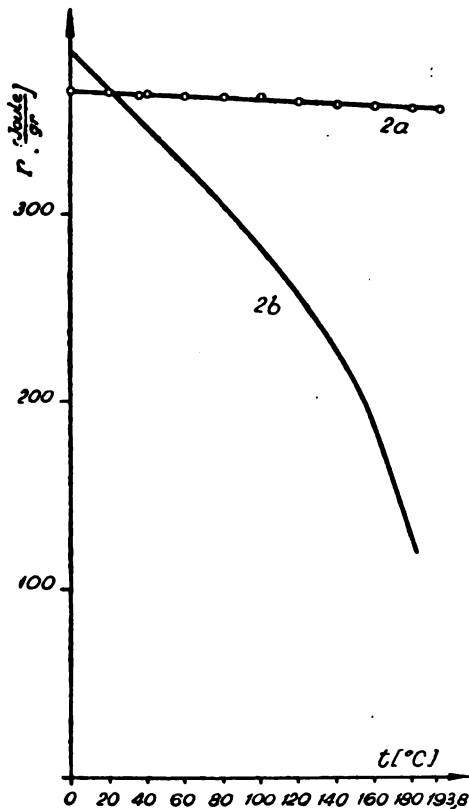
Таблица 4  
Топлота испаравања етилтра

$t$ [°C]	$T$ [°K]	$\left(\frac{T_k}{T}\right)^n$	$r$ $\left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}}\right]^{1)}$ мерењем	$r$ $\left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}}\right]$ према (12)	$\Delta r$ $\left[\frac{\text{Joule}}{\text{gr}}\right]$
0	273,16	1,747	387	364,9	+22,1
20	293,16	1,633	366	364,8	+1,2
34,6	307,7	1,543	$351 \pm 2\%$	362,9	-11,9
40	313,16	1,525	346	362,8	-16,8
60	333,16	1,421	326	361,8	-35,8
80	353,16	1,337	308	361,0	-58,0
100	373,16	1,269	282	362,1	-80,1
120	393,16	1,196	257	359,4	-102,4
140	413,16	1,136	228	358,7	-130,7
160	433,16	1,081	186	358,1	-172,1
180	453,16	1,031	125	357,8	-232,3
190	463,16	1,000	0,0	357,0	-357,0

1) International Critical Tables Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, E. W. Washburn, New-York and London, 1929.

експериментални, добро се слажу само за температурски интервал од 0[°C] до нешто изнад температуре кључања етилтра (34,6 [°C]). Нешто изнад температуре кључања па све до критичне температуре (190 [°C]) етилтра израчунате вредности за топлоту испаравања опадају, али сувише споро, тако да из таблице бр. 4 увиђамо, да су разлике између теориски добивених вредности и експерименталних података, тј. апсолутне грешке, ( $\Delta r$ ) све веће и веће. Ово нас доводи до закључка да једн. (10) не можемо примењивати за одређивање топлоте испаравања етилтра за температуре много више од његове тачке кључања.

Помоћу тако добивених података за топлоту испаравања етилтра за температуре од 0[°C] до његове критичне температуре



добили смо низ тачака које се налазе на линији 2 *a* на дијаграму (сл бр. 2), док се на линији 2 *b* на истом дијаграму налазе тачке добивене за одговарајуће експерименталне вредности за топлоту испаравања за исти температурски интервал. Као што се из самог дијаграма лако увиђа, добивене линије 2 *a* и 2 *b* које графички претстављају зависност топлоте испаравања етилтра од температуре, добивене теориским и експерименталним путем, далеко су од тога да би се поклопиле. Наиме, после температуре кључања етилтра ове две линије се све више и више удаљују једна од друге. Отуда и овим, графичким путем, долазимо опет до закључка, да се једн. (12) може применити за теориско одређивање топлоте испаравања етилтра само за температурски интервал од 0 [°C] до нешто изнад његове температуре кључања.

На тај начин смо у овом раду успели прво да докажемо константност вредности за експонент *n* (таблица бр. 1.). Ми смо наишли на незнатне варијације његове вредности тек у трећем децималу, чиме смо доказали да је експонент стварно константа. *Д. Милосављевић* је, на пр., за експонент *n* у случају за воду добио вредности које су се међусобно разликовале већ у другој децимали за 3, а у случају водоника чак за 7 у другој децимали<sup>2</sup>). Затим смо показали на дијаграму на сл. бр. 1., да једн. (7) строго важи за температурски интервал од тројне до критичне тачке, и најзад, да се једн. (10) може применити за одређивање топлоте испаравања течности само за температурски интервал, за који још важи приближно једначина стања идеалних гасова.

Детаљнијом анализом овог проблема позабавили смо се и у једном нашем ранијем чланку, у коме смо извршили теориско одређивање везе између притиска и температуре кључања као и одређивање топлоте испаравања етанола. Тада, као и у овом раду, задржали смо се мало дуже на теориском одређивању топлоте испаравања дотичних супстанци на 0 [°C], јер су оне, поред воде, материје са којима смо имали намеру да још са пок. *Д. Милосављевићем* извршимо поред овога теориског рада и експериментално одређивање њихове топлоте испаравања на 0 [°C] по једној новој методи, коју намеравамо касније да објавимо.

Сматрамо пријатном дужношћу да се и овом приликом захвалимо госп. проф. д-р *К. Вороњцу*, на пријатељској подршци, коју нам је указивао при овом нашем раду.

#### И в о д

У својим радовима *Д. Милосављевић* је дао једну нову методу за одређивање везе између температуре кључања *T* и притиска *p*. Ова веза дата је једн. (7), у којој је  $a=6,55$  универзална константа за све супстанце, док је експонент *n* константна величина за сваку посматрану супстанцу. Ради даљег проверавања ове једн. израчунали смо вредност кон-

станте  $n$  за етилетар и то за температурски интервал од његове тачке кључања до његове критичне температуре. Добивени резултати налазе се у табlici 1. Затим смо помоћу тако добивене константе  $n$  графички претставили једн. (5) на сл. 1. Најзад смо помоћу једн. (12) израчунали топлоту испаравања етилетра за температурски интервал од  $0 [^{\circ}\text{C}]$  до  $190 [^{\circ}\text{C}]$ . Добивени резултати налазе се у табlici 3. Као што се из таблице лако увиђа, једн. (10) може се применити само за она стања, на која се са довољном приближношћу може применити једначина стања идеалних гасова.

Техничка велика школа у Београду  
Институт за физику

Примљено 23-1-1953

## R É S U M É

### La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondant et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'éthyléther

par

Jovanka M. Živoljinov

Dans ses travaux *D. Milosavljević* a donné une nouvelle méthode pour déterminer la relation entre la pression  $p$  et la température d'ébullition correspondante  $T$ . Cette relation est donnée par l'équation (7), où  $a$  est une constante universelle ( $a=6,55$ ), tandis que l'exposant  $n$  est une quantité caractéristique pour chaque corps observé. Pour vérifier l'équation (7), nous avons calculé la valeur de la constante  $n$  pour l'éthyléther dans l'intervalle de température entre le point d'ébullition et le point critique. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 1. Au moyen de cette constante  $n$  nous avons représenté graphiquement l'équation (5) sur la figure 1. L'équation (10) nous a servi à calculer la chaleur de vaporisation d'éthyléther dans l'intervalle de température entre  $0 [^{\circ}\text{C}]$  et  $190 [^{\circ}\text{C}]$ . Les résultats ainsi obtenus se trouvent sur le tableau 3. On voit facilement que l'équation (12) ne peut être employée que pour les états auxquels est applicable, avec l'approximation suffisant l'équation d'état des gaz parfaits.

Ecole polytechnique de Belgrade  
Instiuit de Physique

Reçu 28-1-1953

### Литература

- 1) *D. Milosavljević*, C. R. Acad. des Sciences. 224 p. 1343, Paris, 1947
- 2) *Д. Милосављевић*, Притисак засићене паре, Гласник хем. др., Београд, 14,1, (1949)
- 3) *Ј. Живојино*, Прилог одређивању зависности температуре кључања од притиска, Гласник хем. др., Београд 13,24 (1948).
- 4) *J. D'Ans* und *E. Loh*, Taschenbuch fur Chemiker und Physiker, Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1949-



5) *J. Живојинов*, Зависност притиска од температуре кључања и одређивање топлоте испаравања етанола, Гласник, хем, др., Београд, 2,17, (1952).

6) *J. N. Perry*, Chemical Engineers' Handbook, New York and London, 1941.

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

## Некролог

*Инж. хем. Миодраг П. Кановић*

Инж. хем. Миодраг П. Кановић рођен је 29-IV-1892 год. у Зајечару у трговачкој породици.

Основно и средње образовање стекао је у Зајечару, где је школске 1911|12 год. положио испит зрелости.

Своје више студије наставио је на Универзитету у Карлсру-у, у Немачкој, на Техничком факултету — Технолошком отсеку.



Године 1914, по објави рата, нашао се у Србији и ступио у ђачки батаљон у Скопљу. Већ средином новембра, као и остали његови другови, био је на фронту и узео удела у борбама на Руднику; ту је и рањен.

Као резервни официр—инвалид наставио је 1917 год. своје студије на Париском универзитету—Сорбони, где је 1920 год., после успешне одбране дипломског рада, промовисан за инжињера хемије. После тога проводи 1920/21 год. ради специјализирања у Хемиској лабораторији за општу и примењену хемију Париског универзитета.

Од 25 октобра 1921 године до 5 октобра 1925 год. био је са службом у Министарству војске и морнарице, а потом, по потреби службе, постављен је за хемичара при Министарству финансија. Затим је служио две године у Сушаку, 1935—36 год., где је основао и организовао Хемиску лабораторију при царинарници.

Остатак свог службовања провео је у Београду. Године 1933 организовао је, као претседник Клуба инжињера и технолога, са својим колегама, прву Земаљску изложбу хемиске и технолошке радиности, од 4—15 јуна, у Београду.

Од 1941 год., по заузећу Србије, био је у заробљеништву у Оснабрику, одакле је враћен као болестан и инвалид 1942 год., и поново заузео свој положај вишег финансиског саветника при Министарству финансија, на коме је положају и пензионисан 1945 године.

И као пензионер није био неактиван. Воља и жеља за умним и просветним радом није га напуштала, тако је написао: „Технологију испитивања и познавања текстилних материја“, затим је писао и сарађивао за научни Институт црне металургије.

Био је као хонорарни инспектор и стручни наставник при стручним школама у привреди до своје болести.

Умро је у Београду 27 маја 1953 год. у 61 години живота.

Његова прерана смрт спречила га је да, с обзиром на такво велико стручно искуство, да још више од себе за унапређење наше науке.

*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*

**S O M M A I R E Vol. 18**  
**№ 4**

	Page
<i>Rosalind E. Franklin</i> : Some Aspects of the ultra-fine Structure of Coals and Cokes . . . . .	203
<i>Pavle Savić</i> : Institute for Research of the Structure of Matter at Vincha . . . . .	213
<i>Velimir D. Canić</i> : Etude de la dissociation de l'acide isonicotinique par la méthode potentiométrique . . . . .	221
<i>Velimir D. Canić</i> : Etude de la dissociation de l'acide picolinique par la méthode potentiométrique . . . . .	227
<i>B. Bastić</i> and <i>V. Golubović</i> : On the Condensation Product of Quinoline Acid with 2,3-naphthalene diamine . . . . .	235
<i>Slobodan Rictitch</i> : A New Type of Rotative Electrode for Spectrochemical Analysis in Various gaseous Atmospheres . . . . .	243
<i>Borivoje Bastić</i> : On the Lactam of 4-[Benzimidazolyl-(2)]-Pyridine-3-Carboxylic Acid and Its Derivatives . . . . .	253
<i>Jovanka M. Živojinov</i> : La liaison entre la pression et la température d'ébullition correspondant et la détermination de la chaleur de vaporisation pour l'éthyléther . . . . .	259

**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. Ing. *A. Horovic*,  
Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### **ПАЖЊА АУТОРИМА**

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

**проф. А. Леко, Булевар Револуције 73,  
Технолошки факултет Београд**

Сваки члањак 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.

ACS

Књига 18

1953

Свеска 5

---

GLASNIK  
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

1953

Digitized by Google

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

## САДРЖАЈ

	Страна
<b>Н. А. Пушкин, И. И. Риковски и М. Смиланић:</b> Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент II . . . . .	271
<b>Ђорђе Маширевић:</b> Модификацијв апарата за одређивање запреминске тежине дрвета по Н. Niehammer-у . . . . .	295
<b>Т. Ј. Јањић и Д. К. Вишоровић:</b> Нов начин за квалитативно одвајање базних сулфида II аналитичке групе једних од других . . . . .	301
<b>С. Д. Радосављевић и М. Д. Драгојевић:</b> Аналитичко одређивање азотмоноксида и азотдиоксида у гасној смеси . . . . .	311
<b>Ђурица Јелачић:</b> Прилог упознавању кретања германијума при пиро-металуршкој преради цинковог концентрата . . . . .	319
<b>Војислав Јездић:</b> Поступак за приправљање извора полонијума су-блимацијом у вакууму . . . . .	325
<b>Библиографија:</b> Godišnjak Balneološkog instituta NR Hrvatske — Svezak I. 1952. Zagreb. . . . .	329

### 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 инж. А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски.

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

Књига 18

1953

Свеска 5

## Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коэффициент II

ОД

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

У нашем првом саопштењу\*) дали смо величине индекса преламања на разним температурама као и температурног коефицијента индекса преламања за 30 разних чистих органских једињења. У овом саопштењу дајемо горе поменуте величине још за 28 разних чистих органских једињења и то за: дифенилметан, ментол, *o*-хлорфенол, *p*-хлорфенол, *p*-крезол, гвајакол, дифенилетар, вератрол, пиперонал, салицилалдехид, анизалдехид, етилендиамин, пирул, мравља киселина, сирћетна киселина, пропионска киселина, дихлорсирћетна киселина, трихлорсирћетна киселина, етилацетат, изоамилацетат, алилизотиоцијанат, фенилизотиоцијанат, хлороформ, угљеник-тетрахлорид, етиленбромид, хлорбензол, нитробензол и *o*-нитротолуол.

За одређивање индекса преламања узимали смо најчистије препарате, који су се могли набавити у трговини. Пре одређивања индекса преламања свака испитивана супстанца била је подвргнута пажљивом пречишћавању. Пречишћавање супстанци вршено је вишеструком дестилацијом под обичним или смањеним притиском или вишеструком кристализацијом. У извесним случајевима за пречишћавање појединих супстанци употребили смо оба поступка, тј. и дестилацију и кристализацију. Такво пречишћавање вршило се све дотле, док свака поједина супстанца није показала константан индекс преламања на једној одређеној температури, а осим тога, у појединим случајевима, и константну тачку топљења.

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

\*) Види наше прво саопштење — Гласник хемиског друштва Београд, књ. 17, св. 1 (1952), чији наслов треба да гласи: Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама . . .



У тексту и у табlici означавају:

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

### 1 Дифенилметан

Препарат „Diphenylmethan Schering-Kahlbaum“ пречишћен вишеструком дестилацијом дао је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5773	1,5725	1,5677	1,5630	1,5582

Пошто се дифенилметан топи на 26°, одређивање његовог индекса преламања на 20° извршено је у прехлађеном стању.

У интервалу 20°—60° температурни коефицијент индекса преламања дифенилметана износи  $dn/dt = -0,000478$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -478$ .

Упоредивање величина индекса преламања дифенилметана, које су нађене у расположивој литератури и које су прерачунате за 20°, са нашом величином, даје овај преглед:

$n_D^{20}$	Auwers <sup>1)</sup>	Handbook <sup>2)</sup>	Пушин
	1,57683	1,57741	1,5773

Као што видимо наш број је близу броју, који се налази у Handbook-у, а разликује се од броја Auwers-a.

### Литература

1) *Auwers and Frühling*, Lieb. Ann. 422, 192 (1921); — 2) *Handbook of chemistry and physics*, 28 edition, Hodgman (1944).

### 2 Ментол

Препарат „Menthol doppelt krist. reinst. D. A. B. 6 Dr. Th. Schuchardt“ најпре је пречишћен вишеструком кристализацијом, а затим сублимацијом. Овако пречишћен ментол показао је следеће величине индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	20°	30°	40°	45°	50°	60°
$n_D =$	1,4607	1,4570	1,4533	1,4513	1,4495	1,4458

Испод температуре од 43° (тачка топљења) ментол се налази у чврстом стању и зато је његов индекс преламања на температурама 40° и 30° одређен у прехлађеном стању. Величина индекса преламања ментола на 20° одређена је екстраполирањем.

У интервалу 30°—60° температурни коефицијент индекса преламања ментола износи  $dn/dt = -0,000390$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -390$ .

За индекс преламања ментола налазимо у Handbook-у<sup>1)</sup> величину  $n_D^{22} = 1,4600$ . Прерачунавање за 30° даје  $n_D^{30} = 1,4569$ , величину, која је врло близу нашем броју ( $n_D^{30} = 1,4570$ ).

#### Литература

- 1) Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

### 3 *o*-Хлорфенол

„ortho-Chlorphenol Dr. Th. Schuchardt“ пажљиво пречишћен вишеструком дестилацијом дао је на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5700	1,5645	1,5592	1,5589	1,5485	1,5481	1,5378

Индекс преламања на 0° одређен је екстраполирањем.

Температурни коефицијент индекса преламања *o*-хлорфенола у интервалу 10°—60° раван је  $dn/dt = -0,000534$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -534$ .

Упоредивањем величина индекса преламања *o*-хлорфенола на основу података из расположиве литературе прерачунатих за температуру од 20° са нашом величином добијамо овај преглед:

$n_D^{20} =$	Puschin-Matavulj <sup>1)</sup>	Handbook <sup>2)</sup>	Пушин
	1,5600	1,5580	1,5592

Наш број се налази између остала два броја горе наведена.

#### Литература

- 1) N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Zschr. phys. Chem. Abt. A. 164, 1/2 (1933); 2) Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

### 4 *p*-Хлорфенол

Препарат „para-Chlorphenol Dr. Th. Schuchardt“ пречишћен кристализацијом и дестилацијом показао је следеће величине индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5772	1,5727	1,5682	1,5637	1,5592	1,5548	1,5504

Тачка топљења *p*-хлорфенола лежи на 37° и зато је његов индекс преламања у температурном интервалу 10°—30° одређен у прехлађеном стању. Вредност  $n_D$  на 0° одређена је екстраполирањем.

Температурни коефицијент индекса преламања *p*-хлорфенола у интервалу 10°—60° износи  $dn/dt = -0,000445$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -445$ .

Ако упоредимо величине индекса преламања *p*-хлорфенола, које се налазе у расположивој литератури, добијамо следећи преглед:

$n_D^{40} =$	Puschin-Matavulj <sup>1)</sup> 1,5600	Handbook <sup>2)</sup> 1,5579	Пушин 1,559?
--------------	--	----------------------------------	-----------------

Наша величина  $n_D$  налази се између две горе наведене.

#### Литература

<sup>1)</sup> N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Zschr. phys. Chem. Abt. A. 164, 1/2 (1933); — <sup>2)</sup> Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

#### 5 *p*-Крезол

*E. Merck*-ов препарат „Cresolum, para-puriss. cryst.“ прецишћен вишеструком кристализацијом и дестилацијом показао је ове величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	0°	1°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5487	1,5483	1,5445	1,5402	1,5360	1,5318	1,5274	1,5230

Пошто се *p*-крезол топи на 37°, то је његов индекс преламања у интервалу 1°—30° одређен у прехлађеном стању. Величина  $n_D$  на 0° одређена је екстраполирањем.

У интервалу 1°—60° температурни коефицијент индекса преламања *p*-крезола раван је  $dn/dt = -0,000428$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -428$ .

За специфичну тежину *p*-крезола у таблицама Landolt-Börnstein налазимо величину  $d_{17,7/4} = 1,0340$ . Интерполирање наших вредности индекса преламања даје за температуру 17,7°  $n_D^{17,7} = 1,5413$ . Одавде израчуната молекуларна рефракција *p*-крезола помоћу формуле

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

износи  $MR = 32,84$ . Сума атомских рефракција даје за *p*-крезол величину 32,45. Разлика износи +0,39 или 1,2%.

Упоредицањем величина индекса преламања *p*-крезола, које смо нашли у расположивој литератури и које су прецизирани за 40°, добија се следећи преглед:

$n_D^{40} =$	Puschin-Matavulj <sup>1)</sup> 1,5323	Handbook <sup>2)</sup> 1,5310	Пушин 1,5318
--------------	--	----------------------------------	-----------------

Наш број налази се између два горе наведена.

#### Литература

<sup>1)</sup> N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Zschr. physikal. Chem. Abt. A. 164, 1/2 (1933); — <sup>2)</sup> Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

## 6 Гвајакол

„Guajacol für analytische Zwecke u Reag. D. A. B. 6 Schering-Kahlbaum“ пречишћен вишеструком кристализацијом и дестилацијом дао је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5538	1,5509	1,5484	1,5435	1,5386	1,5337	1,5288	1,5239

Тачка топљења гвајакола лежи на 32° и зато је његов индекс преламања на температури од 30° и нижим одређен у прехлађеном стању. Величина  $n_D$  на 0° нађена је екстраполирањем.

У интервалу 5°—60° температурни коефицијент индекса преламања гвајакола је  $dn/dt = -0,000491$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -491$ .

За специфичну тежину гвајакола *H. Пушин* и *Т. Пиншер*<sup>1)</sup> дају величину  $d_{30/4} = 1,1236$ , док се у таблицама Landolt-Börnstein налази величина  $d_{10/4} = 1,1385$ . Индекс преламања гвајакола на 30° је  $n_D^{30} = 1,5386$ , а на 15° је  $n_D^{15} = 1,5460$  (интерполирано). Молекуларна рефракција гвајакола израчуната из горе наведених величина  $n_D$  и  $d$  износи  $MR = 34,57$  односно  $MR = 34,51$ . Сума атомских рефракција за гвајакол износи 34,09. Разлика је +0,48 одн. +0,42 или 1,4% одн. 1,2%.

На основу података из расположиве литературе за индекс преламања гвајакола, после прерачунавања за 20°, добијамо следећи преглед:

$n_D^{20} =$	Mc Ewer <sup>2)</sup>	Puschin-Matavulj <sup>3)</sup>	Handbook <sup>4)</sup>	Пушин
	1,5414	1,5446	1,53902	1,5435

Као што се из овог прегледа види наша величина знатно се разликује од осталих горе наведених.

## Литература

- <sup>1)</sup> *N. Puschin und T. Pinter*, Zschr. physikal. Chem. Abt. A, 142, 211 (1929); — <sup>2)</sup> *B. C. Mc. Ewen*, Journ. Chem. Soc. London 123, 2283 (1923); — <sup>3)</sup> *N. A. Puschin und P. G. Matavulj*, Zschr. physikal. Chem. Abt. A. 164, 1/2 (1933); — <sup>4)</sup> Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

## 7 Дифенилетар

Препарат „Phenyläther (Diphenyläther) Schering-Kahlbaum“ пречишћен вишеструком дестилацијом показао је следеће вредности  $n_D$  на доле наведеним температурама:

$t =$	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5811	1,5762	1,5712	1,5663	1,5613

На основу ових величина  $n_D$  израчунава се температурни коефицијент индекса преламања дифенилетра, који је

у интервалу  $20^{\circ}$ — $60^{\circ}$  раван  $dn/dt = -0,000495$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -495$ .

У Handbook-у<sup>1)</sup> налазимо за индекс преламања дифенилтра величину  $n_D^{24} = 1,5826$  или прерачуната на  $20^{\circ}$  износи  $n_D^{20} = 1,5846$ , која се знатно разликује од наше величине ( $n_D^{20} = 1,5811$ ).

#### Литература

<sup>1)</sup> Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

### 8 Вератрол

Препарат „Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) reinst Schering-Khalbaum“ после пажљивог пречишћавања кристализацијом и дестилацијом дао је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	$10^{\circ}$	$20^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$
$n_D =$	1,5385	1,5337	1,5289	1,5239	1,5188	1,5136

Вератрол се топи на  $22,5^{\circ}$  и зато је његов индекс преламања на температурама од  $20^{\circ}$  и  $10^{\circ}$  одређен у прехлађеном стању.

Температурни коефицијент индекса преламања вератрола у интервалу  $10^{\circ}$ — $60^{\circ}$  износи  $dn/dt = -0,000498$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -498$ .

За индекс преламања вератрола у Handbook-у<sup>1)</sup> налазимо вредност  $n_D^{21,2} = 1,52870$ , која прерачунавањем за  $20^{\circ}$  даје  $n_D^{20} = 1,52930$ . Овај број знатно се разликује од нашег броја ( $n_D^{20} = 1,5337$ ).

#### Литература

<sup>1)</sup> Handbook of chemistry and physics, 28 edition, Hodgman (1944).

### 9 Пиперонал (Хелиотропин)

„Heliotropinum, Erg. В. 5 Е. Мерск“ после пречишћавања многоструком кристализацијом показао је доле наведене вредности индекса преламања на разним температурама:

$t =$	$20^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$
$n_D =$	1,5948	1,5901	1,5857	1,5812	1,5767

Тачка топљења пиперовала лежи на  $37^{\circ}$  и зато је његов индекс преламања на температурама од  $30^{\circ}$  и  $20^{\circ}$  одређен у прехлађеном стању.

У интервалу  $20^{\circ}$ — $60^{\circ}$  температурни коефицијент индекса преламања пиперонала је  $dn/dt = -0,000440$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -440$ .

За индекс преламања пиперонала нисмо нашли податке у литератури, која је нама стајала на расположењу.

## 10 Салицилалдехид

Препарат „Salicylaldehyd-Kahlbaum“ после неколико дестилација показао је ове величине  $n_D$  на доле наведеним температурама :

$t =$	15°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5757	1,5733	1,5684	1,5633	1,5582	1,5530

На основу горе наведених величина израчунат је температурни коефицијент индекса преламања салицилалдехида, који је у интервалу 15°—60° раван  $dn/dt = -0,000504$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -504$ .

Auwers<sup>1)</sup> даје за индекс преламања салицилалдехида величину  $n_D^{19.7} = 1,57358$  или прерачунату за 20°  $n_D^{20} = 1,57343$ , која је близу нашој величини ( $n_D^{20} = 1,5733$ ).

## Литература

<sup>1)</sup> Auwers, Boennecke, Krollpfeiffer and Peters, Lieb. Ann. 408, 212 (1915.)

## 11 Анизалдехид

„Anisaldehyd (Aubérine) rein — Kahlbaum“ пречишћен вишеструком дестилацијом дао је следеће вредности индекса преламања на доле наведеним температурама :

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5772	1,5725	1,5679	1,5632	1,5585	1,5537

Температурни коефицијент индекса преламања анизалдехида у интервалу 10°—60° раван је  $dn/dt = -0,000470$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -470$ .

Упоредивање величина индекса преламања анизалдехида на основу података из расположиве литературе, после њиховог прерачунавања за температуру од 20° даје следећи преглед :

$n_D^{20} =$	Auwers <sup>1)</sup> 1,5730	Adkins <sup>2)</sup> 1,5724	Пушин 1,5725
--------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------

Као што видимо наш број је врло близу броју Adkins-а, али се разликује од броја Auwers-а.

## Литература

<sup>1)</sup> Auwers, Boennecke, Krollpfeiffer and Peters, Lieb. Ann. 408, 219 (1915); — <sup>2)</sup> Adkins and Broderick. Journ. Amer. chem. Soc. 50, 500 (1928)

## 12 Етилендиамин

Препарат „Aetylendiamin wasserfrei Dr. Th. Schuchardt“ пречишћен вишеструком кристализацијом показао је ове величине  $n_D$  на разним температурама :

$t =$	10°	20°	25°	30°	40°
$n_D =$	1,4619	1,4570	1,4545	1,4521	1,4472

У интервалу  $10^{\circ} - 40^{\circ}$  температурни коефицијент индекса преламања етилендиаминa износи  $dn/dt = -0,000490$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -490$ .

За индекс преламања етилендиаминa *Brühl*<sup>1)</sup> даје величину  $n_D^{26,1} = 1,45400$  или прерачунато за  $20^{\circ}$   $n_D^{20} = 1,45699$ .

Као што се види наша величина ( $n_D^{20} = 1,4570$ ) практично се поклапа са величином, коју даје *Brühl*.

#### Литература

<sup>1)</sup> *J. Brühl*, Zschr. physikal. Chem. 16, 193 (1895).

### 13 Пирол

„Pyrgol Schering-Kahlbaum“ после вишеструке дестилације показао је следеће вредности  $n_D$  да доле наведеним температурама:

$t =$	$10^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$
$n_D =$	1,5123	1,5076	1,5052	1,5028	1,4980	1,4933	1,4886

Индекс преламања пирила на  $60^{\circ}$  одређен је екстраполирањем.

У интервалу  $10^{\circ} - 50^{\circ}$  температурни коефицијент индекса преламања пирила раван је  $dn/dt = -0,000475$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -475$ .

Ако упоредимо вредности  $n_D$  пирила према подацима из расположиве литературе, прерачунате за  $20^{\circ}$ , добићемо следећи преглед:

$n_D^{20} =$	<i>Brühl</i> <sup>1)</sup>	<i>Gladstone</i> <sup>2)</sup>	Пушин
	1,50346 и 1,50562	1,5074	1,5076

Наш број се мало разликује од броја *Gladstone*-а, док се од оба броја *Brühl*-а разликује знатно.

#### Литература

<sup>1)</sup> *J. W. Brühl*, Zschr. physikal. Chem. 16, 193 (1895); <sup>2)</sup> *J. H. Gladstone*, Journ. chem. Soc. London 45, 241 (1884).

### 14 Мравља киселина

Препарат „Acidum formicicum pro analysi — E. Merck“ био је пречишћен вишеструком кристализацијом и дестилацијом у вакууму. Овако пречишћена мравља киселина показала је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	$10^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$
$n_D =$	1,3752	1,3714	1,3696	1,3677	1,3640	1,3602	1,3563

Одавде за температурни коефицијент индекса преламања мравље киселине у интервалу  $10^{\circ} - 60^{\circ}$  добијамо величину  $dn/dt = -0,000378$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -378$ .

*Landolt*<sup>1)</sup> даје за индекс преламања мравље киселине  $n_D^{20} = 1,37137$ , а за линију  $H_\alpha$  даје  $n_{H_\alpha}^{20} = 1,36927$ . Одавде се за дисперзију  $H_\alpha - D$  добија  $-0,00210$ . *Timmermans* et *M-me Hennaut-Roland*<sup>2)</sup> одредили су индекс преламања мравље киселине за линију  $H_\alpha$  на  $15^\circ$  и дају величину  $n_{H_\alpha}^{15} = 1,37137$ . Ако се помоћу фактора *Landolt*-а за дисперзију  $H_\alpha - D$  прерачуна величина  $n_{H_\alpha}^{15}$ , коју даје *Timmermans*, на  $n_D^{15}$ , а затим помоћу температурног коефицијента  $dn/dt = -0,00038$ , који даје *Timmermans*, та величина прерачуна на  $20^\circ$ , добијамо  $n_D^{20} = 1,37157$ . Према томе добијамо овај преглед:

$n_D^{20} =$	<i>Landolt</i> <sup>1)</sup> 1,37137	<i>Timmermans</i> <sup>2)</sup> 1,37157	Пушин 1,3714
--------------	---	--	-----------------

Из тога се види, да је наш број ближе броју *Landolt*-а, него броју *Timmermans*-а.

За температурни коефицијент *Timmermans*<sup>3)</sup> даје вредност  $dn/dt = -0,00038$ , која је близу нашој вредности  $dn/dt = -0,000378$ .

Према одређивањима *N. Pušina* и *L. Neumana*<sup>3)</sup> (рад није објављен) специфична тежина мравље киселине на  $25^\circ$  износи  $d_{25/4} = 1,2139$ . Индекс преламања мравље киселине на  $25^\circ$  износи  $n_D^{25} = 1,3696$ . Одавде молекуларна рефракција за мрављу киселину, израчуната помоћу познате формуле

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

износи  $MR = 8,57$ . Израчунавање на основу атомских рефракција даје величину 8,35. Разлика износи  $+0,22$  или  $2,6\%$ . *Landolt*<sup>1)</sup> за молекуларну рефракцију мравље киселине даје вредност 8,57, која се потпуно поклапа на нашем вредношћу.

#### Литература

1) *Landolt*. Pogg. Ann. 117, 353 (1864) и 122, 545 (1864); — 2) *J. Timmermans* et *M-me Hennaut-Roland*. Journ. Chim. physique 27, 421 (1930), — 3) *N. Puschin* и *L. Neumann* (рад још није публикован).

#### Сирћешна киселина

„Essigsäure (Eisessig) frei von höheren Homologen für analytische Zwecke Schering-Kahlbaum“ била је најпре пречишћена вишеструком кристализацијом, затим осушена помоћу фосфор-пентоксида и најзад понова пречишћена дестилацијом. Такав препарат имао је тачку топљења на  $16,65^\circ$  и показао је следеће вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$
$n_D =$	1,3718	1,3678	1,3638	1,3598	1,3557



Температурни коефицијент индекса преламања сирћетне киселине у интервалу  $20^{\circ}$ — $60^{\circ}$  је  $dn/dt = -0,00402$  односно  $dn/dt \cdot 10^6 = -402$ .

У литератури налазимо податке како о величини индекса преламања сирћетне киселине тако и о њеном температурном коефицијенту. Ако прерачунамо величине  $n_D$ , које наводе разни аутори за разне температуре, за температуру од  $20^{\circ}$ , добићемо следећи преглед:

$n_D^{20} =$	Landolt <sup>1)</sup> 1,3718	Zawidzki <sup>2)</sup> 1,86802	Hubbard <sup>3)</sup> 1,37166	Eisenlohr <sup>4)</sup> 1,37269
$n_D^{20} =$	Schwers <sup>5)</sup> 1,37183	Timmermans <sup>6)</sup> 1,37195	Anosov <sup>7)</sup> 1,87351	Пушин 1,3718

Из овога прегледа види се, да се наша величина индекса преламања сирћетне киселине готово поклапа са величинама *Landolt*-а и *Schwers*-а, довољно је близу величинама *Hubbard*-а и *Timmermans*-а, али се знатно разликује од величина осталих наведених аутора.

*Timmermans* не даје индекс преламања сирћетне киселине за натријумову  $D$  линију, већ за линију  $H_{\beta}$  на  $15^{\circ}$  и то:

$n_{H_{\beta}}^{15} = 1,37851$ . Из ове величине можемо добити величину

$n_D^{15}$  служећи се фактором дисперзије  $n_{H_{\beta}} - n_{Na}$ , коју даје *Hubbard*<sup>3)</sup>, а која износи  $-0,00466$ . На основу тога за  $n_D^{15}$

имамо величину  $n_D^{15} = 1,37851 - 0,00466 = 1,37385$ . Најзад из

ове величине израчунавамо и величину  $n_D^{20}$  помоћу температурног коефицијента индекса преламања сирћетне киселине  $dn/dt = -0,00038$ , коју даје *Timmermans*<sup>6)</sup>. Рачун даје  $n_D^{20} = 1,37195$ , као што је то и наведено у прегледу.

За температурни коефицијент индекса преламања сирћетне киселине имамо овај преглед:

$dn/dt =$	Schwers <sup>5)</sup> -0,000397	Timmermans <sup>6)</sup> -0,00038	Пушин -0,000402
-----------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------

Наш број је ближи броју *Schwers*-а, него броју *Timmermans*-а.

#### Литература

- <sup>1)</sup> Landolt, Pogg. Ann. 117, 358 (1864); <sup>2)</sup> J. v. Zawidzki, Zschr. physikal. Chem. 35, 129 (1900); — <sup>3)</sup> J. C. Hubbard, Zschr. physikal. Chem. 74, 226 (1910); — <sup>4)</sup> F. Eisenlohr, Zschr. physikal. Chem. 75, 585 (1910); — <sup>5)</sup> F. Schwers, Journ. chem. Soc. London, 101, 1891 (1912); — <sup>6)</sup> J. Timmermans et M-me Hennauf-Roland, Journ. Chim. physique, 27, 424 (1930); — <sup>7)</sup> V. J. Anosov, Izvest. Sekt. phys. — chem. Anal. 9, 253 (1936).

16 *Пропионска киселина*

Препарат „Propionsäure reinst für wissenschaftliche Zwecke-Kahlbaum“ после вишеструке дестилације дао је следеће вредности индекса преламања на разним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	22°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,3952	1,3910	1,3868	1,3858	1,3824	1,3781	1,3749	1,3695

Индекс преламања на 0° одређен је екстраполирањем.

У интервалу 10—60° температурни коефицијент индекса преламања пропионске киселине раван је  $dn/dt = -0,000430$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -430$ .

Ако величине индекса преламања пропионске киселине, које у литератури наводе разни аутори за разне температуре, прерачунамо за 20°, добићемо следећи преглед:

$n_D^{20} =$	Landolt <sup>1)</sup> 1,38659	Drude <sup>2)</sup> 1,3868	Korten <sup>3)</sup> 1,38669	Guye <sup>4)</sup> 1,38675
$n_D^{20} =$	Eisenlohr <sup>5)</sup> 1,38732	Whitly <sup>6)</sup> 1,38601	Пушин 1,3868	

Из овога прегледа види се, да се наш број потпуно поклапа са бројем *Drude*-а, врло је близу броју *Guye*-а, док се од других мање више разликује.

За температурни коефицијент индекса преламања пропионске киселине *Korten*<sup>3)</sup> даје величину  $dn/dt = -0,000419$ , која се разликује од наше величине ( $dn/dt = -0,000430$ ).

## Литература

<sup>1)</sup> Landolt, Pogg. Ann. 117, 353 (1864); — <sup>2)</sup> Korten, Diss. Bonn (1890); <sup>3)</sup> Ph. A. Guye ed Ed. Mallet, Arch. Sciences phys. nat. 13, 290 (1902); — <sup>4)</sup> F. Eisenlohr, Zschr. physikal. Chem. 75. 585 (1910); — <sup>5)</sup> G. S. Whitly, Journ. chem. Soc. London, 127, 1463 (1926).

17 *Дихлорсирћетна киселина*

„Dichloressigsäure aus Chloral Schering-Kahlbaum“ била је пречишћена вишеструком дестилацијом, после чега је показала следеће величине  $n_D$  на доле наведеним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4700	1,4657	1,4614	1,4572	1,4529	1,4487

• Температурни коефицијент индекса преламања дихлорсирћетне киселине у интервалу 10°—60° је  $dn/dt = -0,000426$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -426$ .

У литератури, којом смо располагали, нисмо нашли податке за индексе преламања дихлорсирћетне киселине.

18 *Трихлорсирћетна киселина*

Препарат трихлорсирћетне киселине „Acidum trichlor-aceticum crust. D. A. В 6 Е. Мерск“ пречишћен вишеструком кристализацијом до константног индекса преламања и кон-

стантне тачке топљења ( $57,50^\circ$ ), показао је ове величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	$20^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$45^\circ$	$50^\circ$	$55^\circ$	$60^\circ$	$65^\circ$	$70^\circ$
$n_D =$	1,4775	1,4712	1,4692	1,4671	1,4650	1,4629	1,4608	1,4588	1,4568

Пошто се трихлорсирћетна киселина испод  $57,5^\circ$  налази у чврстом стању, то су одређивања индекса преламања у интервалу  $35-55^\circ$  вршена у прехлађеном стању. Индекс преламања на  $20^\circ$  одређен је екстраполирањем.

На основу наведених величина  $n_D$  за температурни коефицијент индекса преламања трихлорсирћетне киселине у интервалу  $35-70^\circ$  добија се вредност  $dn/dt = -0,000420$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -420$ .

У расположивој литератури нису нађени подаци о индексу преламања трихлорсирћетне киселине.

### 19 Етилацетат

Препарат „Aether aceticus D. A. В 6 E. Merck“ после вишеструке дестилације дао је следеће величине индекса преламања на ниже наведеним температурама:

$t =$	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$
$n_D =$	1,3827	1,3777	1,3727	1,3676	1,3623	1,3569	13513

Индекс преламања на  $0^\circ$  одређен је екстраполирањем.

У интервалу  $10^\circ-60^\circ$  температурни коефицијент индекса преламања етилацетата раван је  $dn/dt = -0,000530$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -530$ .

Упоредимо ли величине индекса преламања етилацетата, које дају други аутори, добијамо овај преглед, у коме су све величине  $n_D$  прерачунате за  $20^\circ$ :

$n_D^{20} =$	Zawidzki <sup>1)</sup>	Hubbard <sup>2)</sup>	Rozanoff <sup>3)</sup>	Peacock <sup>4)</sup>	Munch <sup>5)</sup>
	1,37268	1,37270	1,37277	1,3730	1,3726
$n_D^{20} =$	Mathews <sup>6)</sup>	Timmermans <sup>7)</sup>	Gladstone <sup>8)</sup>	Auwers <sup>9)</sup>	Landolt <sup>10)</sup>
	1,3730	1,37267	1,37158	1,37233	1,37257
$n_D^{20} =$	Пушин				
	1,3727				

Као што се из овог прегледа види, наша величина је врло близу величинама, које дају већина наведених аутора.

*Timmermans* и *M-me Hennaut-Roland* не дају индекс преламања етилацетата за  $D$  линију натријума, већ за  $H_\beta$  линију

и то:  $n_{H_\beta}^{15} = 1,37962$ . Из ове величине и дисперзије  $H_\beta - H_\alpha = -0,00450$ , коју даје *Hubbard*<sup>2)</sup>, израчунавамо величину  $n_D^{15}$ ,

која износи  $n_D^{15} = 1,37512$ . Најзад, помоћу температурног коефицијента израчунавамо  $n_D$  за  $20^\circ$ , која је равна  $n_D^{20} = 1,37267$ ,

као што је то наведено у прегледу.

За температурни коефицијент индекса преламања етил-ацетата за  $D$  линију, *Timmermans et M-me Hennaut-Roland*<sup>7)</sup> дају  $dn/dt = -0,00049$ , док је наша величина равна  $dn/dt = -0,000530$ .

#### Литература

1) *J. v. Zawidzki*, Zschr. physikal. Chem. **35**, 129 (1900); — 2) *J. C. Hubbard*, Zschr. physikal. Chem. **74**, 226 (1910); — 3) *M. A. Rosanoff, C. W. Bacon a. R. H. White*, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1908 (1814); — 4) *D. H. Peacock*, Journ. Chem Soc. London **107**, 1152 (1915); — 5) *J. C. Munch*, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 997 (1926); — 6) *J. H. Mathews*, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 562 (1926); — 7) *J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland*, Journ. Chim. physique, **27**, 429 (1930); — 8) *Gladstone a. Dale*, Philos. Transact. Roy. Soc. London 1864, 317; — 9) *Auwers u. Eisenlohr*, Zschr. physikal. Chem. **83**, 429 (1913); — 10) *Landolt*, Pogg. Ann. **117**, 353 (1864).

### 20 — Изо-амилацетат

Препарат „Aether amylicus, iso — E. Merck“ после неколико дестилација показао је следеће величине индекса преламања на ниже наведеним температурама.

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4054	1,4008	1,3961	1,3912	1,3863	1,3813

Из ових вредности  $n_D$  израчунава се температурни коефицијент индекса преламања изо-амилацетата, који у интервалу 10° — 60° износи  $dn/dt = -0,000482$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -482$ .

Упоређења величина индекса преламања изо-амилацетата, на основу података из литературе, прерачунатих за 20°, добијамо овај преглед:

	Eisenlohr <sup>1)</sup>	Auwers <sup>2)</sup>	Пушин
$n_D^{20} =$	1,40069	1,40052	1,4008

Наш број се налази између бројева *Eisenlohr*-а и *Auwers*-а.

За температурни коефицијент индекса преламања изо-амилацетата *Falk*<sup>3)</sup> даје величину  $dn/dt = -0,000455$ , док је наша величина  $dn/dt = -0,000482$ .

#### Литература

1) *F. Eisenlohr*, Zschr. physikal. Chem. **75**, 585 (1910); — 2) *K. v. Auwers, u. Eisenlohr*, Zschr. physikal. Chem. **83**, 429 (1913); — 3) *Falk*, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 8<sup>3</sup> а. 808 (1909).

### 21 — Алилизотиоцијанат

Препарат „Allylsenföi D. A. B. 6 Schering-Kahlbaum“ после вишеструке дестилације у вакууму дао је ове вредности индекса преламања на разним температурама:

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

У интервалу 20° — 60° температурни коефицијент индекса преламања алилизотиоцијаната износи  $dn/dt = -0,000518$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -518$ .

Ако се величине индекса преламања алилизотиоцијаната, које дају други аутори, прерачунају за 20°, добијамо следећи преглед:

	Berliner <sup>1)</sup>	Nasini <sup>2)</sup>	Nawthorne <sup>3)</sup>	Delepine <sup>4)</sup>	Anosov <sup>5)</sup>	Пушин
$n_D^{20}$	1,5268	1,5299	1,5272	1,5810	1,5311	1,5293

Из наведеног прегледа види се, да се наша величина знатно разликује од величина других аутора, изузимајући *Nasini*-а.

За температурни коефицијент индекса преламања алилизотиоцијаната *Timmermans et M-me Hennaut-Roland*<sup>6)</sup> дају  $dn/dt = -0,00053$ , који је близу нашем ( $dn/dt = -0,00052$  (округло) ).

#### Литература

1) *Berliner*, Diss. Breslau (1886), *Landolt-Börnstein*: Phys. — chem. Tab. (1923); — 2) *R. Nasini* u *A. Scala*, Gazz. chim. Ital. 17, 70 (1887); — 3) *J. Hawthorne*, Journ. Chem. Soc. London, 89, 564 (1906); — 4) *M. Delepine*, Ann. Chim. Phys. VIII, 25, 560 (1912); — 5) *V. I. Anosov*, Izvest. Sekt. Phys. — Chim. Anal. 9, 255 (1936); — 6) *J. Timmermans et M-me Hennaut-Roland*, Journ. Chim. physique, 29, 529 (1932).

### 22 — Фенилизотиоцијанат

„Phenylsenföl reinst — Kahlbaum“ пречишћен вишеструком дестилацијом у вакууму показао је ове вредности индекса преламања на ниже наведеним температурама:

$t =$	20°	25°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,6502	1,6473	1,6445	1,6389	1,6332	1,6278

У интервалу 20° — 60° температурни коефицијент индекса преламања фенилизотиоцијаната је  $dn/dt = -0,000560$  или  $dn'/dt \cdot 10^6 = -560$ .

Ниже наводимо преглед величина  $n_D$ , које су добили други аутори, а које су прерачунате за 20°:

	Berliner <sup>4)</sup>	Nasini <sup>2)</sup>	Hanbook <sup>3)</sup>	Пушини
$n_D^{20} =$	1,65088	1,6511	1,65108	1,6502

Наш број разликује се од бројева које налазимо у расположивој литератури.

#### Литература

1) *Berliner*, Diss. Breslau (1886), *Landolt-Börnstein*, Phys. — chem. Tab. (1923); — 2) *R. Nasini*, Ber. 15, 2878 (1882); Red. Linc. (4) 1, 76 (1885); — 3) *Hanbook of chemistry and physics*, 28 edition, Hodgman (1944).

### 23 — Хлороформ

Хлороформ, који долази у трговини, обично садржи 1% апсолутног алкохола, који се додаје као стабилизатор који чува хлороформ од распадања. Наш препарат био је „Chloroformium pro analysi E. Merck“ (са 1% absolut. Alcohol enthalt.). Алкохол смо уклонили дестилацијом препарата изнад фосфор-

пентоксида. После троструке дестилације добили смо препарат, који је показао константан индекс преламања. Овај препарат дао је следеће величине  $n_D$  на ниже наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$n_D =$	1,4576	1,4518	1,4459	1,4399	1,4338	1,4276

Величина индекса преламања на 0° добијена је екстраполирањем.

У интервалу 10° — 50° температурни коефицијент индекса преламања хлороформа раван је  $dn/dt = -0,000605$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -605$ .

На основу података из литературе може се направити следећи преглед величина индекса преламања хлороформа прерачунатих за температуру од 20°, при чему од многобројних података наводимо само неке:

	Haagen <sup>1)</sup>	Gladstone <sup>2)</sup>	Zawidzki <sup>3)</sup>	Gorke <sup>4)</sup>
$n_D^{20} =$	1,44671	1,4461	1,44610	1,44543
	Brühl <sup>5)</sup>	Hubbard <sup>6)</sup>	Schoorl <sup>7)</sup>	Mathews <sup>8)</sup>
$n_D^{20} =$	1,44522	1,44611	1,4459	1,44637
	Timmermans <sup>9)</sup>	Anosov <sup>10)</sup>	Dobroserdov <sup>11)</sup>	Пушин
$n_D^{20} =$	1,44568	1,44715	1,4450	1,4459

Као што се види из овог прегледа наш број се поклапа са бројем Schoorl-а, док се од осталих бројева мање или више разликује.

За температурни коефицијент индекса преламања хлороформа имамо овај преглед:

	Timmermans <sup>9)</sup>	Lorenz <sup>12)</sup>	Пушин
$dn/dt =$	-0,00059	-0,000588	-0,000605

Наш број се разликује од остала два горе наведена броја.

#### Литература

1) Haagen, Pogg. Ann. 131, 117 (1887); — 2) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. London, 59, 290 (1891); — 3) J. v. Zawidzki, Zschr. physikal. Chem. 35, 129 (1900); — 4) H. Gorke, E. Koppe u. F. Staiger, Ber. 41, 1161 (1908); — 5) Brühl, Zschr. physikal. Chem. 34, 31 (1900); — 6) J. C. Hubbard, Zschr. physikal. Chem. 74, 207 (1910); — 7) N. Schoorl u. A. Regenbogen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 41, 1 (1922); — 8) J. H. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 562 (1926); — 9) J. Timmermans et F. Martin, Journ. Chim. physique, 23, 733 (1926); — 10) W. I. Anosov, Ann. Sekt. phys.-chim. Anal. 9, 258 (1936); — 11) F. Dobroserdow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 44, 673 (1912); — 12) Lorenz, Wied. Ann. 11, 70 (1880).

#### 24 Угљеник-шејрахлорид

„Kohlenstofftetrachlorid schwefelfrei für analyt. Zwecke u. Reag. D.A.B. 6 Schering-Kahlbaum“ после неколико дестила-

ција дао је следеће величине индекса преламања на разним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4720	1,4660	1,4600	1,4539	1,4478	1,4417	1,4356

Величина  $n_D^0$  добијена је екстраполирањем.

Температурни коефицијент индекса преламања угљеник-тетрахлорида у интервалу 10°–60° износи  $dn/dt = -0,000608$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -608$ .

Упоредивањем података из литературе за индекс преламања угљеник-тетрахлорида, пошто се величине  $n_D$  других аутора прерачунају за температуру од 20°, добија се овај преглед:

	Haagen <sup>1)</sup>	Zawidzki <sup>2)</sup>	Gorke <sup>3)</sup>	Hubbard <sup>4)</sup>	Gladstone <sup>5)</sup>
$n_D^{20} =$	1,46072	1,46023,	1,4603	1,46036	1,4609
	Dobroserdov <sup>6)</sup>	Mathews <sup>7)</sup>	Timmermans <sup>8)</sup>	Anosov <sup>9)</sup>	Пушин
$n_D^{20} =$	1,4595	1,46048	1,46030	1,46292	1,4600

Из наведеног прегледа види се, да је наша величина  $n_D$  близу величинама других аутора, изузимајући *Haagen*-а и *Anosov*-а чије се величине знатно разликују од осталих.

За температурни коефицијент индекса преламања угљеник-тетрахлорида *Timmermans*<sup>8)</sup> даје број  $dn/dt = -0,00055$ , који се разликује од нашег (роја ( $dn/dt = -0,000608$ ).

#### Литература

- 1) *A. Haagen*, Pogg. Ann, 131, 117 (1867), — 2) *J. Zawidzki*, Zschr. physikal. Chem. 35, 129 (1900), — 3) *H. Gorke*, *E. Koppe* u. *F. Staiger*, Ber. 41, 1161 (1908), — 4) *J. C. Hubbard*, Zschr. physikal. Chem 74, 226 (1910), — 5) *Gladstone* and *Dale*, Philos. Transact. Roy. Soc. London 1863, 317, — 6) *F. Dobroserdow*, Journ. Russ. phys. — chem. Ges. 44, 673 (1912), — 7) *J. H. Mathews*, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 562 (1926), — 8) *J. Timmermans* et *F. Martin*, Journ. chim. physique, 23, 733 (1926), — 9) *V. I. Anosov*, Izvest, Sekt, phys. — shim. Anal. 9, 255 (1936).

#### 25 Хљорбензол

Препарат „Benzolum monochloratum puriss. E. Merck“ пречишћен вишеструком дестилацијом показао је следеће величине индекса преламања на ниже наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5355	1,5301	1,5248	1,5194	1,5140	1,5085	1,5031

Индекс преламања на 0° одређен је екстраполирањем.

У интервалу 10°–60° температурни коефицијент индекса преламања хлорбензола је  $dn/dt = -0,000540$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -540$ .

У литератури налазимо следеће величине индекса преламања хлорбензола (прерачунате за температуру од 20°):

	Brühl <sup>1)</sup>	Perkin <sup>2)</sup>	Auwers <sup>3)</sup>	Mathews <sup>4)</sup>
$n_D^{20}$	= 1,52478	1.5251	1,5247	1,52462
	Timmermans <sup>5)</sup>	Gladstone <sup>6)</sup>	Пушин	
$n_D^{20}$	= 1,52478	1,52479	1,5248	

Као што видимо, наша величина  $n_D$  готово се поклапа са величином горе наведених аутора.

За температурни коефицијент индекса преламања хлорбензола имамо следећи преглед:

$dn/dt =$	- Perkin <sup>2)</sup> 0,000548	Timmermans <sup>5)</sup> - 0,00054	Пушин - 0,000540
-----------	------------------------------------	---------------------------------------	---------------------

Наш број поклапа се са бројем *Timmermans*-а и врло је близу броју *Perkin*-а.

#### Литература

1) *J. W. Brühl*, Lieb. Ann. 203, 363 (1880), — 2) *H. Perkin*, Philos. Transact. Roy Soc. London 61, 297 (1892), — 3) *K. v. Auwers*, Ber. 46, 2988 (1913), — 4) *J. H. Mathews*, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 562 (1926), — 5) *J. Timmermans et F. Martin*, Journ. Chim. phys'que, 23, 49 (1926), — 6) *Gladstone and Gladstone*, Philos. Magaz, a. Journ. of Science London 31, 1 (1891).

#### 26 Етиленбромид

Препарат „Äthylenbromid für wissenschaftliche Zwecke Dr. Th. Schuchardt“ после вишеструке кристализације и дестилације дао је следеће вредности индекса преламања на доле наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5499	1,5443	1,5387	1,5330	1,5273	1,5216	1,5158

Величина  $n_D$  на 0° добијена је екстраполирањем.

У интервалу 10°—60° температурни коефицијент индекса преламања етиленбромида је  $dn/dt = -0,000570$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -570$ .

Ако прерачунамо за 20° величине индекса преламања етиленбромида, које дају други аутори за разне температуре, добијамо овај преглед:

	Haagen <sup>1)</sup>	Weegman <sup>2)</sup>	Schütt <sup>3)</sup>
$n_D^{20} =$	1,53806	1,53789	1,53890
	Landolt <sup>4)</sup>	Timmermans <sup>5)</sup>	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5384	1,53870	1,5387

Наша величина  $n_D$  потпуно се поклапа са величином *Timmermans*-а.



За температурни коефицијент индекса преламања етиленбромида имамо овај преглед:

$dn/dt =$	Weegmann <sup>2)</sup> — 0,000571	Timmermans <sup>5)</sup> — 0,00058	Пушин — 0,000570
-----------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------

Наша величина  $dn/dt$  практично се поклапа са величином *Weegmann*-а, али се разликује од величине *Timmermans*-а.

#### Литература

1) *H. Haagen*, Pogg. Ann. 131, 117 (1867); — 2) *W. Weegman*, Zschr. physikal. Chem. 2, 218 (1888), Ber. 45, 1468 (1912); — 3) *Sch. Schütt*, Zschr. physikal. Chem. 9, 349 (1892); — 4) *Landolt u. Moller*, Zschr. physikal. Chem. 13, 385 (1894); — 5) *J. Timmermans et F. Martin*, Journ. Chim. physique 23, 747 (1927).

#### 27 Ниџробензол

Препарат „Nitrobenzol reinst Erg. B. 5 Dr. Th. Schuchardt“ пречишћен вишеструком дестилацијом показао је ове величине индекса преламања на ниже наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5616	1,5568	1,5520	1,5472	1,5423	1,5375	1,5326

Вредност  $n_D^0$  одређена је екстраполирањем.

Температурни коефицијент индекса преламања нитробензола у интервалу 10°—60° раван је  $dn/dt = -0,000486$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -486$ .

На основу података из литературе може се добити следећи преглед величина индекса преламања нитробензола прерачунатих за 20°:

	Gladstone <sup>1)</sup>	Kahlbaum <sup>2)</sup>	Brühl <sup>3)</sup>	Falk <sup>4)</sup>	Biron <sup>5)</sup>
$n_D^{20} =$	1,5521	1,55319	1,55291	1,55215	1,55296
	Szivessy <sup>6)</sup>	Arnold <sup>7)</sup>	Harriss <sup>8)</sup>	Timmermans <sup>9)</sup>	Пушин
$n_D^{20} =$	1,5526	1,55319	1,55236	1,55227	1,5520

Из овог упоређивања се види да се наш број дорбо слаже са бројевима *Gladstone*-а и *Falk*-а, али се од осталих бројева мање или више разликује.

За температурни коефицијент индекса преламања нитробензола добијамо следећи преглед:

$dn/dt =$	Gladstone <sup>1)</sup> — 0,000508	Szivessy <sup>6)</sup> — 0,00044	Timmermans <sup>9)</sup> — 0,00046	Пушин — 0,000484
-----------	---------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	---------------------

Наш број се разликује од осталих горе наведених бројева.

#### Литература

1) *J. H. Gladstone*, Journ. Chem. Soc. London 45, 245 (1884), — 2) *G. W. A. Kahlbaum*, Ber. 17, 1261 (1884), 27, 1393 (1894); — 3) *J. V. Brühl*, Zschr. physikal. Chem. 16, 183 (1895); — 4) *G. Falk*, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 811 (1909); — 5) *E. V. Biron i O. Morgulewa*, Journ. Russ phys.

— chem. Ges. 45, 1995 (1913), 46, 1608 (1914); — 6) *G. Szivessy*, Ann. Physique, 68, 127 (1922); — 7) *K. Arnold*. Diss. Basel (1897); — 8) *H. Harriss*, Journ. Chem. Soc. London, 129, 1049 (1925); — 9) *J. Timmermans et M-me Hahnaut-Roland*, Journ. Chim. Physique, 32, 501 (1935).

### 28 Орто-Нитротолуол

„Nitrotoluol, ortho reinst — Kahlbaum“ после пречишћавања вишеструком дестилацијом показао је следеће вредности индекса преламања на разним температурама:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5506	1,5459	1,5410	1,5361	1,5311	1,5261

У интервалу 10°–60° температурни коефицијент индекса преламања о-нитротолуола је једнак  $dn/dt = -0,000490$  одн.  $dn/dt \cdot 10^6 = -490$ .

*Brühl*<sup>1)</sup> даје за индекс преламања о-нитротолуола величину  $n_D^{20,4} = 1,54739$  или прерачунату за 20°  $n_D^{20} = 1,54759$ , која се знатно разликује од наше величине ( $n_D^{20} = 1,5459$ ).

### Литература

- 1) *Brühl*, Zschr. physikal. Chem. 16, 193 (1895).

\* \* \*

Из поређења наших величина индекса преламања за поједина органска једињења са величинама које дају други аутори, према подацима из расположиве литературе, може се видети, да се у извесним случајевима наше величине  $n_D$  потпуно поклапају, у многим случајевима су близу, док има случајева, кад се оне знатно разликују од величина  $n_D$  појединих аутора. Слично се може рећи и за величине температурног коефицијента  $dn/dt$  појединих супстанци. Без сваке сумње поменуте разлике величина  $n_D$  и  $dn/dt$  код разних аутора условљене су у првом реду степеном чистоће испитиваних препарата као и тачношћу самог мерења уопште.

\*  
\* \*

Испитивање индекса преламања на разним температурама код течних супстанци показује да се индекс у границама експерименталних грешака, у извесном температурном интервалу праволинијски мења са променом температуре. Неколико примера илустроваће ову особину:

- 1) Угљеник-тетрахлорид;

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,4660	1,4600	1,4539	1,4478	1,4417	1,4356
$dn =$	0,0060	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061

## 2) Нитробензол:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5568	1,5520	1,5472	1,5423	1,5375	1,5326
$dn =$	0,0048		0,0048	0,0049	0,0048	0,0049

## б) Хиолин:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,6317	1,6269	1,6221	1,6173	1,6126	1,6077
$dn =$	0,0048		0,0048	0,0048	0,0047	0,0049

## 4) Гвајакол:

$t =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1,5484	1,5435	1,5386	1,5337	1,5288	1,5239
$dn =$	0,0049		0,0049	0,0049	0,0049	0,0049

Већ из ово неколико примера, а таквих је највећи број, види се да се у границама експерименталних грешака, а нарочито узимајући у обзир да су мерења вршена помоћу *Abbe*-овог рефрактометра, који даје свега четири децимале вредности индекса преламања, индекс преламања течних супстанци линеарно смањује са повишењем температуре. Има, истина, појединих случајева, кад се разлике величина индекса преламања ( $dn$ ) више међусобно разликују, али, сматрамо, да се то може објаснити већим експерименталним грешкама, које су се поткрале приликом појединих мерења.

Познато је, да се са повишењем температуре правилно повећава запремина неке течности, док се њена густина односно специфична тежина правилно смањује (уз услов да се не врши каква хемиска промена дане супстанце). С друге стране, експеримент показује, да се са повишењем температуре правилно смањује и индекс преламања течних супстанци. Према томе, нема сумње, да постоји извесна зависност између густине одн. специфичне тежине и индекса преламања једне исте супстанце.

*Gladstone* и *Dale*<sup>1)</sup>, а нарочито *Landolt*<sup>2)</sup> показали су у своје време, да се специфично преламање светлости  $N$  неке супстанце може са довољном тачношћу изразити једначином:

$$N = \frac{n - 1}{d} \quad (1)$$

где је  $n$  индекс преламања, а  $d$  је специфична тежина неке супстанце. Пошто специфично преламање светлости  $N$  у већини случајева ванредно мало зависи од температуре, то за једну исту супстанцу, ако се не мења њено агрегатно стање,  $N$  можемо сматрати константном величином. У том случају из једначине (1) следује да се са смањењем густине одн. специфичне тежине супстанце  $d$  (нпр. при повишењу температуре) смањује и њен индекс преламања  $n$ , а величина  $n - 1$ , што више, је директно пропорционална специфичној тежини

*d*. Сама специфична тежина зависи од температуре, јер се са повишењем температуре течност шири.

За ширење односно за промену запремине течности са променом температуре биле су предлагане разне једначине, често доста компликоване емпириске једначине са неколико константи<sup>3)</sup>, али ниједна од њих није се могла применити на све течне супстанце. Међутим је *Д. И. Менделјејев*<sup>4)</sup> још пре више од пола века предложио врло једноставну једначину:

$$v_t = v_0 (1 - kt) \quad (2)$$

Ова једначина, за не сувише велике температурне интервале, омогућује да се са довољном тачношћу израчуна запремина врло великог броја течних супстанци, служећи се при том само једном константом *k*. Према овој једначини запремина течности, аналогно запремини гаса, је линеарна функција температуре. Разлика од гасова је само у томе, што се овде температурни коефицијент ширења запремине течности *k* мења са природом течности и, према *Менделјејеву*, креће се у границама 0,00080 – 0,00155. Своју једначину *Менделјејев* је сматрао потпуно тачном само за идеалне течности, као што закони гасова идеално вреде само за идеалне гасове.

За специфичну тежину течности *d* можемо једначину *Менделјејева* преписати у овом облику:

$$d_t = d_0 (1 - kt) \quad (3)$$

и сматрати, да је специфична тежина течних супстанци, за не сувише велике температурне интервале, линеарна функција температуре.

Већ смо указали, да је величина *n* – 1 директно пропорционална специфичној тежини *d* течне супстанце. Према томе, природно је закључити, да је и величина *n* – 1, па дакле и сам индекс преламања течности *n* линеарна функција температуре, и може се изразити једначином:

$$n_t = n_0 (1 - bt) \quad (4)$$

где *b* означава температурни коефицијент индекса преламања. Ако је тачна једначина *Менделјејева*, очигледно је, да је у извесном температурном интервалу коефицијент *b*, који је различит за различите течне супстанце, за једну исту супстанцу константна величина.

Као што је напред показано, експеримент је потврдио горе наведена теориска разматрања. Испитивање индекса преламања у течном стању као и његовог температурног коефицијента код укупно 58 супстанци<sup>5)</sup> узетих из разних група органских једињења, показало је, да је индекс преламања течних супстанци у испитаном температурном интервалу (просечно 10° – 60°), а у границама експерименталних грешака, линеарна функција температуре.

Таблица II\*)

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

Органско једињење	Индекс преламања $n_D$ на равним температурама							Температурни коефицијент $dn/dt$ , $10^6$ за $D$ линију
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
Дифенилметан			1,5773 <sup>1)</sup>	1,5725	1,5677	1,5630	1,5582	-478
Ментол			1,4607	1,4570	1,4533	1,4495	1,4453	-390
o-Хлорфенол	1,5700 <sup>1)</sup>	1,5645	1,5592	1,5539	1,5485	1,5431	1,5378	-534
p-Хлорфенол	1,5772 <sup>1)</sup>	1,5727	1,5682	1,5637	1,5592	1,5548	1,5504	-446
p-Крезол	1,5487 <sup>1)</sup>	1,5445	1,5402	1,5360	1,5318	1,5274	1,5230	-428
Гвајакол	1,5533 <sup>1)</sup>	1,5484	1,5435	1,5386	1,5337	1,5288	1,5239	-491
Дифенилетар			1,5811	1,5762	1,5712	1,5663	1,5613	-495
Вератрол		1,5385	1,5337	1,5289	1,5239	1,5188	1,5136	-498
Пиперинал			1,5943	1,5901	1,5857	1,5812	1,5767	-440
Салицилалдехид			1,5733	1,5684	1,5633	1,5582	1,5530	-504
Анизалдехид		1,5772	1,5725	1,5679	1,5632	1,5585	1,5537	-470
Етилендиамин		1,4619	1,4570	1,4521	1,4472			-490
Пиrol		1,5123	1,5076	1,5028	1,4980	1,4933	1,4886 <sup>1)</sup>	-475
Мравља кис.		1,3752	1,3714	1,3677	1,3640	1,3602	1,3563	-378
Сирћетна кис.			1,3718	1,3678	1,3638	1,3598	1,3557	-402
Пропионска кис.	1,3952 <sup>1)</sup>	1,3910	1,3868	1,3824	1,3781	1,3739	1,3695	-430
Дихлорсирћ. кис.		1,4700	1,4657	1,4614	1,4572	1,4529	1,4487	-426
Трихлорсирћ. кис.			1,4773 <sup>1)</sup>	1,4692	1,4650	1,4608	1,4608	-420
Етилацетат	1,3827 <sup>1)</sup>	1,3777	1,3727	1,3676	1,3623	1,3569	1,3513	-530
Изо-Амилацетат		1,4054	1,4008	1,3961	1,3912	1,3863	1,3813	-482
Алилизотиоцијанат			1,5293	1,5242	1,5190	1,5138	1,5086	-518
Фенилизотиоцијанат			1,6502	1,6445	1,6389	1,6332	1,6278	-560
Хлороформ	1,4576 <sup>1)</sup>	1,4518	1,4459	1,4399	1,4338	1,4276		-605
Угљеник-тетрахлорид	1,4720 <sup>1)</sup>	1,4660	1,4600	1,4539	1,4478	1,4417	1,4356	-608
Хлорбензол	1,5355 <sup>1)</sup>	1,5301	1,5248	1,5194	1,5140	1,5085	1,5031	-540
Етиленбромида	1,5499 <sup>1)</sup>	1,5443	1,5387	1,5330	1,5273	1,5210	1,5158	-570
Нитробензол	1,5592 <sup>1)</sup>	1,5568	1,5520	1,5472	1,5423	1,5375	1,5326	-484
o-Нитрофенол		1,5506	1,5459	1,5410	1,5361	1,5311	1,5261	-490

\*) В. табл. I, Гласник хем. др., 17, 35 (1952).

1) Екстраполирано.

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

### И з в о д

1) Одређен је индекс преламања код 28 разних чистих органских једињења на разним температурама као и температурни коефицијент индекса преламања истих једињења и то: дифенилметана, ментола, o-хлорфенола, p-хлорфенола, p-крезола, гвајакола, дифенилетра, вератрола, пиперонала, салицилалдехида, анизалдехида, етилендиамина, пиrolа, мравље киселине, сирћетне киселине, пропионске киселине, дихлорсирћетне киселине, трихлорсирћетне киселине, етилацетата, изоамилацетата, алилизотиоцијаната, фенилизотиоцијаната, хлороформа, угљеник-тетрахлорида, хлорбензола, етиленбромида, нитробензола и o-нитрофенола. Резултати ових испитивања налазе се у табlici II.

2) Експериментално је потврђено, да је индакс преламања у течном стању код укупно 58 проучених органских једињења<sup>5)</sup> у испитаном температурном интервалу (просечно 10°–60°) у границама експерименталних грешака линеарна функција температуре и може се изразити једначином:

$$n_t = n_0 (1 - bt)$$

где  $b$  означава температурни коефицијент индекса преламања. Коефицијент  $b$  у извесном температурном интервалу различит је за различите течне супстанце, али је за једну исту супстанцу константна величина.

Завод за физичку хемију и електрохемију  
Техничког факултета Универзитета  
у Београду

Примљено, децембра 1948

## S U M M A R Y

### Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and Its Temperature Coefficient. II\*)

by

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

1. The refractive index at different temperatures has been determined and the temperature coefficient of the refractive index has been calculated for 28 different pure organic compounds, as follows: diphenylmethane, menthol, *o*-chlorophenol, *p*-chlorophenol, *p*-cresol, guajacol, diphenylether, veratrol, piperonal, salicylaldehyde, anisaldehyde, ethylendiamine, pyrrole, formic acid, acetic acid, propionic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, ethyl acetate, iso-amyl acetate, allyl isothiocyanat, phenylisothiocyanat, chloroform, carbon tetrachloride, chlorobenzene, ethylen bromide, nitrobenzene and *o*-nitrotoluene. The results of these determinations are given in table II.

2. It has been proved experimentally that the refractive index in a liquid state of all the 58 tested organic compounds in the temperature interval investigated (10°–60°C) within the limits of experimental errors is a linear function of the temperature and may be expressed by the following equation:

$$n_t = n_0 (1 - bt)$$

in which  $b$  stands for the temperature coefficient of the refractive index. In a certain temperature interval this coefficient is variabl for different liquid substances, while it is constant for the same substance.

The Institute of Physical Chemistry  
and Elektrochemistry of the Technical  
Faculty-University of Belgrade.

Received, December 1948.

Note: \*) See our first publication — „Bulletin de la Societe Chimique Belgrade“ 17, 11 (1952).

Table II\*)

Refractive index of certain pure organic compounds at different temperatures and its temperature coefficient

Organic compound	Refractive index $n_D$ at different temperatures							Temperature coefficients $dn/dt$ , $10^6$ for $D$ line
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
Diphenylmethane			1,5773 <sup>1)</sup>	1,5725	1,5677	1,5630	1,5582	-478
Menthol			1,4607	1,4570	1,4533	1,4495	1,4453	-390
<i>o</i> -Chlorophenol	1,5700 <sup>1)</sup>	1,5645	1,5592	1,5539	1,5485	1,5431	1,5378	-534
<i>p</i> -Chlorophenol	1,5772 <sup>1)</sup>	1,5727	1,5682	1,5637	1,5592	1,5548	1,5504	-446
<i>p</i> -Cresol	1,5487 <sup>1)</sup>	1,5445	1,5402	1,5360	1,5318	1,5274	1,5230	-428
Guajacol	1,5533 <sup>1)</sup>	1,5484	1,5435	1,5386	1,5337	1,5288	1,5239	-491
Diphenylether			1,5811	1,5762	1,5712	1,5663	1,5613	-495
Veratrol		1,5385	1,5337	1,5289	1,5239	1,5188	1,5136	-498
Piperonal			1,5943	1,5901	1,5857	1,5812	1,5767	-440
Salicylaldehyde			1,5733	1,5684	1,5633	1,5582	1,5530	-504
Anisaldehyde		1,5772	1,5725	1,5679	1,5632	1,5585	1,5537	-470
Ethylendiamine		1,4619	1,4570	1,4521	1,4472			-490
Pyrole		1,5123	1,5076	1,5028	1,4980	1,4933	1,4886 <sup>1)</sup>	-475
Formic acid		1,3752	1,3714	1,3677	1,3640	1,3602	1,3563	-378
Acetic acid			1,3718	1,3678	1,3638	1,3598	1,3557	-402
Propionic acid	1,3952 <sup>1)</sup>	1,3910	1,3868	1,3824	1,3781	1,3739	1,3695	-430
Dichloroacetic acid		1,4700	1,4657	1,4614	1,4572	1,4529	1,4487	-426
Trichloroacetic acid			1,4773 <sup>1)</sup>		1,4692	1,4650	1,4608	-420
Ethyl acetate	1,3827 <sup>1)</sup>	1,3777	1,3727	1,3676	1,3623	1,3569	1,3513	-530
Iso-Amyl acetate		1,4054	1,4008	1,3961	1,3912	1,3863	1,3813	-482
Allyl isothiocyanat			1,5293	1,5242	1,5190	1,5138	1,5086	-518
Phenyl isothiocyanat			1,6502	1,6445	1,6389	1,6332	1,6278	-560
Chloroform	1,4576 <sup>1)</sup>	1,4518	1,4459	1,4399	1,4338	1,4276		-605
Carbon tetrachloride	1,4720 <sup>1)</sup>	1,4660	1,4600	1,4539	1,4478	1,4417	1,4356	-608
Chlorobenzene	1,5355 <sup>1)</sup>	1,5301	1,5248	1,5194	1,5140	1,5085	1,5031	-540
Ethylen bromide	1,5499 <sup>1)</sup>	1,5443	1,5387	1,5330	1,5273	1,5210	1,5158	-570
Nitrobenzene	1,5592 <sup>1)</sup>	1,5568	1,5520	1,5472	1,5423	1,5375	1,5326	-484
<i>o</i> -Nitrotoluene		1,5506	1,5459	1,5410	1,5361	1,5311	1,5261	-490

\*) Cf. Table I, Bl. Soc. chim., Belgrade, 17, 37 (1952).

1) Extrapolished.

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

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

Received, December 1948

## Литература

1) *Glastone and Dale*, Philos. Transact. Roy. Soc. London, 1858, 8 1863, 523; — 2) *Landolt*, Poog. Ann. 123, 595 (1864); — 3) *Hirn*, Ann. chim. physique, (4) 10, 32; — 4) *D. I. Mendeljejev*, Ann chim. physique. (6) 2, 271 (1884); Journ. Russ. phys. — chem Ges. 6, Chem. Abt. S. 1, phys. Abt. 16, 292 474 (1884); Ber. 17. 129 (1884); Philos. Magaz. (5) 33, 29 (1892) — 5) *Н. А. Пушкин, И. И. Риковски и М. Смилович*: „Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент“, Гласник хем. др. Београд. 17, стр. 11-37 (1952)

## Модификација апарата за одређивање запреминске тежине дрвета по

**H. Niethammer-у**

од

Ђорђа Маширевића

Запреминска тежина дрвета је веома значајна при одређивању каквоће те сировине за индустрију целулозе и дрвењаче. Од ње зависи у знатној мери економичност производње тих производа, јер она утиче на висину транспортних трошкова, на могућност максималног искоришћавања запремине котла при производњи целулозе, односно запремине преше при производњи дрвењаче и коначно, од ње зависи и принос тих производа. Не смемо заборавити још и то, да поменуте индустрије купују дрво по запремини, а добивене производе из те сировине продају по тежини. Разумљиво је дакле да је у интересу те индустрије да би тежина дрвета по јединици запремине била што већа.

Запреминска тежина дрвета зависи углавном од запремине пора, односно од компактности дрвне масе; на њу, дакле, утиче ширина година и процентуални однос количине пролетње и јесење дрвне масе, као и релативна дебљина зидова ћелија. Специфична тежина саме супстанце дрвета не утиче много, јер је она за дрва која долазе у обзир у поменутој индустрији практично константна (1).

Садржај воде у дрвету има, разуме се, велики утицај на запреминску тежину, па се због тога добивени резултати могу са сигурношћу међусобно поређивати једино тада, ако су те вредности одређене за дрво у апсолутно сувом стању.

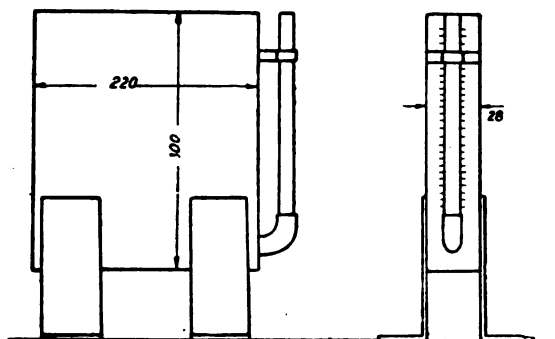
Запремина изрезаних узорак дрва може се израчунати стереометриски, или се може одредити потапањем на основу одређивања количине истиснуте течности.

Први поменути начин захтева много времена за израду геометриски правилних тела, а сем тога тако изрезано тело не задржава увек свој одређени облик па могу настати знатне грешке при одређивању те вредности. Други начин одређивања запремине на основу истискивања течности је много једноставнији, али је исто тако скопчан са многим тешкоћама које проузрочавају грешке.

*H. Niethammer* (2) је објавио једноставну методу за одређивање запреминске тежине дрвета која је нарочито



подесна за узорке дрва који су изрезани из стабла у облику плоча. Поменути метода заснива се на одређивању запремине дрва потапањем у води, тј. на основу одређивања количине истиснуте воде. У ту сврху употребио је поменути аутор нарочиту посуду одређених димензија (слика 1) у којој се могу потапати узорци дрва у ширини од 25 *mm* а у промеру до 200 *mm*.



Слика 1

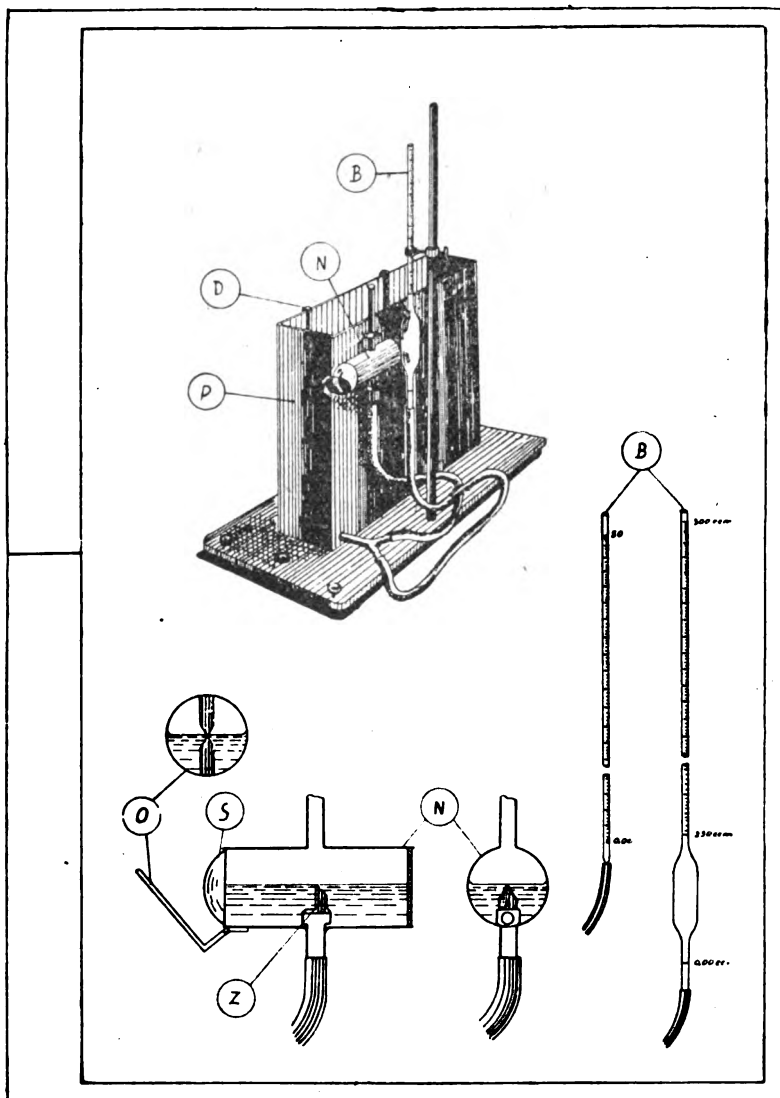
Пре одређивања запремине дрва мора се та посуда баждарати и то тако, да се у њу улива из волуметриске боце по 200 *ml* воде, и да се одговарајућа промена нивоа означује на уграђеној стакленој цеви која служи као мерило за читање запремине воде; тако добивени подеоци поделе се на још мање подеоке. Према наведеним димензијама посуде 1 *ml* истиснуте воде одговара промени нивоа у износу од само 0,16 *mm*; подеок од 0,8 *mm* одговара дакле запремини од 5 *cm<sup>3</sup>*, а оценивањем могу се прочитати вредности и до 2 *cm<sup>3</sup>*. Баждарење посуде мора се с времена на време поновити, а мерило поправити.

Одређивање запреминске тежине дрвета по предлогу поменутог аутора врши се на следећи начин:

Одреже се помоћу fine тестере плоча у ширини од око 20 *mm* са трупца коме треба да се одреди запреминска тежина која се одбаца, а на то се одреже друга плоча у ширини од 25 *mm* као узорак за испитивање. Одрезана плоча се на то очисти од пилотине, па се стави у термостат за време од 12 до 15 часова да се потпуно осуши при температури од око 105° С.

Тако осушени узорак брзо се одвага, а на то се набоде на зашиљену иглу и урони у воду која се налази у раније описаној посуди. Промена нивоа воде брзо се прочита на уграђеном мерилу; брзо читање и мирно држање дрвета под водом је неопходно потребно, јер се у противном случају добију погрешни резултати, пошто дрво нагло упија воду а помицањем потопљеног дрвета мења се ниво воде. Упијање воде може се по предлогу *R. Sieber*-а спречити тиме (3) да се

још неохлађено дрво, одмах после вагања урони за време од неколико секунда у терпентинско уље, или у растопљени парафин. Тиме се на површини дрвета затворе поре, а тако импрегнисано дрво одбија воду, па се читање на мерилу



Слика 2

може у миру извршити; сувишно уље, односно парафин треба, разуме се, пре потапања отстранити са површине плоче.

Иако при том одређивању запремине постоје многи утицаји који могу проузроковати грешке, ипак се дужом

праксом могу и по тој методи добити добри резултати, тако, да је Немачко удружење хемичара и инжињера за целулозу и папир узело ту методу као стандардну методу за одређивање запреминске тежине дрвета.

Ако је у питању одређивање запреминске тежине дрвета код трупца мањег промера по раније описаној методи, тада долазе до изражаја у резултатима и оне грешке које се иначе могу занемарити.

Видели смо да је мерило на посуди за потапање дрва раздељено тако, да један подеок од само 0,8 *mm* одговара запремини од 5 *ccm*, а запремина од 1 *ccm* изазива промену у нивоу воде од само 0,16 *mm*. Разумљиво је да тако мали подеок проузрокује велике грешке у резултатима и то нарочито при испитивању дрва малог промера.

Сем тога и начин баждарења посуде није довољно тачан, јер морамо имати на уму да је та посуда направљена од бакарног лима тако, да не претставља потпуно правилно геометриско тело, а сем тога и сам лим од кога је направљена посуда може да има веће или мање удубине. Видимо дакле да се баждарењем на описани начин тешко може добити потпуно правилно мерило.

Да би се те грешке што више отстраниле, и да би се та једноставна метода могла употребити и за испитивање дрва мањег промера извршена је мала промена на том апарату као што се види на слици 2.

Запремина воде коју истисне дрво, а која се по методи Н. Niethammer-а мери на основу разлике у нивоу воде у истој посуди у којој је дрво уроњено, мери се на овом модификованом апарату у бирети одговарајуће величине, која је гуменом цеви привезана као комуникациона посуда. Тиме је баждарење посуде Р непотребно, а с обзиром на запремину узорака дрва која се испитују, узима се бирета В одговарајуће величине тако, да се читање на бирети може веома тачно извршити.

Да би се то постигло, мора се у посуди Р одржавати ниво воде пре и после потапања дрва на истој висини, а целокупна количина истиснуте воде мора се измерити у бирети В.

За одржавање истог нивоа воде у посуди Р односно за одређивање полазне црте употребљена је нарочита нивелациона направа N (саставни део Асканиа-Миниметра) која омогућује читање те црте са нарочитом прецизношћу (на око 0,01 *mm*). Та прецизност читања постиже се тиме, што се у тој направи под нивоом воде налази позлаћен шиљак (Z) од кога се слика у огледалу рефлектује на површини воде. Место на којем тај шиљак додирује шиљак своје рефлектоване слике тј. место на коме шиљак додирује површину воде, може се веома тачно одредити помоћу уграђеног стакленог сочива (S) и огледала (O).

Та нивелациона направа је привезана гуменом цеви на посуду Р за потапање дрва заједно са биретом В преко једне У цеви тако, да се дизањем и спуштањем бирете може тачно одредити ниво воде у тој посуди. Ако је ниво воде пре потапања дрва био у бурети и у тој посуди на полазној црти, тада се после потапања дрва мора бирета толико спустити, да заузме истиснута вода одговарајућу запремину у бирети тј. спуштањем бирете постави се ниво воде у посуди Р помоћу нивелациске направе N опет на полазну црту, а запремина истиснуте воде прочита се при томе на бирети В.

Да би се ниво воде што лакше довео на полазну црту мора дрво стајати под водом потпуно на миру, а да се то постигне постављене су на горњем рубу посуде Р две дршке од бакарног лима D, које се могу по потреби помицати на веће или мање растојање тако, да се између њих може дрво уронити и држати под водом.

Разумљиво је, да је и при употреби тог модификованог апарата потребно да се дрво пре потапања добро импрегнише у растопљеном парафину или у 10%-ном раствору парафина у бензину. јер ако је површина дрвета храпава и лоше импрегнисана не могу се добити правилни резултати.

Руковање описаним апаратом је врло једноставно, а тачност читања запремине истиснуте воде може се по потреби постићи одабирањем одговарајуће бирете.

#### Извод

Да би се постигла што већа тачност при одређивању запреминске тежине дрвета и код испитивања узорака малог промера по методи *H. Niethammer*-а, модификован је апарат поменутог аутора тако, да се количина истиснуте воде не одређује у истој посуди у којој је уроњено дрво, него у прикљученој бирети одговарајуће величине. Ниво воде у посуди за потапање дрва одржава се пре и после потапања на истој полазној црти помоћу једне познате нивелациске направе, а целокупна количина истиснуте воде сакупи се у бирети. Тиме је баждарење посуде за потапање дрва непотребно, а степен тачности при читању запремине истиснуте воде може се по потреби постићи одабирањем одговарајуће бирете.

Централна лабораторија  
Индустрије целулозе и папира  
Љубљана — Вевче

Примљено 1 децембра 1952

## S U M M A R Y

**Modification of the Apparatus  
for the Determination of Volume per Unit Weight  
of Wood by H. Niethammer**

by

Djordje Maširević

In order to obtain the best possible accuracy in the determination of the volume per unit weight of wood by examining wood samples of small diameter by *H. Niethammer's* method, the apparatus is modified in the way, that the quantity of water pressed out is not read on the same vessel in which the wood is submerged, but on the annexed burette of a suitable size. The water-level in the vessel in which the wood is submerged is kept, before and after submerging, at the same starting line by means of a known level-instrument, while the whole quantity of water pressed out is collected in the burette. Thus the calibration of the vessel for the submerging of wood is not necessary. The necessary accuracy in reading the volume of the water can be reached by choosing a suitable burette.

Institute of General Direction  
of Paper Industry, Ljubljana — Vevče.

Received, December 1<sup>st</sup>, 1952

**Литература**

- 1) *E. Hägglund*: Holzchemie, Leipzig 1939,
- 2) *H. Niethammer*: Papierfabrikant 29 (1931) 557.
- 3) *R. Sieber*: Untersuch. Math. d. Zell. u. Pap., Springer 1951, 32

## Нов начин за квалитативно одвајање базних сулфида II аналитичне групе једних од других

од

Т. Ј. Јањића и Д. К. Виторовића

Својим обимним радом у области аналитичне хемије, *Bergman* је још у другој половини XVIII века дао основу квалитативној анализи на мокром путу, која се углавном и данас примењује. Поред њега, у то доба радио је у истој области и *Scheele*, али он своја испитивања није изводио систематски. *Lampadius* у своме делу „*Handbuch zur chemischen Analyse der Mineralien*“ (1801) и *Göttling* у делу „*Praktische Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chemie*“ (1802) обухватају све дотада познате аналитичне методе. *Klaproth*, *Vauquelin*, *Berzelius* и *Stromeyer* својим радовима даље усавршавају ове методе. *C. H. Pfaff* 1821 године издаје „*Handbuch der analytischen Chemie*“, а нешто касније излази слично дело *H. Rose*-а (1829). *C. H. Pfaff* и нарочито *H. Rose* у тим делима дају преглед познатих реагенаса, њихове осетљивости и описују најбоље аналитичне методе тога времена. *R. Fresenius* 1841 године издаје значајно дело „*Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*“ и отада се метода за квалитативну анализу није битно мењала па се као таква описује у већини данашњих уџбеника аналитичне хемије (<sup>1, 2</sup>).

*H. Rose* (<sup>3</sup>) одваја и доказује сулфобазе на овај начин: Талог сулфида се загрева са азотном киселином, при чему се меркури-сулфид не раствара. У филтрату се доказују остали катјони и то: бакар амонијаком (плава боја); олово се таложи сумпорном киселином; део филтрата у коме се доказује бизмут испари се скоро до сува да би се удаљио вишак азотне киселине па се дода хлороводонична киселина и разблажи водом — бео талог доказ је за бизмут. Кадмијум се доказује жарењем сулфида на угљену, при чему се добива мрка ожагина.

По *C. R. Fresenius*-у (<sup>4</sup>) сулфобазе се одвајају овако: Сулфиди се исперу па затим кувају у азотној киселини при чему се избегава велики вишак киселине. Као талог заостаје меркури-сулфид који може да садржи нешто олово-сулфата сталоженог сумпорном киселином која је постала услед делимичне оксидације сумпора. Талог меркури-сулфида раствара

се у хлороводоничној киселини и калијум-хлорату и жива доказује на бакарном лиму или помоћу стано-хлорида. У филтрату се налазе остали катјони ( $Pb^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ), коме се дода разблажена сумпорна киселина па се овај раствор испарава до појаве беле паре да би се удаљила азотна киселина, затим се разблажи и цеди. У талогу се налази олово. Филтрату се додаје амонијак у вишку при чему се таложи бизмут; раствор је плав, што је доказ за бакар. Затим се сталоже сулфиди бакра и кадмијума који се одвајају растварањем купри-сулфида у калијум-цијаниду.

Према истој методи одваја сулфобазе и *С. М. Лозанић*<sup>(5)</sup>, само што он из плавог амонијачног раствора бакра и кадмијума таложи жути кадмијум-сулфид пошто је претходно додао калијум-цијанид.

Овај класичан начин за одвајање сулфобазе описан је и касније у многим уџбеницима аналитичне хемије [*Städler-Kolbe*<sup>(6)</sup>, *W. Biltz*<sup>(7)</sup>, *V. Njegovan*<sup>(7a)</sup>, *F. P. Treadwell*<sup>(8)</sup>, *С. М. Лозанић*<sup>(9)</sup>, *R. K. McAlpine* и *B. A. Soule*<sup>(10)</sup>, *P. E. Wenger*<sup>(11)</sup>, *A. I. Vogel*<sup>(12)</sup>, *С. Љ. Јовановић*<sup>(13)</sup>].

Поред ове методе, током времена описане су многе друге методе за одвајање сулфобазе; неке су само модификација овог класичног начина, а друге уносе и битне измене.

*K. Polstorff* и *K. Bülow*<sup>(14)</sup> одвајају сулфид живе помоћу смесе калијум-сулфида и калијум-хидроксида. На овај начин одвајају живу потпуно од свих сулфида сулфобазе изузев од кадмијум-сулфида.

*H. Bollenbach*<sup>(15)</sup> таложи, после одвајања меркури-сулфида, олово и бизмут у облику супероксида помоћу амонијум-персулфата. Он не одваја олово као сулфат, јер се овај прилично раствара у азотној киселини. Из филтрата, после разоравања амонијум-персулфата, доказује бакар и кадмијум на уобичајен начин.

*R. Gilmour*<sup>(16)</sup> одваја живу и бакар од олова, бизмута и кадмијума растварајући сулфиде у 5*N* хлороводоничној киселини, при чему остају нерастворени меркури- и купри-сулфид. Олово и бизмут одваја искоришћавајући разлику у растворљивости хромата у натријум-хидроксида.

*G. G. Longinescu* и *G. P. Teodorescu*<sup>(17)</sup> растварају све сулфиде у смеси хлороводоничне киселине и калијум-хлората, а затим таложе живу, бизмут, бакар и кадмијум помоћу натријум-хидроксида, при чему олово прелази у раствор. Талог растварају у хлороводичној киселини и живу таложе помоћу амонијака; из филтрата одвајају бакар и кадмијум на уобичајен начин.

*C. Candea* и *L. I. Sauciuc*<sup>(18)</sup>, после одвајања живе, да би избегли удаљавање азотне киселине, неутралишу раствор натријум-хидроксидом, додају сирћетну киселину и таложе бизмут помоћу калијум-дихромата. Бизмут и олово из талога

одвајају један од другога растварајући олово-хромат у натријум-хидроксида. Бакар од кадмијума одвајају таложењем бабра у облику купро-тиоцијаната.

*G. L. Chaborski* и *E. Petrescu* <sup>(19)</sup> не одвајају сулфоки-селине од сулфобаза помоћу амонијум-сулфида, већ најпре у амонијум-карбонату растварају сулфид арсена, а затим све сулфиде растварају у царској води. При томе од сулфобаза у талогу остаје олово, филтрату се додаје амонијак, при чему се таложе жива и бизмут, а бакар и кадмијум одлазе у раствор. Живу одвајају од бизмута растварајући талог у амонијум-хлориду при чему жива прелази у раствор.

*L. Maynard*, *H. H. Barber* и *M. C. Sneed* <sup>(20)</sup> растварају сулфиде целе друге аналитичне групе у смеси сумпора и натријум-хидроксида који је засићен водоник-сулфидом, при чему се растварају арсен, антимон, калај и жива, а остали се не растварају. На тај начин они живу одвајају заједно са сулфокиселинама, а остале одвајају као обично.

*M. C. Јовановић* и *Б. М. Јовановић* <sup>(21)</sup> растварају сулфиде сулфобаза у хлороводоничној киселини и калијум-хлорату, затим амонијаком таложе олово, живу и бизмут при чему бакар и кадмијум прелази у раствор. Олово одвајају растварајући олово-хидроксид у амонијум-ацетату, а остатак ( $\text{BiCl}_2\text{OH}$  и  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ) растварају у хлороводоничној киселини и живу таложе помоћу стано-хлорида. Бакар од кадмијума из амонијачног раствора одвајају на уобичајен начин.

Постоји поред ових и читав низ метода по којима се ради без примене водоник-сулфида за таложење катјона II аналитичне групе.

По једнима се дејство реагенаса којима се врши таложење своди на дејство водоник-сулфида, при чему се таложе сулфиди ових катјона, тако да се начин за одвајање или врло мало или уопште не разликује од класичног. *R Schiff* и *N. Tarugi* <sup>(22)</sup> и *E. Selvatici* <sup>(23)</sup> таложе сулфиде помоћу тиосирћетне киселине; *G. Vortmann* <sup>(24)</sup> врши таложење натријум-сулфидом, при чему му жива одлази у раствор са сулфокиселинама, а таложе се сулфиди бизмута, бабра, кадмијума и олова; његова метода се дакле разликује од уобичајеног начина.

Други не таложе сулфиде метала, те је због тога и начин за одвајање сулфобаза по овим методама измењен.

*G. Almkvist* <sup>(25)</sup> као реагенс за таложење узима смесу калијум-хидроксида, калијум-карбоната и водоник пероксида, којом таложи живу, бизмут, бакар и кадмијум, а у раствору му остаје олово.

*E. Knoevenagel* и *R. Ebler* <sup>(26)</sup> таложе амонијаком и водоник-пероксидом олово и бизмут, а у раствору остају бакар, кадмијум и жива.

*A. B. Lewin* <sup>(27)</sup> таложи прво олово помоћу сумпорне киселине. Из филтрата коме додаје калијум-хидроксид до



алкалне реакције, таложи помоћу водоник-пероксида поред осталих катјона бакар, живу, бизмут и кадмијум.

*G. Vortmann* (<sup>28</sup>) исто тако најпре одваја олово као сулфат, и затим из раствора помоћу натријум-тиосулфата таложи сулфиде живе, бизмута и бакра. Кадмијум већим делом одлази у раствор са III аналитичном групом.

Модификације класичне методе, као и начини рада без водоник-сулфида, нису углавном претстављале побољшање класичне методе, те се ова и данас скоро једино примењује.

Поред радова који описују начине за одвајање целе групе сулфобаз, многобројни су радови који описују одвајање појединих катјона сулфобаз II аналитичне групе.

Још 1830 године *Busch* (<sup>29</sup>) одваја на различите начине олово од бизмута и наводи да је одвајање помоћу сумпорне киселине најбоље.

*A. Stromeyer* (<sup>30</sup>) и *O. Steen* (<sup>31</sup>) у својим радовима наводе да одвајање олова од бизмута помоћу сумпорне киселине није погодно због непотпуног таложења олово-сулфата.

*A. Stromeyer* (<sup>30</sup>) раствара олово-хидроксид у алкалном хидроксиду, при чему бизмут остаје у талогу. *H. Frick* (<sup>32</sup>) је међутим доказао да са бизмутом заостаје нешто олова, као и да се бизмут-хидроксид у алкалијама мало раствара.

*H. Herzog* (<sup>33</sup>) одваја бизмут од олова таложећи га у облику базног бизмут-ацетата. *O. Steen* (<sup>31</sup>) налази међутим да резултати ове методе не задовољавају у потпуности.

*A. L. Benkert* и *E. F. Smith* (<sup>34</sup>), *H. Little* и *E. Cahen* (<sup>35</sup>) и *S. Kallmann* (<sup>36</sup>) уместо натријум-ацетата за таложење бизмута употребљавају натријум- или амонијум-формијат.

При одвајању олова од бизмута помоћу сумпорне киселине, на начин који се најчешће примењује, *F. P. Treadwell* (<sup>8</sup>) упозорава да се, при разблаживању раствора који је испараван до појаве беле паре ради удаљења азотне киселине, не додаје много воде, јер се и бизмут може сталожити као базни сулфат.

За одвајање бакра од кадмијума, у литератури су описане многе методе (<sup>27-46</sup>), али добар део ових метода није наишао на већу примену у аналитичној пракси.

Од свих описаних метода за одвајање II аналитичке групе — групе сулфобаз, најчешће је и данас примењена метода коју је описао још *R. Fresenius*. Међутим и ова метода има неких недостатака:

1) При растварању сулфида у азотној киселини може се сталожити и део олова у облику сулфата заједно са живом, услед делимичне оксидације сумпора (<sup>7, 9</sup>).

2) При одвајању олова од бизмута потребно је удаљити потпуно азотну киселину укувавањем раствора до појаве беле паре сумпорне киселине, при чему у присуству већих количина бизмута може доћи до таложења бизмутил-пиро-сулфата (<sup>47</sup>).

3) Да би се олово квантитативно сталожило, потребно је да се раствор после удаљења азотне киселине разблажи водом; при додатку веће количине воде, с оловом се таложи и бизмут услед хидролизе<sup>(8)</sup>.

Према *Treadwell* у<sup>(8)</sup>, при одвајању живе од осталих елемената растварањем у азотној киселини, степен оксидације сумпора до сумпорне киселине зависи од концентрације азотне киселине. И поред великог утицаја на ток одвајања, концентрација азотне киселине у литератури није довољно прецизирана: према *F. P. Treadwell*-у<sup>(8)</sup> и *C. R. Fresenius*-у<sup>(48)</sup> ова концентрација треба да буде  $6 \cdot N$ , према *Vogel*-у<sup>(12)</sup>  $5 \cdot N$ , *Treadwell*-у<sup>(47)</sup>  $3 \cdot N$ , и према *P. E. Wenger*-у<sup>(11)</sup> и *Fresenius-Gehring*-у<sup>(49)</sup>  $2 \cdot N$ .

\* \* \*

Из досадашњих излагања се виде недостаци класичне методе. Ми смо у нашем раду проучавали како да се ови недостаци по могућству отклоне.

У ту сврху смо прво извршили низ огледа по класичној методи при којима смо растварање сулфида вршили у азотној киселини различитих концентрација. У раствору смо увек доказивали знатне количине сумпорне киселине те се део олова таложио као сулфат и остајао са живом, где смо га лако доказивали.

Поред ових, извршили смо више анализа узимајући увек по један од 5 елемената у 500-пута мањој количини од других ( $5 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-5} g$  јона). За растварање смо употребљавали  $2 \cdot N$  азотну киселину. Као и раније, у раствору смо доказивали знатне количине сумпорне киселине, услед чега се, у случају кад су узете мале количине олова, олово доказује лакше у талогу са живом него на његовом месту.

Пошто по класичној методи део олова увек остаје у талогу, то смо ми, да не би долазило до његовог раздвајања, растварање вршили у смеси сумпорне киселине и водоник-пероксида при чему олово остаје квантитативно у облику сулфата у талогу заједно са живом, па се на том месту једино и доказује.

Наш начин рада је следећи:

Добро изапрани базни сулфиди прелију се смесом сумпорне киселине и водоник-пероксида (концентрација сумпорне киселине је  $6 \cdot N$ , а концентрација водоник-пероксида  $0,6 \cdot N^{***}$ ), загрева се и остави да кључа око 3 минута. После хлађења се цеди и талог добро испере врелим раствором који се гради на исти начин као и реагенс за растварање.

Талог садржи једињења живе и олова ( $HgS$  и  $PbSO_4$ ) и нешто сумпора, а филтрат катјоне осталих елемената ( $Bi^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  и  $Cd^{++}$ ).

\*\*\*) Добри резултати добивани су и када је концентрација сумпорне киселине била мања ( $5 \cdot N$ ), као и када је концентрација водоник-пероксида повећавана до  $2 \cdot N$ .

Из талога се олово доказује растварајући олово-сулфат у амонијум-ацетату и таложењем у облику олово-хромата помоћу калијум-дихромата.

Остатак, меркури-сулфид, раствара се у смеси концентроване хлороводоничне киселине и 3% водоник-пероксида (2:1) и жива доказује на бакарном лиму.

Првом филтрату који садржи бизмут, бакар и кадмијум, дода се амонијак у вишку, при чему се таложи  $BiOHSO_4$  који се, пошто се оцеди и раствори, идентификује редукцијом до металног бизмута помоћу алкалног станита.

У раствор прелазе бакар и кадмијум у облику амонијачних комплекса и одвајају се на уобичајен начин.

По овој методи смо одвајали и доказивали поједине катјоне на њиховом месту и у случајевима када су се налазили у знатно мањој количини од осталих катјона:

У првих пет анализа је по четири катјона узето у количини од  $5 \cdot 10^{-3}g$  јона, а у свакој анализи је наизменично пети елемент узет у 100 пута мањој количини тј.  $5 \cdot 10^{-5}g$  јона.

У следећих пет анализа смо пети елемент узимали у 500 пута мањој количини тј.  $1 \cdot 10^{-5}g$  јона.

У току свих анализа елементи узимани у мањој количини јасно су доказани на њиховом месту.

Описани начин за одвајање има ова преимућства:

1) Олово се одваја у првој фази заједно са живом, те нестају могућности за грешке које се чине при одвајању олова од бизмута.

#### Ток анализе

Реагенс за растварање: а) 30 ml воде  
 б) 10 ml концентроване сумпорне киселине  
 в) 20 ml 3% водоник-пероксида

Талог базних сулфида се испере, прелије реагенсом за растварање, кува 3–5 минута, хлади, цеди и испира реагенсом за растварање.

Талог: $HgS, PbSO_4, (S)$ Прелије се концентрованим раствором амон-ацетата, загреје и процеди		Раствор: $Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}$ Дода се амонијак у вишку и цеди	
Талог: $HgS, (S)$ Прелије се смесом конц. хлороводоничне киселине и 3% водоник-пероксида (2:1), загреје док се сав талог не раствори и жива доказује помоћу бакарног лима.	Раствор: $Pb(CH_3COO)_2$ Дода се калијум-дихромат; жут талог олово-хромата доказ је за олово.	Талог: $BiOHSO_4$ Идентификује се помоћу алкалног станита; црн талог доказ је за бизмут.	Раствор: $Cu(NH_3)_4^{++}, Cd(NH_3)_6^{++}$ Испитује се на уобичајен начин

2) У току анализе не долази до испаравања азотне и сумпорне киселине.

3) Извођење анализе је упрошћено, те захтева мање искуство и краће време.

У табlici на страни 306 дајемо ток анализе.

Хемиски институт  
Природно-математичког факултета  
у Београду

Примљено 29-1-195

## S U M M A R Y

**A new method for the qualitative separation of the basic sulfides of the second analytical group from each other**

by

T. J. Janjić and D. K. Vitorović

A method is described for the qualitative separation, from each other, of the sulfobases of the II analytical group. The procedure is as follows:

The basic sulfides are treated with a solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide ( $6 \cdot NH_2SO_4$  and  $0,6 \cdot NH_2O_2$ ) and the mixture is boiled for 3 minutes. The undissolved part consists of mercuric sulfide and lead sulfate, whereas bismuth, copper and cadmium pass into the solution.

Lead sulfate is separated from mercuric sulfide by dissolving it in ammonium acetate; lead is identified in the form of lead chromate. The remaining mercuric sulfide is dissolved in a mixture of concentrated hydrochloric acid and 3% hydrogen peroxide (2:1), and mercury detected by the formation of an amalgam on the surface of a copper foil.

From the solution which contains  $Bi^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  and  $Cd^{++}$  ions, bismuth is precipitated as basic sulfate with ammonia, and copper can be separated from cadmium as usual.

The advantage of this method consists in the fact that upon treatment of the sulfobases with the mixture sulfuric acid-hydrogen peroxide, lead remains in the precipitate with mercury, thus eliminating the possibility of errors which may result when separating it from bismuth by means of sulfuric acid, and avoiding the tiresome evaporating of nitric acid. Besides, this method of separation requires less experience and less time.

Institute of chemistry,  
Faculty of science,  
Belgrade.

Received, January 29th, 1953.

## Литература

- 1) *Dr. H. Kopp*: Geschichte der Chemie, 1843, II, стр. 64
- 2) *Dr. E. von Meyer*: Geschichte der Chemie, 1914, стр. 351
- 3) *H. Rose*: Handbuch der analytischen Chemie, 1838, стр. 646
- 4) *Dr. C. Remigius Fresenius*: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 1862, стр. 270

- 5) *C. M. Лозаниќ*: Упутство за квалитативне хемиске анализе неорганских тела, издадио по Vislicenus-y, 1879
- 6) Упутство за квалитативну хемиску анализу од *Städler-Kolbe-a*-прерадио д-р *Абељаниц*, превео д-р *М. Лeko*, 1903, стр 52.
- 7) *W. Biltz*: Ausführund qualitativen Analyseu, 1920
- 7a) *B. Ѓељован*: Квалитативна анализа, 1923, стр. 211
- 8) *Dr. F. P. Treadwell*: Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 1923, стр.. 212, 194
- 9) *М. С. Лозаниќ*: Упутство за квалитативне хемиске анализе, 1924, с.р. 41
- 10) *R. K. McAlpine* и *B. A. Soule*: Qualitative chemical analysis, 1933, стр. 265.
- 11) *P. E. Wenger*: Traité de chimie analytique qualitative minerale, 1946, стр. 408
- 12) *A. I. Vogel*: A textbook of qualitative chemical analysis, 1951, стр. 365. 541
- 13) *С. Љ. Јовановиќ*: Основи квалитативне хемиске анализе, 1951, стр. 166
- 14) *K. Polstorff* и *K. Bülow*, Ar. 229, 292, cit по С. II, 227 (1891)
- 15) *H. Bollenbach*, Z. anal. Chem. 47, 690 (1918)
- 16) *R. Gilmour*, Chem. News 111, 206; cit по С. II, 558 (1915)
- 17) *G. G. Loginescu* и *G. P. Teodorescu*, Bul. sec. sci. acad. Roumaine, 6, 159 (1920); cit. по Chem. Abstr. 15, 1667 (1921)
- 18) *C. Candea, L. I. Sauciu*, Bul. Soc. Chim. Romania, 14, 69 (1932); cit. по Chem. Abstr. 27, 1293 (1933)
- 19) *G. L. Chaborski* и *E. Petrescu*, Bul. Chim. soc. romane chim. 35, 33 (1934); cit. по Chem. Abstr. 28, 3682 (1934)
- 20) *L. Maynard, H. H. Barber* и *M. C. Sneed*, J. Chem. Education 16, 77 (1939); cit. по Chem. Abstr. 33, 2838 (1939)
- 21) *М. С. Јовановиќ* и *Б. М. Јовановиќ*, Гласник хем. друштва, 16, 167 (1951)
- 22) *R. Schiff, N. Tarugi*, Ber. 27, 3437 (1894)
- 23) *E. Selvatici*, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist., 27, 361 (1909); cit. по С. I, 1290 (1910)
- 24) *G. Vortmann*: Allgem. Gang der qualitat. chem. Analyse ohne H<sub>2</sub>S, 1908
- 25) *G. Almkvist*, Z. anorg. u. angew. Chem. 103, 221 (1918)
- 26) *E. Kroevenagel* и *E. Ebler*, Ber. 35, 3055 (1902)
- 27) *A. B. Lewin*, Z. anal. Chem. 105, 328 (1936); cit. по Chem. Abstr. 30, 6306 (1936)
- 28) *G. Vortman*, Monatshefte 7, 418 (1886)
- 29) *Busch*, Brandes Arch. XXXII, 118; cit. по С. 63 (1830)
- 30) *A. Stromeyer*, Pogg. Ann. XXVI, 553; cit. по С. 142 (1833)
- 31) *O. Steen*, Z. angew. Chem. 8, 531 (1895)
- 32) *H. Frick*, Pogg. Ann. 1834, 81, 536; cit. по A. I. Busev, Uspekhi Khim. 18, 847 (1949)
- 33) *H. Herzog*, Jour. of anal. Chem., 1, 245, cit. по С. 1241 (1887)
- 34) *A. L. Benkert, E. F. Smith*, J. Am. Chem Soc. 18, 1055 (1896); cit. по С. I, 308 (1897)
- 35) *H. Little, E. Cahen*, Analyst 35, 301; cit. по С. II, 1166 (1910)
- 36) *S. Kallmann*, Ind. Eng. Chem., An. Ed. 13, 897 (1941); cit. по Chem. Abstr. 36, 719 (1942)
- 37) *A. W. Hofmann*, Ann. d. Chem. u. Ph., 115, 286; cit. по С. 992 (1860)
- 38) *G. Vortmann*, Z. anal. Chem., 20, 416 (1881)
- 39) *P. Wenger, Dürst*, Helvet. Chim. Acta 6, 642 (1923); cit. по Chem. Abstr. 17, 3462 (1923)
- 40) *I. Sarudi*, Z. anal. Chem., 127, 161 (1944); cit. по Chem. Abstr. 40, 5355 (1946)
- Hungarica Acta Chim., 1, 41 (1948); cit. по Chem. Abstr. 44, 70 (1950)
- 41) *H. N. Warren*, ChN 63, 193; cit. по С. I, 1003 (1891)
- 42) *P. Sacardi*, Ann. chim. applicata 14, 303 (1924); cit. по Chem. Abstr. 19, 1112 (1925)

- 43) *P. G. Popov*, *Ukrainskii Khem. Zhurnal* 3, 153 (1928); cit. по Chem. Abstr 23, 354 (1929)
- 44) *P. Torti*, *Boll. chim. farm.* 78, 381 (1939); cit. по Chem. Abstr. 33, 9187 (1939)
- 45) *P. C. Gaines, R. Woodriff*, *J. Chem. Education* 26, 166 (1949); cit. по Chem. Abstr. 43, 4597 (1949)
- 46) *M. V. Davis, F. H. Heath*, *J. Chem. Education* 26, 277 (1949); cit. по Chem. Abstr. 43, 6112 (1949)
- 47) *Ф. П. Тредвел, В. Т. Голл*, Курс аналитической химии, качественный анализ, перевод с девятого английского издания, 1946, стр. 146, 203, 204
- 48) *C. R. Fresenius*, *Qualitative Analyse XVI Auflage*, 1919, стр. 563, 106
- 49) *Fresenius - Gehring*: *Einführung in die qualitative chemische Analyse*, 1948, стр. 69, 247

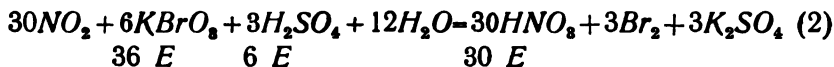
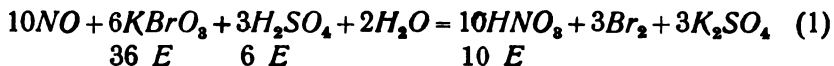


## Аналитичко одређивање азотмооксида и азотдиоксида у гасној смеси

од

С. Д. Радосављевића и М. Д. Драгојевића

За одређивање азотмооксида и азотдиоксида у гасној смеси *A. Klemenc* и *K. Muha*<sup>1)</sup> дали су методу, „општу и независну од састава гасне смеси“, апсорбујући гасове у тачно познатој количини 3% раствора  $KBrO_3$ , закисељеног са „неколико“  $ml$   $1N H_2SO_4$ . Оба гаса бивају оксидисана до азотне киселине према једначинама :



На основу ових хемиских реакција постављају се две алгебарске једначине за израчунавање резултата гасне анализе (прву дајемо у нешто измењеном облику):

$$3a + b = 5/6 \cdot x \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

$$a + b = G_N$$

где је:  $a$  – молови азотмооксида,  $b$  – молови азотдиоксида  
 $x$  – количина калијумбромата утрошеног за оксидацију гасова, изражена у  $ml$   $0,1N$  раствора.

$G_N$  = укупан азот, који *A. Klemenc* и *K. Muha* одређују или по *Schlösing*-у, или што апсорпциони раствор упаре тако да даље могу да користе нитрометар. Пошто се по *Schlösing*-овој методи налазе увек нешто мање вредности, аутори претходно врше код сваке анализе одређивање најчистијег калијумнитрата по поменутој методи, а разлику која се појави употребљавају за корекцију у самој анализи.

Као што се види, одређивање укупног азота, како су дали *A. Klemenc* и *K. Muha*, претставља приличну тешкоћу, коју смо ми, међутим, успели да избегнемо и да одређивање сведемо на једну једину титрацију, којом се одређује прираштај киселине.

Из једначина (1) и (2) види се да укупна киселост раствора порасте после завршене оксидације. Према томе



ако апсорпциони раствор не садржи као код *A. Клеменс*-а и *К. Мућа* неку неодређену количину киселине, већ ако је она тачно позната, треба само на крају извршити одређивање киселине присутне у апсорпционом раствору, а добијена разлика претставља потребан податак. У том случају друга једначина за израчунавање резултата гласи:

$$a + b = \nu \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

где је:  $\nu$  – прираштај киселине изражен у *ml* 0,1*N* раствора.

Цео поступак око одређивања и израчунавања показаћемо на једном примеру. За апсорпцију је узето :

10 *ml* 1*N*  $KBrO_3$  којима одговара 101,30 *ml*  
0,1*N*  $Na_2S_2O_8$  ( $F = 0,9874$ )

10 *ml* 0,5*N*  $H_2SO_4$  којима одговара 54,00 *ml*  
0,1*N*  $Na_2S_2O_8$  ( $F = 0,9874$ )

Гасна смеша *NO* и  $NO_2$  апсорбује се и оксидише у помешаном раствору, а издвојени бром се из апсорпционог раствора уклања провођењем јаке струје ваздуха. Ако после овога у целокупан апсорпциони раствор ставимо *KJ*, издвојени јод, у случају да раствор сада садржи више киселине него бромата (мада може да се деси и обрнуто), одговара присутном бромату. Титрисањем јода са раствором 0,1*N*  $Na_2S_2O_8$  одреди се преостали бромат, а то у примеру који наводимо износи: 38,41 *ml* 0,1*N*  $Na_2S_2O_8$ . Затим додајемо у исти раствор чврст *KIO\_3*; опет се издваја јод који сада одговара количини преостале киселине; у нашем примеру 33,96 *ml* 0,1*N*  $Na_2S_2O_8$ .

Видимо дакле да је за оксидацију гасова било потребно;

$$x = (101,30 - 38,41) \cdot F = 62,89 \cdot 0,9874 \text{ ml } 0,1N \text{ } KBrO_3$$

а овим је добијен податак за прву једначину. Да бисмо одредили прираштај киселине погледаћемо опет једначине (1) и (2). Видимо да се на 36 *E* бромата троши 6 *E* киселине, тј. на 1 *ml* 0,1*N*  $KBrO_3$  утрошеног за оксидацију *NO* или  $NO_2$  губи се и 1/6 *ml* раствора 0,1*N* киселине. Према томе, ако поред нађене киселине којој одговара:

$$38,41^*) + 33,96 = 72,37 \text{ ml } 0,1N \text{ } Na_2S_2O_8$$

узмемо у обзир и несталих:  $62,89/6 = 10,48 \text{ ml}$ , биће прираштај киселине:

$y = (72,37 + 10,48 - 54,00) \cdot F = 28,85 \cdot 0,9874 \text{ ml } 0,1N$  киселине  
и ово је податак потребан за другу једначину, тако да је:

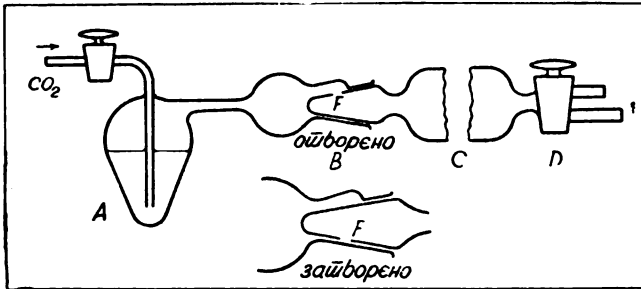
$$3a + b = 5/6 \cdot 62,89 \cdot 0,9874 \cdot 10^{-4}$$

$$a + b = 28,85 \cdot 0,9874 \cdot 10^{-4}$$

\*) И ова се вредност узима у обзир зато што се и при титрацији бромата троши киселина <sup>2)</sup>.

Множећи  $a$  и  $b$  са 22391 ( $ml/mol$ ) добија се резултат у  $ml$   $NO$  и  $NO_2$  ( $0^\circ C$ , 760  $mm$  Hg).

Апаратура коју смо употребљавали потпуно је оригинална и приказана је на слици 1. У испиралници  $A$  налази се апсорпциони раствор, до 25  $ml$  течности и кроз њега се прво



Сл. 1

проводи угљендиоксид који затим пролази даље, уклањајући при том присутан ваздух. Посуда  $C$ , запремине око 100  $ml$ , у којој смо у току рада правили жељену гасну смешу, у вези је са испиралницом  $A$  преко брушеног конусног састава  $B$ , који преко отвора  $F$  само у једном одређеном положају омогућава слободан пролаз флуида из простора испиралнице  $A$  у посуду  $C$ . Окретањем посуде  $C$  око њене уздужне осовине, може да се потпуно затвори пролаз гасу и да се  $C$  евакуише. Наизменичним провођењем угљендиоксида и стварањем вакуума у посуди  $C$ , уклони се потпуно сав ваздух, а затим се уводи азотмоксид и потребан кисеоник.

Азотмоксид смо добијали у *Lunge*-овом нитр метру, а кисеоник електролизом. Гасови су одмеравани изнад воде или засићеног раствора натријумхлорида, у калибрисаним *Hempel*-овим биретама које су имале водени омотач. За апсорпциони раствор је узимано, из бирете се фином поделом, по 10  $ml$  1N  $KBrO_3$  и 10  $ml$  1N или 0,5N  $H_2SO_4$ .

У почетку нашег рада запазили смо да киселост раствора игра изванредно велику улогу код апсорпције. Зато смо, да би о томе добили неки податак, извели следећи низ експеримената, узимајући при томе по 10  $ml$  0,1N  $H_2SO_4$ , пошто смо претпостављали да ће при тако ниској киселости више доћи до изражаја разлика у брзинама апсорпције  $NO$  и  $NO_2$ . И заиста, за релативно кратко време  $NO_2$  је бивао апсорбован 100%, а  $NO$  у врло променљивим количинама, као што показују резултати изнети у табелици 1. У овим огледима, прекидање апсорпције је вршено после одређеног времена брзим извлачењем неапсорбованих гасова помоћу врло јаког вакуума.

Таблица 1

Апсорпциони раствор: 10 ml 1N  $KBrO_3$  + 10 ml 0,1N  $H_2SO_4$ 

Оглед		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Унето	$NO_2$	7,30	8,34	19,14	28,74	32,90	35,76	35,62	36,70	36,72
	$NO$	65,73	64,31	53,81	43,31	32,43	35,53	35,50	33,81	36,37
Време		38"	63"	68"	17"	15"	46"	63"	30"	45"
Нађено	$NO_2$	7,23	8,18	19,26	28,68	32,27	35,56	35,36	36,47	36,09
	%	99	98,1	100	100	98,2	99,5	99,3	99,5	98,5
	$NO$	6,86	14,10	22,41	23,35	22,93	30,09	25,75	24,70	24,92
	%	10,4	21,9	41,6	53,9	70,6	84,7	72,5	73,1	67,8
	$NO-NO_2$	-0,37	+5,92	+3,15	-5,33	-9,34	-5,47	-9,61	-11,77	-11,17

(Запремине гасова су дате у ml на 0°C и 760 mm Hg.)

Овде нарочито желимо да подвучемо да је за исто време апсорпције од 63 сек. у огледу 2 апсорбовано свега 21,9%  $NO$ , а 72,5%  $NO$  у огледу 7; исто су тако интересантни и огледи 1 и 5.

Ове разлике у количини апсорбованог азотмооксида биле су изванредно убедљиве и могло се претпоставити да на ове утиче или пораст киселости раствора услед повећане количине присутног азотдиоксида, или да можда утиче и азотна киселина које је сада било знатно више. Због тога смо са чистим азотмооксидом извели три огледа чије резултате дајемо упоредо у табlici 2, а из којих се јасно види да на брзину апсорпције азотмооксида веома повољно утиче азотна киселина.

Таблица 2

Апсорпциони раствор: 10 ml 1N  $KBrO_3$  + киселина  
Време апсорпције 2 мин.

Киселина	10 ml 0,1N $H_2SO_4$	10 ml 0,1N $H_2SO_4$ + 1g $KNO_3$	10 ml 0,1N $HNO_3$
Унето $NO$	35,95 ml	36,19 ml	35,75 ml
Нађено $NO$	13,83 ml	20,30 ml	35,65 ml
Апсорбовано	38,5%	56,1%	100%

Чини нам се да бисмо овде могли да изнесемо још једно запажање у вези са резултатима приказаним у табlici 1. То је, да се гасна смеша  $NO-NO_2$  не апсорбује у калијум-

бромату као  $N_2O_3$ . Када би у овом случају смеша  $NO-NO_2$  реаговала као азотасте киселине не би могло да се догоди као што је било у огледима од 4 до 9, да количина апсорбованог азотмоноксида буде за 5 до 11 *ml* мања од количине апсорбованог азотдиоксида; она би морала бити само већа или изузетно иста.

Пре него што пређемо на излагање резултата анализа гасних смеша поменућемо још и то, да смо у случајевима где смо радили само са азотмоноксидом до резултата долазили на два различита начина: и преко бромата и преко киселине, користећи једначине (3) и (4) за  $b=0$ . Како се добијене вредности врло добро слажу, а употреба бромата је призната метода која се и у школским уџбеницима среће<sup>3)</sup>, ово би био и непосредан експерименталан доказ да је титрација киселине, као што ми предлажемо, ради одређивања укупног азота, аналитички исправна.

Гасне смеше које смо анализирали припремали смо у нај-различитијим односима и добијени резултати су изнети у табlici 3, а аналитички подаци на основу којих је вршено израчунавање резултата дати су у табlici 4.

Из табlice 3 се види да су процентуалне грешке код граничних односа азотмоноксида и азотдиоксида прилично

Таблица 3

	Унето <i>NO</i>	Нађено <i>NO</i>	$\Delta$ %	Унето <i>NO</i> <sub>2</sub>	Нађено <i>NO</i> <sub>2</sub>	$\Delta$ %	Унето <i>NO+NO</i> <sub>2</sub>	Нађено <i>NO+NO</i> <sub>2</sub>	$\Delta$ %
1	56,79	56,54	-0,44	6,92	7,21	+4,19	63,71	63,75	+0,06
2	51,17	50,72	-0,88	13,22	13,73	+3,85	64,39	64,45	+0,09
3	50,71	50,40	-0,61	12,54	12,83	+2,31	63,25	63,23	-0,03
4	43,18	43,22	+0,09	19,14	19,06	-0,42	62,32	62,28	-0,06
5	45,43	45,18	-0,53	18,46	18,38	-0,45	63,89	63,56	-0,52
6	44,24	44,33	+0,20	22,26	22,21	-0,22	66,50	66,54	+0,06
7	40,06	40,06	0	26,38	26,11	-1,02	66,44	66,17	-0,41
8	40,98	41,47	+1,20	30,56	30,25	-1,01	71,54	71,72	+0,25
9	40,83	41,11	+0,68	30,28	29,91	-1,23	71,11	71,02	-0,13
10	30,76	31,03	+0,88	34,58	33,85	-2,11	65,34	64,88	-0,70
11	35,37	35,42	+0,14	35,44	35,13	-0,89	70,81	70,55	-0,37
12	36,43	36,09	-0,94	36,72	37,08	+0,98	73,15	73,17	+0,02
13	25,58	26,04	+1,80	38,30	37,75	-1,44	63,88	63,79	-0,14
14	25,67	26,34	+1,44	37,84	37,10	-1,95	63,51	63,14	-0,58
15	31,45	32,04	+1,87	41,06	40,28	-1,90	72,51	72,32	-0,26
16	18,34	18,41	+0,38	43,12	43,53	+0,95	61,46	61,94	+0,78
17	15,31	15,54	+1,50	41,38	41,13	-0,61	56,69	56,67	-0,04
18	19,19	19,50	+1,62	40,80	40,86	+0,15	59,99	60,36	+0,62
19	19,48	19,46	-0,10	41,84	41,74	-0,24	61,32	61,20	-0,19
20	21,38	21,34	+0,19	45,86	45,48	-0,83	67,24	66,82	-0,63
21	12,83	13,25	+3,27	51,54	50,96	-1,12	64,37	64,21	-0,25
22	8,56	8,89	+3,85	55,68	55,15	-0,95	64,24	64,04	-0,31

(Запремине гасова су дате у *ml* на  $0^{\circ}C$  и 760 *mm Hg*.)

Таблица 4

Оглед	унето		$p$ mm Hg	$t^{\circ}C$ гас	$t^{\circ}C$ око- лина	редукованих		утрошено $ml$ $0,1N Na_2S_2O_3$	
	$NO$ $ml$	$O_2$ $ml$				$NO$ $ml$	$NO_2$ $ml$	на бромат	на киселину
1	70,30	3,82	750,3	17,5	18,0	56,79	6,92	5,32	61,51
2	70,30	7,22	760,2	18,1	18,6	51,17	13,22	11,26	56,88
3	70,40	6,98	740,5	16,5	17,5	50,71	12,54	12,28	55,48
4	70,15	10,77	740,5	18,8	18,8	43,18	19,14	20,59	48,13
5	71,07	10,27	737,2	15,5	15,7	45,43	18,46	17,75	51,07
6	73,60	12,32	751,0	20,2	—	44,24	22,26	16,66	90,34
7	72,45	14,38	757,8	17,2	17,5	40,06	26,38	21,90	48 80
8	79,00	16,87	753,4	20,4	—	40,98	30,56	16,95	92,38
9	77,50	16,50	760,0	19,5	—	40,83	30,28	17,70	91,45
10	70,50	18,65	759,3	15,4	16,0	30,76	34,58	32,40	39,46
11	79,00	19,77	740,5	18,8	—	35,37	35,44	23,98	86,02
12	79,60	19,98	759,5	19,0	—	36,43	36,72	21,88	88,92
13	70,20	21,04	757,3	18,6	19,0	25,58	38,30	38,41	33,96
14	70,25	20,93	744,2	16,8	16,7	25,67	37,84	38,75	33,38
15	79,70	22,57	758,5	20,9	—	31,45	41,06	26,62	84,60
16	66,80	23,43	760,7	19,1	—	18,34	43,12	46,60	63,35
17	62,80	22,92	750,3	20,2	—	15,31	41,38	52,45	56,15
18	65,95	22,43	754,5	19,8	—	19,19	40,80	46,28	62,92
19	67,45	23,01	753,2	19,5	—	19,48	41,84	45,90	63,61
20	74,00	25,23	746,1	15,8	16,2	21,38	45,86	41,88	32,43
21	70,40	28,18	750,4	15,7	16,0	12,83	51,54	52,06	23,02
22	70,48	30,54	747,3	15,5	16,0	8,56	55,68	56,90	18,63

У огледима : 6. 8. 9, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19 присасак је мерен анероидом, гас је одмераван изнад зас. раствора  $NaCl$ , а апсорпциони раствор је садржавао :

10 ml  $1N KBrO_3$  за које се троши 99,00 ml }  $0,1N Na_2S_2O_3$   
 10 ml  $1N H_2SO_4$  за које се троши 91,30 ml }  $F=1,010$

У осталим пробама притисак је мерен барометром са живом, гас је одмераван изнад воде, а апсорпциони раствор је садржавао :

10 ml  $1N KBrO_3$  за које се троши 101,30 ml }  $0,1N Na_2S_2O_3$   
 10 ml  $0,5N H_2SO_4$  за које се троши 54,00 ml }  $F=0,9874$

високе. То је зато што се процентуална грешка мења са апсолутном вредношћу материје која се одређује по кривој линији из фамилије хипербола облика  $XY = const$ . Поред тога, овде се ради о индиректној анализи, а ту грешке учињене у аналитичком раду не учествују подједнако у појединачним резултатима. Што се тиче грешке која се јавља код збира гасова, опажа се да је она знатно мања и да су резултати потпуно задовољавајући.

Ако за гасну анализу стоји на располагању одређена количина гаса која се у затвореној апсорпционој посуди једновремено може довести у додир са целокупним апсорпционим раствором, може се радити и са знатно мањом киселошћу од оне коју смо ми употребљавали. У том случају, мућкањем апсорпционе посуде, могућно је створити најинтимнији до-

дир гаса и течности, а време апсорпције може да буде произвољно дуго (на пр. 15 мин.). Морамо само да скренемо пажњу да би тада требало одвојено одређивати бромат, а одвојено киселину, због исувише мале киселости<sup>2</sup>).

Ако се међутим из било каквих разлога апсорпција  $NO-NO_2$  мора вршити провођењем гаса кроз раствор (цев са куглама), може се употребити однос бромата према  $1N$  киселини 1:1, под условом: да је у цеви са куглама испуњено раствором бар 10 кугли, да садржај азотмооксида у гасу није преко 5%, а да проток гаса није већи од 0,6 lit/h.

#### И в в о д

1) Метода *A. Klemenc*-а и *K. Muha*<sup>1</sup>), модификована је тако да се за апсорпциони раствор, поред познате количине бромата, узме и позната количина киселине, тако да разлика у киселини пре и после апсорпције служи као податак за „укупан азот“; тиме се избегава и *Schlösing*-ова метода и *Lunge*-ов нитрометар, а рад је много бржи, простији и тачнији, јер се код титрације киселине увек мање греша, него ако се азот одређује по напред поменутих методама.

2) Код анализе чистог азотмооксида, поређењем резултата добијених преко бромата (једначина 3) и преко киселине (једначина 4), постоји врло добро слагање, а то би била потврда да је титрација киселине исправно постављена.

3) Азотмооксид се знатно брже апсорбује у присуству азотне, него у присуству сумпорне киселине.

4) Апсорпциона посуда коју смо употребљавали (слика 1) показала се као врло погодна и спретна.

5) Запажено је да се смеша  $NO-NO_2$  у киселом раствору бромата не апсорбује као анхидрид азотасте киселине, пошто је прекидањем апсорпције утврђено да је у већини случајева апсорбовано знатно више азотдиоксида него азотмооксида.

6) Ако се апсорпција врши у затвореној посуди где време трајања апсорпције може да буде произвољно дуго, чак и раствор  $0,05N$ , у односу на киселину, омогућава успешан рад. Код динамичке апсорпције, у цеви са куглама, не би требало ићи испод киселости раствора  $0,5N$  и то под условима који су дати у овом раду.

Технолошки факултет ТВШ, Београд  
Хемиско-технички завод

Примљено 25-II-1953.

#### S U M M A R Y

### Analytical Determination of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide in a Gas Mixture

by

S. D. Radosavljević and M. D. Dragojević

The Method of *A. Klemenc* and *K. Muha* (1) has been modified in such a manner that as absorbent a solution is taken which contains, in addition to a known quantity of bro-

mate, a known quantity of an acid. In this way the difference in the quantities of acid before and after the absorption serves as a measure for the „total nitrogen“. By this modification both, the *Schlösing* Method and the *Lunge* Nitrometer Method can be avoided. The analysis is quicker performed, simpler and more accurate; for, in general, on titrating an acid less error can occur than in determining the nitrogen by the methods mentioned above.

It was observed during the investigations that the nitric oxide is more readily absorbed in presence of nitric acid than in presence of sulfuric acid and that in an acid solution of bromat the mixture nitric oxide-nitrogen dioxide is not absorbed in the form of the anhydride of nitrous acid.

Faculty of Technology,  
Technical University, Belgrade,  
Chemical Technical Institute

Received, February 25th, 1953.

#### Литература

- 1) *A. Klemenc* и *K. Muha* (*Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie*) 2, 3; 134 [1924] 208)
- 2) *Kolthoff-Menzel*; *Die Massanalyse II*, друго издање, Берлин 1931, страна 404-405
- 3) *F. Bayer*; *Gasanalyse*, друго издање 1941 год. страна 185

## Прилог упознавању кретања германијума при пиromеталуршкој преради цинковог концентрата

од

Гирила Јелачића

Анализирајући цинкове концентрате из Трепче, Межица, Злетова и Копаоника на честе пратиоце сфалерита (*Cd*, *Ga*, *In*, *Tl* и *Ge*) нашли смо да концентрат Межице, једини од ових концентрата, садржи извесне количине германијума. За Межичке концентрате из различитих година нашли смо ове вредности:

Узорак из 1946 г. садржи 0,007% *Ge*; из 1948 г. садржи 0,006% *Ge*;  
" " 1950 г. " " 0,007% *Ge*; " 1951 " " 0,008 " "  
0,0068% одн. 0,0071% *Ge*.

Бројеви показују да је проценат германијума у току овог временског периода остао приближно константан, те би се могло очекивати да ће и даље остати без знатних промена. Како је германијум услед његове примене у телекомуникацији постао веома тражени метал, релативно високе цене, било је интересантно испитати да ли је могуће у току прераде цинковог концентрата концентрисати германијум. На ово питање за сада још не можемо дати позитиван одговор, али ћемо овде изнети резултате наших досадашњих испитивања.

Ми смо са различитих хоризоната рудника одабрали примерке руде, које смо затим флотирали; у концентрату и у јаловини одређивали смо кадмијум и германијум, те смо тако могли поставити однос у коме се ови метали јављају. Сем тога анализирали смо и примерке каламина и хидроцинкита, као и примерке вулфенита и шкриљца. Од ових минерала само је један примерак каламина садржавао поред 42% *Zn* још и 0,004% *Ge*, док у осталим примерцима оксидних руда германијум није био нађен. Сфалерити су, напротив, у свим случајевима садржавали веће или мање количине германијума. Анализирали смо 14 примерака сулфидне руде. У таблци дајемо само пет анализа.



Узорак	Теж.	% Zn	Рел. % Zn	% Cd	Рел. % Cd	% Ge	Рел. % Ge	Zn: Cd	Zn: Ge
1) Улаз	300 g	36,4	100%	0,18	100%	0,0134	100%	200	2700
Конц. 1.	175	53,0	86,4	0,28	91	0,0180	80	190	2950
Конц. 2.	25	40,0	9,2	0,20	9	0,0156	10	200	2600
Јалов.	100	4,3	4,0	0,02	2	0,0006	1	215	7000
2) Улаз	300	34,0	100%	0,16	100%	0,0005		212	70000
Конц. 1.	120	53,1	63,0	0,25	62,5	0,0007		215	100000
Конц. 2.	60	44,0	26,1	0,18	24	0,0005		245	60000
Јалов.	120	8,2	9,7	0,04	10	—		205	>100000
3) Улаз	300	9,0	100%	0,07	100%	0,018	100%	130	500
Конц. Pb	30	6,1	6,6	0,10	14	0,012	8	60	500
Конц. Zn	80	33,4	97	0,18	70	0,050	75	185	650
Јалов.	190	2,2	2						
4) Улаз	300	38,0	100%	0,22	100%	0,012	100%	170	3150
Конц. 1.	190	52,4	87,4			0,17	90		3100
Конц. 2.	30	23,8	6,3			0,002	5		3400
Јалов.	80	4,0	3,0			0,0001	<1		40000
5) Улаз	300	27,5	100%	0,16	100%	0,0034	1,0%	170	8000
Конц. Pb	35	14,8	6,3	0,10	7	0,0012	4	150	12000
Конц. Zn	160	48,8	88,1	0,25	83	0,0070	100%	190	700
Конц. Fe	20	12,2	2,7	0,08	4	0,0010	2	150	12000
Јалов.	80	3,3	2,9	0,01	2	0,0001	<1	330	30000

Из ових неколико бројева видимо да однос цинка према кадмијуму мало варира. У каламину и хидроцинкиту тај однос износи такође око 200. Напротив однос цинка према германијуму креће се у широким границама, између 500 и 100000, што значи да је концентрација германијума веома колебљива, са просечном вредношћу добивеном из анализе фабричког концентрата од 0,007%. Кадмијум и германијум флотирају нешто боље од цинка, тако да прелазе у концентрат цинка са већим искоришћавањем, те је у јаловини однос Zn: Cd и Zn: Ge јако повећан, нарочито у случају германијума. Услед ниског процента германијума аналитичке су грешке велике, отуд у рубрици рел. проценат знатна отступања од вредности 100.

Добијање германијума у већим количинама постало је актуално тек последњих година, те стога о томе има мало података. Раније методе, више лабораториског карактера, примењиване су углавном на ретке, али својим садржајем у германијуму богате минерале. Винклер је добио германијум топљењем аргиродита са  $KNO_3$  и  $K_2CO_3$ . Из германита германијум је добивен деловањем  $HNO_3$  и дестилацијом у струји хлора<sup>1</sup>), директним хлоровањем и сувом дестилацијом насталих хлорида<sup>2</sup>), дестилацијом моносулфида германијума у струји амонијака на 800<sup>3</sup>).

Исто тако прерађени су и поједини производи добивени при преради цинкове руде у Висконзину дестилацијом  $GeCl_4$  у струји  $HCl$  и  $Cl_2$ , таложењем са  $H_2S$  и то оксид цинка добивен из рајмовке који је садржавао 0,25%  $Ge^4$ ), па и сама рајмовка која је садржавала до 0,5%  $Ge^6$ ), као и муљ добивен пречишћавањем раствора сулфата цинка припремљеног за електролизу цинка<sup>6</sup>). Из овог последњег материјала САД могле би годишње да производе 0,5 до 1 тонс германијума.

Из полетине која се ствара при сагоревању генераторског гаса добивеног из неких угљева Енглеске који садржи до 0,003%  $Ge$ , а у којој је германијум концентрисан и до 1,2% може се топљењем и редукцијом добити метални регулус, кога треба затим хлорисати, тако да се одвајање германијума врши опет дестилацијом  $GeCl_4$ . Најзад, сада се у САД  $Ge$  добија из полетине од агломерације цинковог концентрата помоћу хлорираних агломерације<sup>7</sup>). Као што се види у свим тим случајевима полазило се од материјала који је садржавао далеко већи проценат германијума него што је то случај са цинковим концентратима из Межица.

Стога смо пришли посматрању кретања германијума у току прераде цинкових концентрата у нади да ћемо наићи на неки производ у коме би се германијум слично кадмијуму или индијуму концентрисао у знатнијој мери. Ова смо посматрања вршили како на нормалној шаржи тј. састављеној од концентрата Трепче и Межице у размери 4:1, тако и при преради чистог межичког концентрата, да бисмо најзад покушали да утичемо и на кретање германијума. Резултате ових огледа дајемо у следећом прегледу:

Претходно пржење межичког концентрата врши се засебно. При томе температура не прелази 800°, а сумпор се са 30% снижава на 10%. Германијум остаје квантитативно у прженицу, у коме смо налазили вредности које су се кретале од 0,008 до 0,10%  $Ge$ .

Агломерирање се нормално врши мешајући трепчански претпрженац са претпрженим или сировим межичким концентратом уз додаток готовог агломерата. Код оваквог поступка нису примећени никакви губици у германијуму. У агломерату је неђено 0,002%  $Ge$ , што одговара проценту межичког концентрата у мешанцу. У полетини која се нагомилала у току од једне године у каналу агломерационог уређаја, а у којој је знатно повећан проценат испарљивих састојака (олова око 10,5%, кадмијума 9,9 1,45% тј. око 5 до 10 пута већа концентрација него у полазној сировини) германијума је нађено само 0,002% чиме је потврђено, да германијум нормално доспева без губитака у дестилационе пећи.

Анализирали смо поједине производе дестилације и добили ове вредности при нормалној преради концентрата у Цељу:

у шаржи за дестилацију	0,002% $Ge$
у металном цинку	нема
у цинковом праху	нема
у рајмовки	0,0024% $Ge$

Види се да скоро сав германијум остаје после дастилације у реторти, односно у рајмовки. Ова последња, која претставља смешу кокса, силиката, сулфида, елементарног гвожђа и преосталог цинка, олова и других метала, по тежини је приближно једнака  $\frac{2}{3}$  од тежине шарже. Извршили смо затим ручну магнетну сепарацију тог материјала и добили  $48\%$  кокса и  $52\%$  магнетне фракције. Самлевена и просејана магнетна фракција дала је око  $10\%$  металних зрна. Сав овај материјал посебно је анализиран и нађено је: да кокс садржи  $0,0002\%$  *Ge*, просејана магнетна фракција  $0,005\%$ , а метална зрна  $0,007\%$  *Ge*. Састав просејане магнетне фракције био је:  $54\%$  *Fe*,  $3,42\%$  *S*,  $16,5\%$  *Zn*,  $2,30\%$  *Pb*,  $1,28\%$  *Cu*,  $1,81\%$  *Mn*,  $6,04\%$  *CaO*,  $11,03\%$  *SiO<sub>2</sub>*,  $0,009\%$  *Ag*,  $0,00004\%$  *Au*. Метална зрна садржавала су  $84,8\%$  *Fe* и  $13,10\%$  *S*. Специфична им је тежина износила 5,71. Одавде се јасно види сидерофилни карактер германијума. Познато је да је германијум редован састојак сидеричних метеорита и да се налази у концентрацији од око  $0,05\%$  тј. 70 пута је концентрација већа него у магматским стенама<sup>8</sup>).

Прерада рајмовке у циљу добивања заосталог цинка и олова врши се обично у ротационој пећи. У Цељу се та прерада за сада не врши, те смо морали прећи на лабораториске огледе са малим количинама. Најпре смо рајмовку загревали у лончићу у електричној пећи на  $1200^\circ$ . Оксид цинка нахватао се делимично на зидовима лончића. У њему ја нађено  $0,0005\%$  *Ge*, док је у остатку нађено  $0,003\%$  *Ge*. Одавде закључујемо да би при преради цељске рајмовке *Ge* остао у пећи заједно с гвожђем, те би још увек његова концентрација била сасвим незнатна. Једино ако би се остатак прерађивао на метално гвожђе, германијум би прешао у метал. Код металуршке прераде бакарне руде из Мансфелда германијум се концентрише у сировом гвожђу, у коме се налази  $0,005\%$  док се у руди није могао констатовати. Најзад, при преради сировог гвожђа у челик, с обзиром на знатно већу топлоту оксидације германијума ( $230 \text{ kcal}$  према  $133,5 \text{ kcal}^9$ ) вероватно би се германијум нашао у шљаци мартенске пећи, у којој би већ био прилично концентрован.

Пошто трепчански концентрат разблажује концентрацију германијума у межичком концентрату, ми смо у индустријским размерама извршили прераду чистог межичког концентрата. Агломерирање је поновљено више пута, јер се чист межички концентрат тешко агломерише. Осим тога агломерирање је вршено с угљеном, који побољшава квалитет агломерата (додали смо  $6\%$  угљена). Састав добијених агломерата био је:

	агломерат без угља	агломерат с угљем	агломерат без угља	агломерат с угљем
<i>Fe</i>	5,43%	5,65%	<i>Sb</i> 0,00%	0,06%
<i>S</i> (сулфидни)	0,51%	0,13%	<i>Pb</i> 4,46%	3,87%
<i>S</i> (укупни)	1,50%	?	<i>Cd</i> 0,19%	0,00%
<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,84%	1,58%	<i>Ge</i> 0,007%	0,007%
<i>Cu</i>	0,08%	0,09%		

Види се да је додавање угљена при агломерирању омогућило потпуну волатилизацију кадмијума, повећано испаравање олова и задржавање антимона. Додавање угљена није имало никаквог утицаја на концентрацију германијума. Имајући на уму да су моноксид и моносулфид германијума лако испарљиви на температури изнад  $800^{\circ}$ , ми смо покушали у низу огледа (преко 30) да додавањем угљена створимо услове за образовање баш тих једињења двовалентног германијума. У томе, међутим, нисмо успели — германијум је практично квантитативно у свим случајевима (количина угља варирала је од 0 до  $12\%$  од тежине шарже) остао у агломерату, а у ухваћеној полетини која је садржавала махом до  $10\%$  кадмијума и преко  $50\%$  олова није нађен германијум.

Детсилацијом  $9200\text{ kg}$  межичког агломерата са  $0,007\%$  *Ge* ( $650\text{ g}$ ) добивено је  $4000\text{ kg}$  металног цинка, у коме нисмо могли доказати германијум и  $5,5$  тона рајмовке. Метални цинк дат је на дестилацију ради добијања финог цинка, а остатак — мешанац олова и цинка — ликвидан је и анализом је нађено:

у слоју цинка ( $100\text{ kg}$ )  $0,005\%$  *Ge* ( $5\text{ g}$ )  
у слоју олова ( $100\text{ kg}$ )  $0,0006\%$  „ ( $0,6\text{ g}$ )

што значи да је једва  $1\%$  *Ge* предестилисало у метални цинк, док је сав германијум остао у рајмовки.

Рајмовка је раздвојена у три фракције:

	кокс	немагнетна фракција	магнетна фракција
Тежина	$1500\text{ kg}$	$1800\text{ kg}$	$2200\text{ kg}$
<i>Ge</i>	траг.	$0,0025\%$	$0,025\%$
<i>Ge</i>		$45\text{ g}$	$550\text{ g}$

Видимо да се  $90\%$  од количине германијума која је унета налази у магнетној фракцији рајмовке, али још увек у врло ниској концентрацији ( $0,025\%$ ).

Растварање рајмовке у води, у  $8\%$ -ном раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , у  $5\%$ -ном  $\text{NaOH}$  и у  $12\%$ -ној  $\text{H}_2\text{CO}_4$  за времс од 36 часова уз повремено мешање и загревањем у току од 8 часова није дало позитивне резултате. Германијум је само у траговима прешао у раствор, ма да је на пример у случају расварања у сумпорној киселини половина од присутног гвожђа (којег у магнетној фракцији има  $29\%$ ) прешла у раствор.

Стара рајмовка нагомилана поред цинкарне, која претставља остатак после дестилације из доба када су се у Цељу прерађивали концентрати из Межица и Рабела (који је богатији у германијуму од Межица) садржи од  $0,010$  до  $0,015\%$  *Ge*. Растварањем овог материјала у  $4,5\text{ n}$  сумпорној и соној киселини германијум већим делом остаје у талогу и само делимично прелази у раствор. Ова рајмовка садржи око  $10$  до  $12\%$  цинка и нешто олова, те је у плану да се преради у ротационој пећи. С обзиром да је номинална вредност германијума у овом материјалу знатно већа од вредности цинка што га он

садржи, свакако ће бити интересантно омогућити добијање германијума из старе рајмовке.

При овим испитивањима германијум смо одређивали колориметриском методом<sup>10</sup>). На 1000<sup>o</sup> пржен узорак растваран је у соној киселини и затим је извршена дестилација. Дестилат је хватан у  $CCl_4$ . Дужом екстракцијом с водом  $GeCl_4$  се хидролизује и прелази у раствор. Раствор се испари до сува. Дода се неколико капи пуферног раствора ( $pH$  3,2) и оксидовани 0,3%-ни раствор хематоксилина. Добивени обојен раствор смо колориметрисали са Klett-Sommerson-овим колориметром.

Цинкарна Цеље и  
Институт металургије НРС  
Београд

Примљено 25-IV-1953

## S O M M A I R E

### Le germanium dans les produits de l'usine à Celje

par  
Cyrille Jelačić

Le concentré de zinc de Mežice (Slovenie) contient environ 0,007% de germanium. Au cours du traitement dans l'usine de Celje (agglomération et distillation dans les fours à retortes horizontales) de ce concentré mélangé au concentré de Trepča dans la proportion de 4 à 1 (20% du matériel de Mežice), ainsi que dans le cas du traitement du concentré de Mežice seul, le germanium reste presque entiers dans l'aggloméré d'abord, puis dans les résidus de distillation. Ces résidus à la séparation magnétique donnent en quantité égale une fraction de coke qui ne contient pratiquement pas de germanium et une fraction magnétique qui en contient, dans le cas du traitement du concentré de Mežice seul, près de 0,025%. Le traitement pyrométallurgique de ces résidus n'étant pas encore mis au point à Celje nous n'avons pas pu faire des recherches plus poussées dans ce domaine. Quant aux essais opérés en vue de faire passer le germanium en solution au moyens de liqueurs fortement acides ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) ou alcalines ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) ils n'ont pas donné des résultats permettant d'envisager la récupération du germanium par ce moyen.

L'Usine de Zinc, Celje (Slovenije)  
et l'Institut de Métallurgie de Serbie  
Belgrade

Reçu, le 25 Avril 1953

### Литература

- 1) Z. anorg. Chem. 152, 101 (1926)
- 2) Ind. Eng. Chem. 23, 205 (1931)
- 3) J. Amer. Chem. Soc. 57, 1828 (1935)
- 4) Z. anorg. Chem. 120, 1 (1922)
- 5) Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 225 (1933)
- 6) J. Appl. Chem. Soc. 541 (1951)
- 7) J. Metals 4, 1182-7 (1952) A. T. Thompson a. J. R. Musgrave.
- 8) Geochemistry by K. Rankama and Th. Sahama, 1950, стр. 87
- 9) Taschenbuch f. Phys. u. Chem. von d' Ans, Berlin 1943, стр. 342
- 10) Analytical Chemistry (1951), 1026

## Поступак за приправљање извора полонијума сублимацијом у вакууму

од

Војислава Јездича

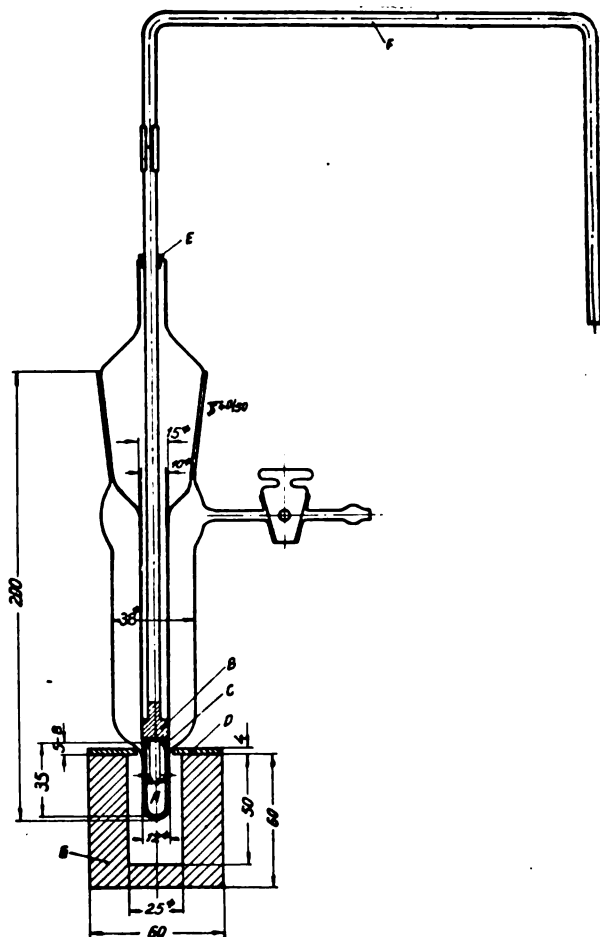
Код извесних испитивања потребно је радити са врло јаким изворима полонијума велике специфичне активности. Пошто се такви извори не могу приправити електрохемијским методама, они се обично приправљају тако да се полонијум најпре депонује на неки метал (*Pt, Ni, Cu*) и затим дестилише у провидној кварцној цеви. За време дестилације кроз цев полагамо струји неки гас ( $H_2, N_2, CO_2, Ar$ ) и носи полонијум који се кондензује на добро охлађену металну подлогу (*Pt, Pd*) на другом крају цеви<sup>1,2</sup>).

Испитивања испаравања полонијума у вакууму са разних металних површина показала су да се већина полонијума испари са подлоге већ код релативно ниске температуре. За разне метале та се температура креће између  $350^\circ$  и  $550^\circ C$ .<sup>3,4</sup>) Висина температуре зависи још и од начина приправљања полонијума, као и од саме старости препарата. Најлакше се испарава полонијум са никла. Према *Baunét-Mauru-y*<sup>4</sup>), 90% полонијума депонованог на никал електрохемијским путем испари се загревањем пет минута на температури од  $350^\circ C$  у вакууму.

Искоришћујући горње резултате испитао сам услове за приправљање извора полонијума сублимацијом у вакууму. Пошто је већ ранијим испитивањем утврђено да су се за рад као најподеснији показали извори полонијума на платини или паладијуму, испитивања су вршена само са платином, а како се полонијум најлакше испарава са никла, то је за експерименте употребљен полонијум депонован на *Ni*-фолију спонтаном електролизом.

*Аварашура* — Испитивањем је утврђено да је за сублимацију полонијума у вакууму потребна највиша температура од  $500^\circ C$ , па је за израду апаратуре употребљено „Ругех“-стакло (сл. 1). Ампула *A*, у којој се врши сублимација, направљена је тако, да је њена површина око отвора на коју належе платинска плочица *C* фино избрушена, како би плочица била што боље приљубљена уз њу и тако онемогућила пролажење полонијума приликом сублимације у остали део

апаратуре. Отвор на ампули може бити од 2–6 *mm* у пречнику. Према томе, ако се располаже са више ампула чији су отвори разних димензија, онда се у истој апаратури могу приправљати извори разних величина. Бакарним клипом *B*, на чијем се доњем крају налази платинска плочица *C* за



Слика 1.

таложeње полонијума, омогућено је потпуно приљубљивање исте на отвор ампуле. Он је у апаратуру учвршћен помоћу гуменог чепа *E*, тако да се лако може подешавати његов положај у односу на ампулу. Истовремено бакарни клип служи као хладњак, јер се на њега затим наставља бакарна жица *F* чији је слободни крај уроњен у течан ваздух. Електрична пeћ *G*, помоћу које се врши загревање апаратуре, подешена је тако да се помоћу ње постиже температура од око 500°С. Мерење температуре вршено је помоћу живиног

термометра од  $620^{\circ}\text{C}$  стављеног у епрувету од „Ругех“-стакла. Да би се задржала одређена температура пећи за време сублимације и смањило загревање горњег дела апаратуре, на пећ је стављена азбестна плоча  $D$  са отвором пречника око  $20\text{ mm}$ , кроз који се урони доњи део апаратуре у пећ.

*Експериментални поступак* — Никлене фолије на које је полонијум депонован спонтаном електролизом ставе се у ампулу\*) и иста пажљиво унесе у доњи део апаратуре, а на отвор ампуле се помоћу бакарног клипа притисне платинска плочица на коју се жели наталожити полонијум. Затим се гумени чеп облепи вакуум-пластом, апаратура евакуира до постигнућа високог вакуума и на бакарни клип стави наставак за хлађење чији се други крај урони у течни ваздух. Пошто се постигне добро хлађење, апаратура се полако урони у електричну пећ загрејану на  $500^{\circ}\text{C}$  тако да платинска плочица буде  $5-8\text{ mm}$  изнад пећи. Загревање траје  $15-20$  минута, што зависи од величине отвора ампуле. Извор се изводи из апаратуре тек пошто се иста потпуно охлади под вакуумом.

Полонијум који се приликом сублимације не кондензује на платинску плочицу, задржава се углавном у горњем делу ампуле; врло мала количина полонијума пролази између ампуле и платинске плочице у остали део апаратуре.

*Квалитет извора* — Полонијум наталожен на платинску подлогу по горњем поступку је равномерно распоређен по целој површини. Уколико се ради са мањим количинама полонијума добијају се потпуно чисти извори, док јачи извори имају врло слабо смеђе-црно засенчење.

Горе описаном методом добијени су извори полонијума велике специфичне активности (до  $10\text{ mc/mm}^2$ ). Приликом сублимације  $98-99\%$  полонијума се упари са никла. Искористићење на полонијуму по овој методи иде и до  $95\%$ , док се код раније поменутих метода искористићења крећу између  $60$  и  $90\%$ . Пошто је ампула прилично широка, то је могуће добити врло јаке изворе полонијума само једном операцијом, што до сада није увек било могуће. Исто тако, као што је већ раније напоменуто, омогућено је приправљање извора разних димензија употребом једне исте апаратуре.

Нарочиту захвалност дугујем г. професору *Павлу Савићу*, уз чију је свесрдну помоћ овај рад и остварен.

Институт за испитивање структуре  
материје, Београд (Винча)  
Физичко-хемијски лабораторијум

Примљено 18 априла 1953

\*) Уколико се ради са ампулама мањег отвора употребљава се за депоновање полонијума никлена жица.



## S U M M A R Y

**The Source of Polonium Obtained  
by Vacuum Sublimation**

by

Vojislav Jezdić

Nickel foils very easily give off the polonium deposited on it by spontaneous electrolysis. This property has been used to transfer the polonium from nickel to platinum in an especially constructed apparatus. In this way the source of a large specific activity ( $10 \text{ mc/mm}^2$ ) has been obtained; evaporation of 98–99 per cent occurs. The yield amounts to 95 per cent, while previous methods have given only 60–90 per cent of polonium preparation.

Institute for Research of the Structure  
of Matter at Vincha near Belgrade.

Received, April 13th, 1953.

## Литература

- 1) *Rona, E. и E. A. Schmidt*, Wien. Ber., 137, 104 (1928).
- 2) *Curie, I. и F. Joliot*, J. Chim. Phys., 28, 202 (1931)
- 3) *Rona, E.*, Wien. Ber., 141, 533 (1929)
- 4) *Baunét-Maury, P.*, An. Physique 11, 253 (1929)

## Библиографија

### Godišnjak Balneološkog instituta N. R. Hrvatske Svezak I. 1952. Zagreb 8° s. 162

Библиографија југословенске и посебнице хрватске хемиске књижевности добила је недавном појавом прве свеске *Годишњака* хрватског балнеолошко-климатолошког института за 1952 г. прилог, који са свога односа према хемиској науци и књижевности у нас заслужује да овде буде и нарочито забележен. Ма колико да је балнеологија засебна научна дисциплина, ипак њена веза с хемиском науком, посебнице с неорганском аналитичком хемијом, толико је присна и интимна да ова последња управо и чини један од најважнијих основа, на којима се зграда балнеологије и изграђује. За карактеристику једне термне и минералне воде свакако први и најважнији податак је — њихов хемиски састав. И није стога нимало чудновато што и највећи део ове публикације чине чланци и теме, као што су: студија познатог аналитичара минералних вода у нас д-р *Шанка Михолића*, унив. проф. из Загреба о хемиском саставу и својствима минералних вода, затим први у нас потпун приказ до сад познатих минералних вода у Хрватској од истог аутора и сарадника му д-р *Лео Траунера*, као и чланак овог последњег о значају хемиске катализе у терапевтичкој примени минералних вода. Уосталом да напоменемо да публикација садржи још и из опште балнеолошке проблематике 3-4 друга чланка и од других аутора...

Међу чланцима ове публикације, који улазе у домен хемије свакако пажњу највише и привлачи овај опсежни приказ минералних вода у Хрватској; он чини и највећи део саме публикације. Испитивање минералних вода у Хрватској, њихова хемиска анализа, датира већ одавно. Оно, како изгледа, потиче још и из 18 века, из доба кад хемија још није ни била наука у данашњем смислу нити методе испитивања као у данашњици. При том анализе тога доба, као и неке позније, потицале су од странаца. Домаћи хемичари појављују се на овом пољу и прихватају овај предмет тек у другој половини и крајем 19 и почетком 20 века. У том погледу поред *Густ. Јанечеки*, чија активност почиње у 19 веку, сусрећемо се у 20 веку нарочито с радовима *Ср. Бошњковића* и *Шанка Михолића*, који се појављују и овде.

Нарочито велики удео при овоме припада овом последњем! И од 33 хемиске анализе ових вода, приказаних с 29 разних места у Хрватској у овом *Годишњаку* као бање и термални извори, више или мање употребљени за терапевтичке циљеве, преко 25 анализа су рад г. *Михолића*, који је дао уз анализе и све друге податке и индикације од значаја за приказ и карактеристику ових вода. Тако тај приказ садржи поред осталог врло детаљне цифрене податке о количини појединих елементарних састојака у 1 литру воде, прерачунате и у милимоле и миливале (све у процентима), затим најважније податке из историје појединих вода, податке о њиховом географском и природном положају, класификацију терапевтичке индикације итд. Вреди при овом још напоменути да је аутор овде стручно извршио уз своје анализе и прерачунавање аналитичких података старијих аналитичара, учинивши их тако (као милимоле и миливале) приступачним за поређење с новијим анализама и резултатима. Највећи број ових *Михолићевих* анализа публикован је и пре овога у *Гласнику хемиског друштва у Бео-*

граду, али се 4—5 ауторових анализа објављују први пут овде и врло погодне доприносе да преглед ових вода буде потпун.

Интересантно је још и за генезу термалних вода у Хрватској врло карактеристично што се по овим ауторовим анализама уочава да оне готово све. — иако се њихов процентуални састав састојака изражава чак и петом децималом грама, — садрже поред најобичнијих анјона ( $Cl$ ,  $SO_4$ ,  $HCO_3$ ) и редовних колонда ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) махом четири елемента као катјоне ( $Na$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  и  $K$ ; при том температура само неколиких вода прелази  $30^\circ C$ . (Лийик:  $58,2^\circ C$ ; Вараждин. шойлице. 57,6; Дарувар: 46,6 итд.). Од ређих, нарочито тешких метала, на чију је присутност у неким другим водама и значај за генезу вода г. Михолић раније и на другом месту указивао, овде се појављују неки од њих само у 3-4 случаја (Сџубичке шойлице:  $Va$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ; Вараждинске шойлице:  $Li$ ,  $NH_4$ ,  $Sr$ ,  $Mn$ ; Крајинске шойлице:  $Sr$ ,  $Va$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Sn$  и Велика:  $Sr$ ,  $Va$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cu$ ,  $Sn$ ). Тако свим тим подацима и приказом овај *Годишњак* значајно допуњава наше познате раније публикације: *Лековићс воде и климатска места* од д-р М. Леко, д-р А. Шчербакова и д-р Х. Јоксимовића, *Бање, морска и климатска места у Југославији* од д-р Л. Ненадовића, *Хемијско испитивање минералних вода у Србији* од д-р М. Леко, *Кацеров Ојис минералних вода у Босни и Херцеговини* итд.

Иначе за карактеристику ових хрватских минералних вода не малу вредност има овде и врло интересантна студија проф. В. Воука: *Биолошке карактеристике термалних вода* у Хрватској; у њој аутор на основу својих студија о присутности извесних алга у овим водама изводи њихову класификацију и оцењује њихов терапевтички значај.

Проф. А. Станојевић

*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*

## S O M M A I R E Vol. 18

N<sup>o</sup> 5

	Page
<i>N. A. Pushin, I. I. Rikovski and M. Smiljanich</i> : Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and Its Temperature Coefficient II . . . . .	271
<i>Djordje Maširević</i> : Modification of the Apparatus for the Determination of Volume per Unit Weight of Wood by H. Niethammer .	285
<i>T. J. Janjić and D. K. Vitorović</i> : A new method for the qualitative separation of the basic sulfides of the second analytical group from each other . . . . .	301
<i>S. D. Radosavljević and M. D. Dragojević</i> : Analytical Determination of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide in a Gas Mixture . .	311
<i>Cyrille Jelačić</i> : Le germanium dans les produits de l'usine à Celje .	319
<i>Vojislav Jezdić</i> : The Source of Polonium Obtained by Vacuum Sublimation . . . . .	325

### Comité de Redaction :

Prof. Dr. A. M. Lecco, Prof. Dr. Ing. P. S. Tutundžić,  
Prof. Dr. V. M. Mitchevitch (Mičović), Prof. Dr. Dj. Stefanović,  
Prof. Dj. Dimitrijević, Chim. dipl. M. Milić, Dr. Ing. A. Horović,  
Pharm. dipl. B. Rašajski.

Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ, бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### 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, 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.

316841

R 6544

Књига 18

1953

Свеска 6—7

*Glasnik*  
**ГЛАСНИК**  
*Хемиског друштва*  
**ХЕМИСКОГ ДРУШТВА**  
*Београд*  
**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

1953

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

## С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>Павле Бугариновић</i> : Индустија ватросталног материјала у Н.Р. Србији и њена перспектива са освртом на сировинску базу	331
<i>М. Karšulin</i> i <i>A Lahodny</i> : Određivanje hidrargilita u boksitima .	341
<i>Ж. Васиљевић</i> : Глине Аранђеловачког базена . . . . .	349
<i>Душан Штаничиловић</i> : Глине у Н.Р. Србији . . . . .	365
<i>Милушин А. Јовановић</i> : Диференцијална термиска анализа неких аранђеловачких глина . . . . .	379
<i>Нада Урлић-Пејчић</i> : Испитивање понашања ватросталног материјала при печењу и хлађењу . . . . .	389
<i>Александар Леко</i> и <i>Александар Гризо</i> : Прилог познавању глине у Лазинама код Аранђеловца . . . . .	395
<i>А. Гризо, М. Јовановић</i> и <i>Марија Тецилазић-Штевановић</i> : Утицај електролита на вискозитет и пластицитет неких аранђеловачких глина . . . . .	408
<i>С. Кончар-Ђурђевић, Н. С. Белић, Н. К. Николиш</i> и <i>М. Д. Стевановић</i> : Сушење Аранђеловачких глина, I, II, III . . . . .	415
<i>Бранислава Васиљевић-Бошковић</i> : О активним глинама домаћег порекла . . . . .	447
<i>К. Брун, М. Кацјан</i> и <i>Марија Крижнар</i> : Неке особине аранђеловачких глина за производњу електропорцелана . . . . .	451
<i>Н. Тубецић</i> : Испитивање глина Н.Р. Србије у циљу примене у фармацији . . . . .	455
<i>М. Karšulin</i> : О genezi alumo-silikata u boksitima . . . . .	461

### 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 инж. А. Хоровић, дипл. фарм. Б. Рашајски

## **Индустрија ватросталног материјала у НР Србији и њена перспектива са освртом на сировинску базу**

од

Павла Бугариновића

Глине је човек упознао врло давно, јер је од истих још у првобитној заједници израђивао посуђе, грађевински материјал и украсне предмете. Чувене израђевине од глина везане су за стари век, јер су Асирци, Египћани, Персијанци и други стари народи израђивали предмете од глина четири хиљаде година пре наше ере. Кинези су израђивали ванредно дивне предмете још у VI веку наше ере. И ако је израда керамичких предмета била позната од давнина, ипак она врло споро продире у Европу. Према подацима Немци су први од европских народа у XIII веку почели израђивати предмете од ватросталних глина, а око 1709 године почињу производити и фину керамику, која је у то време сматрана луксузним предметима и била доступна само малом броју људи. После Немачке отпочиње производња у Француској, Холандији, Енглеској, Италији итд., тако да данас индустрија ватросталног материјала заузима важно место у националном дохотку појединих земаља.

За нашу ватросталну индустрију може се рећи да нема традиције. Не узимајући у обзир израду грнчарије и цигле можемо рећи, да се индустрија ватросталног материјала код нас почела развијати од 1918 године, а свој пуни замах узима тек 1945 године. Ако се осврнемо на период од 1918 до 1941 године можемо констатовати да је тај период ударио основе нашој индустрији ватросталног материјала. Због повећаног увоза (око 30 милиона динара у 1921) тадашњи капиталисти интензивно почињу истраживати налазишта глина и исту прерађивати на занатски и индустријски начин. За глинама се трагало широм Југославије, па су у то време и откривена налазишта у НР Словенији код Цеља, Черне и Камника; у НР Хрватској Бедековщина, у Босни и Херцеговини Ријевачки Бешлинац; у НР Македонији околина Битоља, Велеса



и Скопља, а у Србији базен Аранђеловац. Но, и поред ових богатих индикација, индустрија ватросталног материјала споро се развијала због неиспитаности особина пронађених глина и због недостатка стручних кадрова за ову врсту индустрије. Према подацима из статистике у периоду до 1941 године постојала су девет предузећа са индустриским карактером, која су углавном по органском саставу капитала више била занатска предузећа јер се радило ручно. Капацитети тадашњих фабрика износили су око 1000 тона разне керамичке робе и око 18000 тона шамотних производа. Вредност инвестираног капитала износила је око 25 милиона а вредност производа око 30,249.000 дин. годишње. Ондашње потребе, према непотпуним подацима, кретале су се око 3500 тона керамичких производа и око 38000 тона разних врста шамотног материјала. Период од 1941 до 1945 године сматрам периодом стагнације ове индустрије или боље речено периодом разарања исте, јер су постојећа налазишта глина безобзирно експлоатисана, а нове истраге нису вршене, па нас је свршетак рата затекао са делимично разореним фабрикама и несигурном сировинском базом за даљи развој индустрије ватросталног материјала. На територији НР Србије биле су свега три фабрике и то: Фабрика порцелана у Новом Саду и фабрика шамота у Младеновцу и Партизанима са укупним капацитетом око 5000 тона (300 тона порцелан Н. Сад). Све три фабрике биле су оштећене за време рата, а обновљене су и пуштене у погон тек 1946 године.

Нагли развој индустријализације и електрификације наше земље и даље перспективе развоја и пуштања у погон нових фабрика, имају утицај и на развитак и повећање капацитета ватросталног материјала у целој ФНРЈ.

У своје даљем излагању ја ћу се осврнути само на НР Србију и покушати разјаснити, да ли је НР Србија имала услове и да ли има услове за даљи развој индустрије ватросталног материјала. Ако пођемо од оне познате дефиниције, ватросталним производима називамо производе (углавном минералних сировина) који су способни да без великих промена задрже своја функционална својства под утицајем високе температуре, наглих температурних промена, врелих гасова, пепела, у додиру са растопљеним материјалом, металима, стаклом итд. Да би се неки материјал назвао ватросталним мора имати тачку топљења најмању 1580°C. Ватросталне производе можемо класифицирати различито: према месту употребе, према ватросталности, према основној сировини, према хемском саставу итд. Ради лакшег упознавања наших могућности обзиром на сировинску базу, послужићу се класификацијом по минералошко-хемском саставу. Према томе, ватростални производи могу се поделити у четири основне групе и то:

1) Силика производи — чија је основна сировина силицијумова киселина односно кварцити.

- 2) Производи чија је основна сировина глиница ( $Al_2O_3$ ).
- 3) Магнезитни производи са основном сировином магнезита односно магнезијум оксида.
- 4) Остали ватростални производи са основном сировином доломита, или угљеника, или силицијум карбида, хромита, циркона итд.

Ако према овој основној подели извршимо анализу наших сировинских база, онда се може донети суд о могућности и перспективном развоју сваке поједине врсте ватросталног материјала.

*Силика производи* — основна сировина кварцити. Геолошким истрагама откривена су већа налазишта код Трстеника. Геолошке процене износе око 1,5 милион тона. Затим налазишта код Мачкатице, као и кварцити Црног Врха. Резерве свих налазишта нису процењене, а ни особине хемиске и физикалне нису испитане. Технолошка вредност овог материјала такође није испитана.

*Производи на бази глина* — Основне сировине су глине — каолини. Код нас најпознатије и највише испитано рудиште је Аранђеловачки базен. Резерве А у целом базену, до сада испитане, процењене су на око 3 милиона тона. Од тога рудиште Швабинац 290.000 тона; рудиште Лазина 600.000 тона; рудиште Врбица 350.000 тона; рудиште Рудовци 1,200.000 тона и рудиште Остењак односно Каменити Оглавак 500.000 тона. У ове резерве нису урачунате В и С резерве. Поред Аранђеловачког базена откривена су још налазишта: Метриш, Љешница и околина Ваљева. Постоје извесне индикације да се и у Хомољском масиву налазе ватросталне глине, али је до сада све изузев Аранђеловачког базена неистражено. Што се тиче Аранђеловачког базена и он није још потпуно расветљен. Хемиске и физикалне особине глина Аранђеловачког базена нису још у потпуности испитане. Технолошка вредност појединих глина није још испитана. Другим речима, ми данас још увек не знамо праву вредност наших глина. Мишљења појединих стручњака о нашем највећем налазишту још увек су подељена. До данас нису завршена систематска истраживања како са геолошке тако и са хемиско-технолошке стране. Знај да ће ми поједини стручњаци замерити што овом тврдим, али сматрам да овај форум треба да чује и да буде упознат са стварним стањем. Питање Аранђеловачког базена је питање индустрије ватросталног материјала за целу ФНРЈ, јер ће већина фабрика бити снабдевана са глином из Аранђеловца. Питање Аранђеловачког базена поставља се у свој оштрини, јер је индустрија ватросталног материјала свих наших република упућена на Аранђеловачки базен као централну сировинску базу. Зато је потребно темељито разрадити ове глине — упознати хемиски састав, физикалне особине и дати праву технолошку вредност истих.

*Магнезитни производи* — Основна сировина магнезити. Позната наша налазишта: Бела Стена, Голеш и Шумадија.

Резерве *A* су процењене на око 4 милиона тона. Хемиски састав руде испитан. Технолошке особине још потпуно не испитане али су још у испитивању.

*Ватростални Производи на бази хромита* — Сировинске базе хромита подесних за ову врсту индустрије у НР Србији још не испитане. Постоје извесне индикације на Златиборском масиву, Копаонику и другим местима, али су то до сада још увек неистражена рудишта. Једино испитано рудиште налази се у НР Македонији, на које ће индустрија НР Србије бити упућена.

Поред ових основних сировина индустрија ватросталног материјала и керамике користи још следеће сировине:

*Фелдспати* — у НР Србији нису пронађена озбиљнија налазишта чистог фелдспата у већим количинама. Међутим постоје велика налазишта пегматита и то код Светозарева и код Прокупља. Резерве пегматита нису још утврђене. Квалитет пегматита није такође утврђен. Начин оплемењивања пегматита (да би био употребљив за керамичку индустрију) није још утврђен, односно боље речено није у том погледу ништа рађено.

*Кварци Песак* — У НР Србији најпознатије рудиште је Рготина. Резерве *A* процењене су на 1,236.954 тона. Годишњи капацитет рудника износиће у 1953 години око 35.000 тона са чиме ће бити подмирене све потребе керамичке и стакларске индустрије. Квалитет песка још у потпуности не одговара потребама керамичке индустрије, али са реконструкцијом перионице, која је у проучавању, постићи ће се жељени квалитет.

На овој сировинској бази подигнуте су у НР Србији следеће фабрике: Фабрика шамота Аранђеловац, Фабрика електропорцелана Аранђеловац, Фабрика керамике Младеновац, Фабрика магнезитне и хромитне опеке Ранковићево и проширена је фабрика електропорцелана Нови Сад.

*Фабрике електропорцелана Аранђеловцу и Нови Сад* — Електрификација земље заједно са развитком електроиндустрије намеће питање обезбеђења нашег тржишта са електропорцеланом. Зато је одмах после ослобођења приступљено обнови и реконструкцији Фабрике порцелана у Новом Саду за капацитет од 900 тона годишње. Пошто овај капацитет ни приближно не подмирује потребе (према подацима Електропривреде и Електроиндустрије потребе износе око 6.000 тона) приступило се изградњи фабрике у Аранђеловцу са капацитетом од 6.500 тона. Иста се налази у завршној фази изградње па ће идуће године и поћи у пробни погон. Ради приказа перспективе у индустрији електропорцелана осврнућу се на све елементе, који имају битног утицаја на њен развој.

## 1. Сировине

а) *Каалинска глина* — је основна сировина ове индустрије. Све фабрике електропорцелана у ФНРЈ су упућене на глине Аранђеловачког базена. Резерве глина предвиђене за електропорцеланску индустрију (глине са садржајем  $Fe_2O_3$  испод 2,5%) износе 190.000 тона. Према томе ове резерве глина за електропорцелан и фину керамику биле би довољне за 10 година. Међутим, проблем глина је један од најважнијих проблема електропорцелана. Досадашња пракса је показала приличну анархициост у снабдевању постојећих фабрика електропорцелана са овом сировином, што се негативно одражавало на производњу. Рудник ни до данас није нашао могућности да фабрике снабдева глином приближно истог квалитета. Ради тога долазило је до спорова између фабрике и рудника, а на основу тога и до поделе мишљења међу нашим стручњацима о вредности аранђеловачких глина. Једни тврде, да су наше глине неупотребљиве за фину керамику, односно електропорцелан, док други тврде да се глине добре, али ми не познајемо технолошки процес производње електропорцелана. Међутим, чињенице говоре да се од наших глина може добити добар електропорцелан што потврђују и изјаве иностраних стручњака за електропорцелан, који су посетили Фабрику порцелана у Новом Саду као и руднике у Аранђеловачком базену. Ако упоредимо анализе наших глина које сада долазе у обзир за производњу електропорцелана види се, да наше глине не заостају много за просечним светским сировинама, а то је чињеница да се са нашим глинама може производити електропорцелан, само их треба темељито проучити и упознати све њихове особине. Међутим, чињенице говоре, да ми још увек нисмо у потпуности овладали нашим глинама, и ако се на више страна овај проблем обрађује. Глине проучавају скоро све наше велике техничке школе, глине проучавају инжењери у Аранђеловцу и Новом Саду, али не постоји никаква координација у овим радовима, што се све негативно одражава на решење и упознавање наше највеће сировинске базе. Поред непознавања особина глина иста ситуација је и са самим технолошким процесом. У детаље потешкоћа у процесу неће се упуштати, јер се надам да ће дискусија и ово питање расветлити. (Питање рецептура, питање маса, печење, глазури итд.).

б) *Фелдспати* — После глине по важности и количини долази фелдспат. Досадашња ситуација са фелдспатом показује да се ни овом проблему није посветила потребна пажња. Према садашњем стању ми немамо озбиљнијих налазишта чистих калијевих фелдспата. Ради тога потребно је користити пегматите и наћи начин њиховог оплемењивања, да би исти били подесни за индустрију керамике. Међутим, ми до данас знамо само налазишта пегматита, али њихов квалитет и начин

оплемењивања ми не познајемо. Потребе у фелдспату само за керамику износе око 10.000 тона годишње.

ц) *Кварцни песак* — Код ове сировине, треће по количинама, најмање има проблема. Са извесном реконструкцијом рудника Рготина, која је у току у потпуности ће се решити питање квалитетног песка. Али, сада је чињеница да се фабрика у Новом Саду снабдева са песком из Пуле и ако је Рготина много ближе.

## II. Кадрови

Познато је да светске фабрике електропорцелана за сваку фазу технолошког процеса имају инжињера или техничара, јер специфичност посла то захтева. Међутим, код нас за капацитете од 7.400 тона у обе фабрике, данас раде четири инжињера технолога, два техничара технолога и један електро-инжињер. Ситуација са стручном радном снагом је још тежа. Зато се поставља питање да ли ћемо бити у стању владати овом производњом? Ја лично мислим да нећемо! Мислим, да ћемо морати још мобилисати наше снаге, а уз то тражити помоћ и из иностранства.

*Рентабилност фабрике у Аранђеловцу* — Инвестирана сума до потпуног довршења износи 3,268.207.000 динара. Бруто продукт при пуном капацитету износиће 1,228.000.000 динара. Акумулација при пуном капацитету износиће око 729,906.000 динара годишње. Из ових бројки може се закључити да ће фабрика електропорцелана бити итекако рентабилна. Зато је погрешно мобилисати све снаге, да би се сви нерешени проблеми што пре решили, јер питање правилног погона ове фабрике није само питање колектива у Аранђеловцу већ свих стручњака НР Србије односно ФНРЈ

### Фабрика керамике — Младеновац

У послератном периоду показао се као озбиљан проблем недостатак керамичких производа свих врста. Наслеђене фабрике у НР Хрватској и НР Словенији нису могле ни приближно подмирити наше потребе. Са увозом који се кретао између 15 и 20 милиона динара, такође нису подмириване наше потребе, па је дошло до тога, да су многи наши нови објекти остали без санитарних уређаја, а широка потрошња и без најнужнијег посуђа за домаћинства. Ради тога се 1947 године приступило изградњи фабрика керамике у НР Србији, НР Хрватској и НР Македонији са укупним капацитетима од 38.630 тона разне керамичке робе. Од тога капацитети у НР Србији износе 21.000 тона са следећим асортиманом: 10.000 тона канализациских цеви, 10.000 тона керамичких плочица и 1000 тона санитарне керамике и керамике за домаћинство. Према једној анализи коју је радио Економски институт НР Србије излази, да су капацитети фабрике у Младеновцу димензионирани према потребама нашег тржишта. Једино је у питању капацитет керамичких

плочица, јер сву количину не може апсорбовати наше тржиште, већ ће око 2000 тона остати за извоз.

### *Сировине*

*Глине* — у погледу глина керамика је у нешто повољнијем положају од електропорцелана, јер од 20.000 тона глине колико је потребно за ову фабрику, потребно је око 2.000 тона каолинске глине типа „Швабинац“ и „Врбица“, што им рудник може лако осигурати, јер су квалитетни захтеви блажи од електропорцелана. Са осталим сировинама као што су фелдспат и кварц ситуација је иста као и код електропорцелана.

*Кадрови* — Данас је фабрика делимично већ у погону, а идуће године поћи ће пуним капацитетом. Сада фабрика производи санитарну керамику и нешто производа за широку потрошњу. Квалитет производа је бољи од производа Фабрике Либоје у НР Словенији, али смо још увек далеко од тога, да би са правом могли рећи да производимо фину керамику. Још увек имамо пуно непознатих, које негативно утичу на производњу (непознавање особине глине, технолошки процес, глазури, асортиман). О тим потешкоћама нећу говорити, јер се наддам да ће исте кроз дискусију бити расветљене. Данас на подручју керамике ради један инжењер и два техничара, што је за ову врсту индустрије потпуно недовољно. Нешто обучене радне снаге има и донекле задовољава данашњи погон, али за пуни капацитет фабрике ситуација са стручном радном снагом и висококвалификованим стручњацима је врло критична.

*Ренџабилност фабрике* — У ову фабрику до њеног потпуног довршења биће инвестирано око 2,237.126.000 динара. Бруто продукт при пуном капацитету износи око 830 милиона динара. Акумулација при пуном капацитету износи око 337,382.000.000 динара.

### **Фабрика шамота — Аранђеловац**

Растуће потребе металургије а затим и свих осталих грана привреде у алумо-силикатном ватросталном материјалу диктирале су проширење постојећих капацитета и изградњу нове модерне фабрике шамота. Према статистичким подацима наше потребе у алумо-силикатном ватросталном материјалу износе око 68.000 тона, а капацитети после рата износили су око 18.000 тона. Ова велика дефицитност као и сигурна сировинска база условиле су подизање фабрике у Аранђеловцу. Са градњом ове модерне фабрике отпочело се још 1947 године и тек ове године у грађевинском погледу биће завршена. Капацитет фабрике утврђен је на 44.000 тона, што ће са капацитетима фабрика у Младеновцу и Партизанима дати око 58.000 тона шамотног материјала. Фабрика је сада делимично у погону и идуће године радиће пуним капацитетом.

**Сировинска база** — Од свих наших фабрика ватросталног материјала ова фабрика је најосигуранија са сировинама, јер се налази у реону глина чије су резерве далеко веће, него што је време трајања фабрике ове врсте. У својој најближој околнини једино јој недостаје сировина која се још употребљава при производњи опека преко SK-34. Овај проблем решен је употребом белих боксита из НП Црне Горе. Потребне количине белог боксита износе око 5.000 тона, што претставља око 10% од целокупне сировине коју ће фабрика прерађивати.

И ако се фабрика налази у пробном погону још увек постоји читав низ проблема, који се морају претходно решити да би се фабрика нормално развијала. И овде се поставља питање непознавања глина што се негативно одражава на сам технолошки процес производње. Морам нагласити, да су стручњаци у Аранђеловцу много учинили и много проблема решили, што би на овом скупу требало нарочито подвући. Њихов упорни рад омогућио је, да данас ова механизована фабрика даје тоне и тоне шамотног материјала. Истина је, да пред овом фабриком постоји читав низ проблема и за решење истих потребна је помоћ. Фабрика данас још не производи све асортимане опека које индустрија тражи. Још увек се не производе опеке за све потребе металургије; не производе се опеке за све потребе индустрије цемента; не производе се кисело отпорне опеке и опеке за индустрију, где се постављају посебни захтеви. Инжињери који на овим проблемима раде, заузети су свакодневним радом на отклањању недостатака, који неминовно прате све нове погоне, а поготово погоне где постоје извесни несклади и конструктивне погрешке код уређаја. Данас у Аранђеловцу у лабораторији на подручју шамота ради само један инжињер са неколико техничара и лабораната, док у иностранству у фабрикама ове величине у лабораторији раде и по десет инжињера, јер фабрика шамота није циглана (како се то некипут код нас каже) већ фабрика, која тражи итекако озбиљне студије, да би се постигле све особине које се траже од једне алумо-силикатне опеке.

**Ренџабилност фабрике** — За ову фабрику до њеног довршења инвестираће се око 2,318.000.000 динара. Бруто производат при пуном капацитету износиће око 813.820.000 динара, при чему акумулација износи око 232,621.000 динара.

#### **Фабрика магнетитних и хромитних опека „Магнохром“-Ранковићево**

Пораст производње челика а затим и појављивање других грана наше привреде, које у свом технолошком процесу траже базични ватростални материјал — код нас рђаво одомаћен израз „црни ватростални материјал“ — оправдавају подизање једне фабрике синтермагнетита, магнетитних, хром-магнетитних и хромитних опека. Наша земља је увозила и увози овог

материјала у вредности око 800 милиона девизних динара. Да би овако велики увоз, који би се из године у годину повећавао, био отклоњен, на основу наших сировинских база приступило се изградњи фабрике, која ће овог месеца кренути у пробни погон. Капацитет ове фабрике је следећи: 60.000 тона синтермагнезита, 20.000 тона магнезитних опека, 2.000 тона хромитне опеке и 26.000 тона хром-магнезитне опеке.

У најкраћим цртама приказашу перспективу ове фабрике:

*Сировине* — Магнезит — Резерве А процењене су на 4.000.000.000 тона, што претстаља залихе за 30 година рада ове фабрике. Квалитет ових магнезита одговара за синтермагнезит. Хемиски састав ових магнезита испитан је. Технолошке особине истих још су неразрађене, јер се не зна на којим ће се температурама синтеровати, и да ли ће се са температурама око 1700 до 1750° С синтеровати без додатка. Налазиште Бела Стена на које ће магнохром углавном бити упућен, на појединим етажама има већи садржај  $CaCO_3$ , па је потребно разрадити технолошки процес сепарације, односно процес свођења  $CaCO_3$  на дозвољене горње границе истог у сировини.

*Хромити* — Хромити су друга основна сировина за ову фабрику. Ситуација са хромитима је још увек нејасна, јер се не зна, који хромити ће одговарати за производњу хромитних опека. Али, ја верујем, по свим радовима који се данас одвијају, да ће и овај проблем у најскорије време бити решен (са овим радовима могао би нас упознати проф. *Стојан Павловић*). Са сировинском базом фабрике магнохром других проблема нема. Тешкоће ће се појавити у самом технолошком процесу, али ће и то бити решено, јер ће се поред наших стручњака тражити помоћ из иностранства, пошто у овој врсти индустрије немамо никаквог искуства.

*Рентабилност фабрике* — У фабрику до њеног завршења биће инвестирано око 4,423 886.000 динара. Бруто продукт износиће око 3,095.900.000 динара. (Све је рачунато на бази светских цена при чему један долар раван 300 динара). Акумулација износи годишње око 943 милиона динара. Према овим бројкама види се да је рентабилност фабрике очита, јер ће она бити амортизована за 10 година и даваће око 14% камате на инвестирани капитал и на обртна средства.

### Резиме

Ако на основу свега изложеног направим резиме долази се до овог закључка:

1) До 1941 године у Југославији у индустрији ватросталног материјала било је инвестирано 25,000.000 динара. Производни капацитети тадашњих фабрика износили су око 19.000 тона.



2) Данас, у индустрију ватросталног материјала само на територији НР Србије инвестирано је око 12,247.219.000 динара. Производни капацитети ових фабрика износе око 196.000 тона. Бруто продукт истих износи око 5,967.720.000 динара. Акумулација ових фабрика износи око 2,282.909.000 динара.

Примљено децембра 1952

## S U M M A R Y

### Refractory Industry in Serbia and Its Perspectives regarding the Serbian Raw Materials

by

Pavle Bugarinović

In Serbia refractory industry began to develop in 1918, but only in 1945 this industry developed in the right proportion.

As far as 1941 there were 9 small industrial enterprises with the total capacity of 1000 tons of ceramic ware and 18.000 refractory material. The value of invested capital was 25 million dinars and the value of production 30,249.000 dinars.

The serbian raw materials are:

Quartzites; Trstenik (1,5 million tons), Mačkatica and Gornji Vrh. The reserves of the last two localities have not yet been estimated.

Kaolin: Arandjelovac (3 million tons).

Magnesites: Bela Stena, Goleš and Šumadija (4 million tons).

Chromite; Zlatibor, Kopaonik (the reserves have not yet been estimated).

Pegmatites: Svetozarevo, Prokuplje (the reserves have not yet been estimated).

Electro-porcelain works of Novi Sad has a capacity of 900 tons annually and that of Arandjelovac 6.500 tons.

Ceramic works of Mladenovac has a capacity of 21.000. annually (10.000 *t* of town main tubes, 10.000 *t* of Dutch sanitary ceramics).

Refractory works of Arandjelovac has a capacity of 44.000 tons of different material.

Magnesite and chromite brick works of Rankovićevo has a capacity of 60.000 *t* of slaggy magnesite material, 20.000 *t* of magnesite bricks, 2.000 *t* of chromite bricks and 26.000 *t* of chrome magnesite bricks.

Received, december, 1952.

## Određivanje hidrargilita u boksitima

od

M. Karšulina i A. Lahodny-a

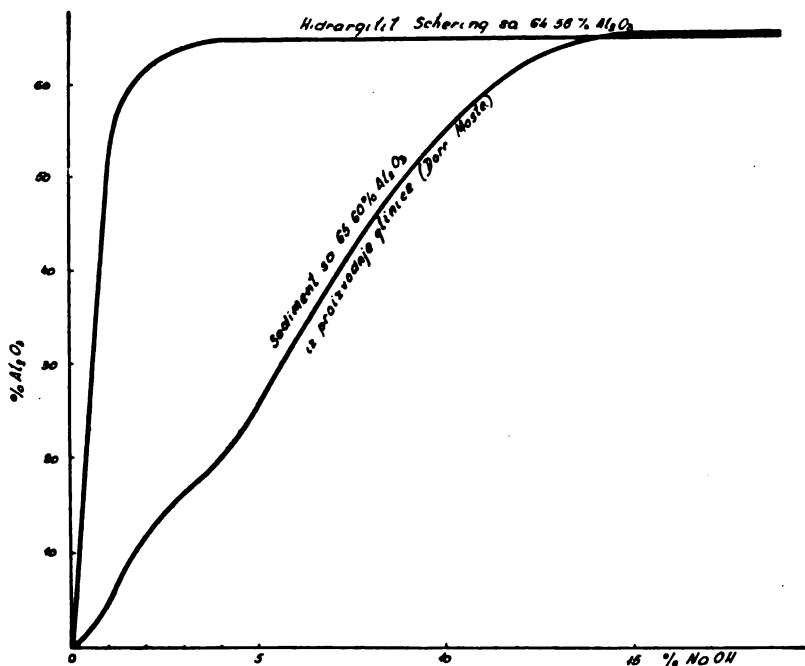
U svrhu sistematskih istraživanja kemijskog i mineraloškog sastava naših boksita upotrebljene su metode kemijske, termičke, diferencijalno-termičke i rentgenografske analize<sup>1)</sup>. Rezultati koji su postignuti metodom dehidracije boksita, u ovisnosti o temperaturi grijanja, tipični su za različite vrste boksita i omogućuju svrstavanje boksita u hidrargilitične, odnosno bemitične. Iz dehidratacione krivulje boksita kod Drniša proizlazi jasno, da je kod 350°C završena dehidracija hidrargilita, da zatim nastupa dehidracija bemita, koja je završena oko 550°C, te da konačno dolazi do dehidracije kaolinita. Dehidracija ovih supstancija zbiva se u oštro odijeljenim područjima temperature, te se nameće pomisao, da bi se iz visina stepenica, izraženih u postocima gubitka vode, dale izračunati količina hidrargilita, odnosno bemita i kaolinita. Provodi li se odnosni račun, to međutim vidimo, da stepenica odvodnjavanja od 105° do 350°C ne može odgovarati stvarnom sadržaju hidrargilita u boksitima. Razlog je prvo u tome, da u ovom temperaturnom intervalu ne dolazi samo do dehidracije hidrargilita već i do odvodnjavanja oksidhidrata željeza, a drugo da hidrargilit grijanjem ne raspada kvantitativno u  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i 3 molo  $\text{H}_2\text{O}$ , već da djelomično prelazi u bemit\*).

Da bi ustanovili stvarni sadržaj hidrargilita u boksitima poslužili smo se prema tome direktnom analitičkom metodom određivanja tog aluminijskog hidroksida i to tako, da smo količinu hidrargilita odredili selektivnim otapanjem boksita u  $\text{NaOH}$ . Pošli smo kod toga od iskustva R. Fricke-a<sup>2)</sup>, koji je upozorio na svrsishodnost metode selektivnog otapanja da bi se ustanovilo, da li je neka supstanca po kemijskom sastavu jedinstvena, ili pak smjesa. Isprva smo kod naših pokusa selektivnog otapanja hidrargilita iz boksita postupili tako, da smo pratili vremensku promjenu koncentracije otapanja nastale aluminatne lužine, koja nastaje djelovanjem 1%  $\text{NaOH}$  na 0,25 g boksita. Kod ovih pokusa uzeto je dakako uvijek toliko 1% lužine, da je količina  $\text{NaOH}$  bila nešto veća od sadržaja hidrargilita u ispitanoj boksitu, što je bilo prethodno ustanovljeno termičkom

\*) O veoma zanimljivom mehanizmu termičkog raspadanja hidrargilita objavit će se na drugom mjestu.

dehidratacijom. Pri ovom načinu rada postigli smo krivulje otapanja, koje su po vremenu isprva strmo porasle da bi zatim poprimile kroz neko vrijeme konstantnu vrijednost, koja indicira, da je sav trihidrat otopljen. Nakon toga uslijedio je blaži uspon krivulje, koja odgovara otapanju monohidrata. Ovaj način rada napustili smo, jer je trebalo raditi s relativno velikim količinama lužine, već prema sadržaju hidrargilita u boksitima.

Daljnja otapanja isvršili smo na taj način, da smo varirali koncentraciju  $NaOH$ , dok je vrijeme otapanja bilo konstantno. Zgodnim odabiranjem vremena otapanja rezultiraju krivulje sa jasno istaknutom infleksijom, koja indicira sadržaj hidrargilitičnog  $Al_2O_3$ . Kod ovog načina otapanja odvađnuto je 0,25 g boksita u široku epruvetu i dodano je  $20\text{ cm}^3 NaOH$  i to počevši od 1% otopine, pa prema potrebi sve do 4%  $NaOH$  i više. Ova epruveta stavljena je u čašu u kojoj se nalazila zasićena otopina natrijeva sulfata ( $46,7\text{ g } Na_2SO_4 + 100\text{ g } H_2O$ ). Kako se vrelište zasićene otopine  $Na_2SO_4$  nalazi pri  $103,2^\circ C$ , to je ova otopnica služila kao termosta. Reakciona smjesa grijala se plamenikom uz neprestano vrenje kupke, a sama smjesa intenzivno je miješana sa spiralnom mješalicom. Otapanjem boksita kroz 15 minuta nastala aluminatna lužina otfiltrirana je i količina otopljenog  $Al_2O_3$  određena je na uobičajeni način,



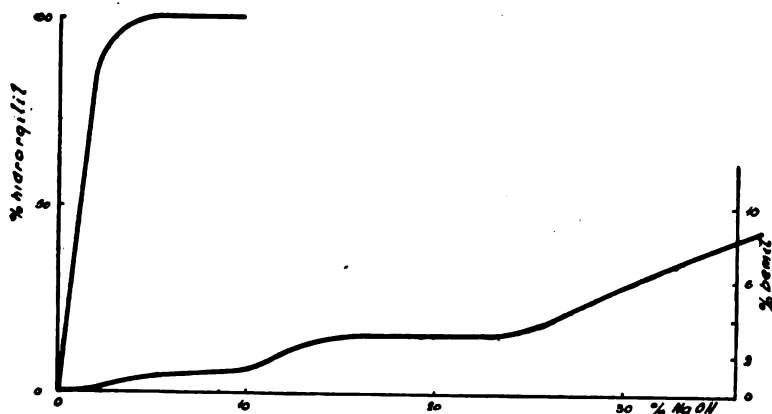
Sl. 1. — Krivulja otapanja hidrargilita (Schering) i hidrargilita sedimenta iz procesa proizvodnje glinice u tvornici Moste (L. R. S.). Na ordinatama naneseni su postotci  $Al_2O_3$  otopljeni u aluminatnoj lužini različitih koncentracija (apsclsa) u vremenu od 15 minuta

tj. zakiseljen sa solnom kiselinom, taloženjem s  $NH_4OH$ . Talog,  $Al(OH)_3$ , nakon pranja ponovno je otopljen sa solnom kiselinom i zatim je opreznim dodavanjem (metiloranz) konačno istaložen hidroksid. Nakon pranja i sušenja talog je žaren kod  $1000^\circ C$  i odvođen kao  $Al_2O_3$ .

Na slici 1 prikazan je tok krivulje otapanja čistog hidrargilita (Schering), koji je služio kao standard kod naših pokusa otapanja.

Na istoj slici unesen je i tok otapanja sedimenta iz Dorr-a tvornice Moste (Ljubljana), koji prema kemijskoj i diferencijalno-termičkoj analizi sastoji iz  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Ovaj sediment, koji je kroz godine nastao u Dorr-u, bio je krupno kristaliničan, i prema tome je razumljivo, da je otapanje ovog kristaliničnog trihidrata uslijedilo sporije, tj. pomaknuto prema višim koncentracijama natrijevog hidroksida, nego li je to bio slučaj kod Schering-ovog preparata sa submikroskopskom strukturom.

Na slici 2 prikazan je tok krivulja otapanja za hidrargilit (Schering) i za bemit, koji je hidrotermalno pripremljen iz hidrargilita (Schering). Na apscisi nanese su procenti  $NaOH$ , a na ordinatama količina otopljenog hidrargilita, odnosno bemita, u postocima. I ovdje vidimo da se hidrargilit potpuno otapa već nakon 15' djelovanja 7%  $NaOH$  kod  $103,2^\circ C^*$ . Bemit se naprotiv otapa znatno sporije (teže), što indicira mali nagib krivulje otapanja. Stepentica krivulje za bemit između 0 i 7%  $NaOH$



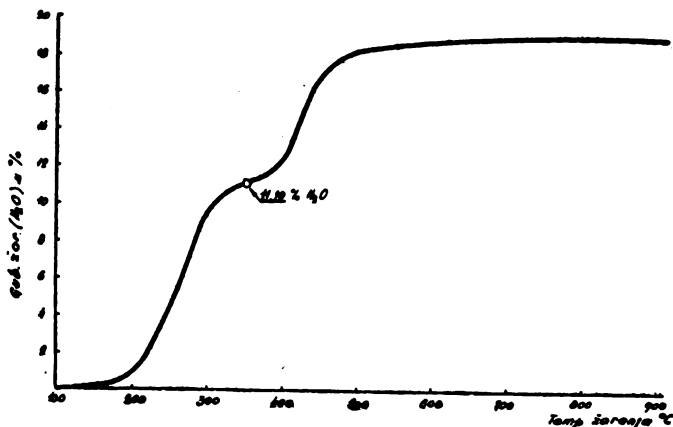
Sl. 2. — Krivulje otapanja hidrargilita i bemita kod rastućih koncentracija natrijumove lužine

ukazuje na to, da hidrotermalnom sintezom nastali bemit sadrži još nešto hidrargilita, što uostalom proizlazi i iz gubitka žarenjem tog bemita, koji iznosi 16,96%  $H_2O$ , dok u čistom bemitu imade samo 15%  $H_2O$ .

\*) Vidi također: S. Nagai, T. Achara, M. Imai, J. Japon. Ceram. Assoc., 51 (607) 381 - 384 (1943); 51, (C 11) 617-622 (1943).

Na slici 3 prikazana je krivulja gubitka vode (%) u ovisnosti od temperature (°C) grijanja uzorka boksita iz Drniša. Kemijska analiza tog uzorka boksita dala je slijedeći sastav:

$Al_2O_3$ . . . . .	53,12 %	$TiO_2$ . . . . .	2,75 %
$SiO_2$ . . . . .	0,98 %	Gub. žar. . . . .	18,93 %
$Fe_2O_3$ . . . . .	24,22 %		

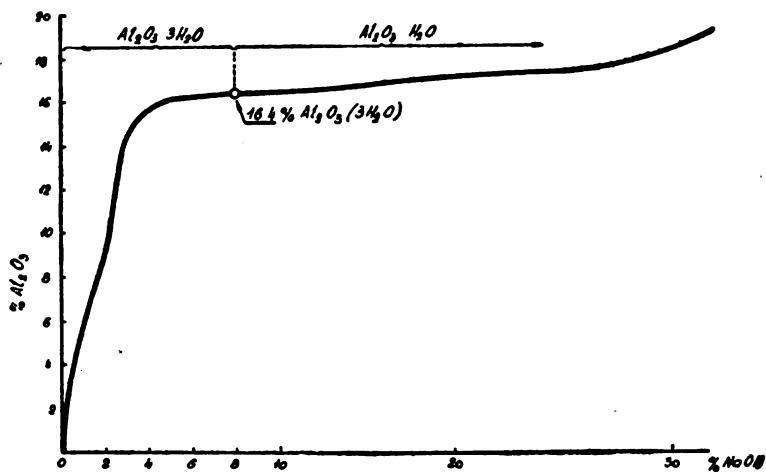


Sl. 3. — Termička dehidracija boksita iz Drniša

Grafičkom derivacijom krivulje gubitka žarenjem odredili smo položaj točke infleksije kod 11,10%  $H_2O$ , što bi odgovaralo sadržaju na hidrargilitu od 32,0%. Daljnji račun međutim pokazuje, da je ovaj rezultat pogrešan. Iz stepenice krivulje naime, koja odgovara gubitku vode bemita, a koja u konkretnom slučaju iznosi cca 7,0%  $H_2O$  proizlazi, da bi boksit morao sadržati 46,7% bemita, a iz analitički određenog sadržaja  $SiO_2$  - 0,98% slijedi, da u boksitu imade cca 2,10% kaolinita. Suma hidrargilita + gemita + kaolinita iznosi prema tome 80,8%, te prema tome nema mjesta analitički određenom  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$ , čija suma iznosi 26,97%. Ovaj previsoki rezultat za hidrargilit razumljiv je, ako uočimo već prije rečeno, da se naime u prvoj stepenici gubitka žarenjem jednim dijelom oslabada i limonitna voda, a drugim dijelom pak pojavljuje se jedan dio hidrargilitne vode u stepenici bemita.

Sasvim drugi rezultat u pogledu mineralnog sastava rezultira iz krivulje selektivnog otapanja, koju prikazuje slika 4. Tu vidimo, da otopljena količina aluminijske oksida s porastom koncentracije natrijeve lužine isprva naglo raste, te da postizava kod cca 8%  $NaOH$  konstantnu vrijednost od 16,40%  $Al_2O_3$ , otopljenog kod ove koncentracije za trajanja otapanja od 15 minuta. Ovaj postotak otopljenog  $Al_2O_3$  odgovara količini od 25,12% hidrargilita. Kako je sva kremična kiselina u boksitima vezana u obliku hidratiziranih alumo-silikata, a u boksitima iz Drniša u obliku kaolinita, to slijedi da je analitički određen

sadržaj  $\text{SiO}_2 = 0,98\%$  u boksitu vezan sa  $0,83\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $0,29\%$   $\text{H}_2\text{O}$  kao kaolinit, čiji sadržaj prema tome iznosi  $2,10\%$ . Odbijemo li sada od ukupne analitički određene količine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $53,12\%$ ) sumu kaolinitnog i hidrargilitnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,83\% + 16,40\% = 17,23\%$ ), to preostaje količina od  $35,89\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koja



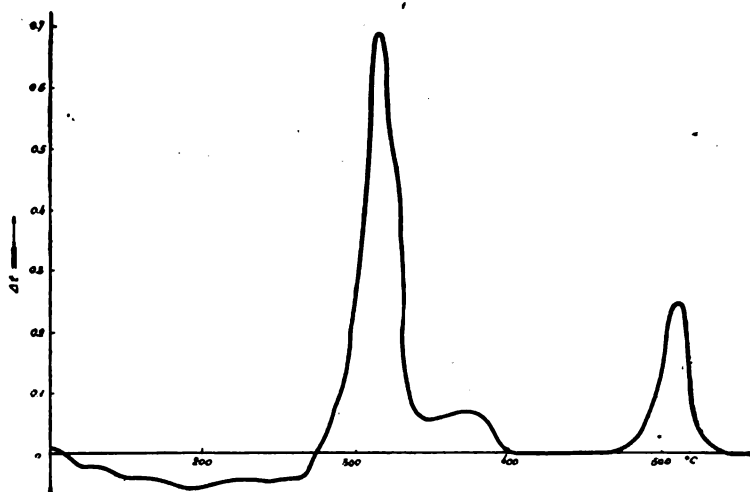
Sl. 4. — Selektivno otapanje hidrargilita iz uzorka boksita (Drniš)

je u boksitu vezana u obliku bemita, dakle u iznosu od  $42,22\%$  monohidrata. Odbijemo li nadalje sumu hidrargilitične, bemitične, kaolinitične vode od gubitka žarenjem, to preostaje još  $3,6\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , koja je vezana na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , možda u obliku limonita. Vjerojatno je, da u boksitu predleži limonit sastava  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ : sadržaju od  $24,22\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odgovaralo bi dakle  $4,0\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , i mi smo prema tome postigli preniski rezultat, i to za  $0,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Poznat je međutim čitav niz oksidhidrata željeza<sup>3)</sup>, koji možda i nisu stehiometrijski točno definirani, ni kristalizirani (rentgenski), a dehidratiziraju unutar širokog temperaturnog područja. Moguće je prema tome, da u boksitu iz Drniša, koji smo ispitali, zaista predleži limonit sastava  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , koji je međutim kod pripreme supstance za analizu, tj. kod grijanja na  $105^\circ\text{C}$  izgubio dio vode<sup>4)</sup>.

Na osnovu podataka o selektivnom otapanju boksita, kao i na osnovu gore navedenih računa, rezultira prema tome slijedeći mineralni sastav po nama ispitanog uzorka drniškog boksita:

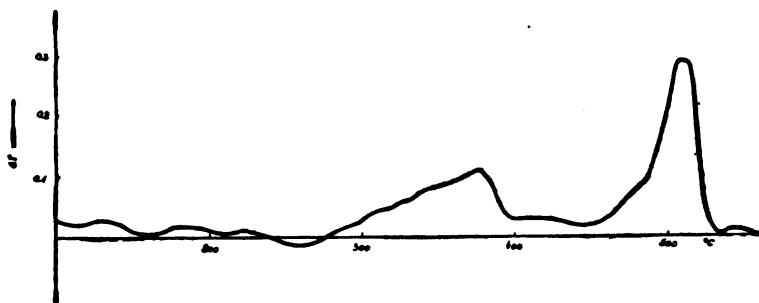
hidrargilit . . . . .	25,12%	
bemit . . . . .	42,22%	
„limonit“ . . . . .	28,32%	(uzeto 4,1% $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{TiO}_2$ . . . . .	2,75%	
Ukupno . . . . .	100,51%	

Da bi provjerili našu pretpostavku, da se željezo u boksitu nalazi u obliku limonita snimili smo diferencijalno-termičku krivulju boksita, koja je prikazana na slici 5. Tu se jasno raz-



Sl. 5. — Diferencijalno-termička analiza uzorka boksita iz Drniša

biru endoterma maksima (preglednosti radi prema pozitivnoj  $y$ -osi naneseni) hidrargilita, kod  $315^{\circ}\text{C}$ , te bemita kod  $510^{\circ}\text{C}$ . Kod spuštanja s hidrargilitičnog maksimuma međutim, nastaje ponovno razvučeni maksimum i to u području od cca  $370\text{--}390^{\circ}\text{C}$ . Da bi odredili značenje tog maksimuma, mi smo snimali također i diferencijalno-termičku krivulju neotopljene supstance, koja je preostala nakon selektivnog otapanja hidrargilita. Rezultat ove diferencijalno-termičke analize prikazan je na slici 6.



Sl. 6. — Diferencijalno-termička analiza ostatka nakon selektivnog otapanja hidrargilita iz boksita (Drniš)

Tu se dakle više ne pojavljuje hidrargilitni maksimum, što ukazuje na to, da je zaista otopljen sav hidrargilit. Maksimum endotermnog raspada bemita naprotiv ostao je posve sačuvan. Nadalje vidimo na slici 5, da je sada niski maksimum, koji se

pojavo nakon hidrargilitnog maksimuma, potpuno izražen. Položaj i oblik ovog maksimuma odgovara dehidratacionim krivuljama limonita, koje je objavio *R. Posnjak* sa suradnicima i drugi 5).

Mi smo ovdje iznijeli samo jedan primjer određivanja hidrargilita u boksitima pomoću selektivnog otapanja ove supstance. Provjerili smo međutim na čitavom nizu boksita sa različitim nalazišta u Jugoslaviji ispravnost rezultata ove metode određivanja hidrargilita. To vrijedi dakako unutar izvjesnih granica i razumljivo je, da se selektivnim otapanjem, kako smo ga mi izveli, ne mogu postići egzaktno kvantitativni rezultati. To ne može biti slučaj već s razloga, što otapanjem hidrargilita nastale aluminatne lužine nisu stabilne, a njihovo molekularno stanje i struktura danas još nisu dovoljno poznati. Ipak način selektivnog otapanja daje rezultate koji dobro služe u orijentacione svrhe, a bilo bi poželjno, da se na većem broju određivanja ustanove granice pogreške.

#### Zaključak

Iz toka krivulja termičke dehidracije boksita nije moguće kvantitativno određivanje hidrargilita, jer je odnosnoj stepenici gubitka vode superponiran i gubitak vode oksidhidrata željeza. Nadalje nisu obuhvaćeni u ovoj stepenici sva 3 mola vode hidrargilita, jer hidrargilit kod dehidracije djelomično prelazi na monohidrat.

Da bi se postigli podaci o sadržaju hidrargilita u boksitima, primjenjena je metoda selektivnog otapanja pomoću otopine natrijeve hidroksida. Ovom metodom postignute vrijednosti za sadržaj hidrargilita u boksitu omogućuju ispravno izračunavanje mineralnog sastava boksita, u granicama koje su relevantne kod tehnološke ocjene boksita.

Nakon selektivnog otapanja hidrargilita ustanovljen je diferencijalno-termičkom analizom ostatka nakon otapanja endotermni tok dehidracije oksidhidrata željeza (vjerojatno limonita) u boksitu. Sastav i struktura hidroksida željeza koji se nalaze u boksitu ispitat će se rentgenografskim i magneto-kemijskim metodama, a o rezultatima tih ispitivanja objaviti će se u posebnoj raspravi.

\* \* \*

Na koncu nam je dužnost, da se ovdje odužimo uspomeni dugogodišnjeg suradnika, pokojnog druga *Ivana Schneider-a*. On je savjesnim, nadasve marljivim i predanim radom i bitnomjeri pridonio kod naših istraživanja sastava i strukture jugoslavenskih boksita. Tako i većinu analitičkih radova, koji su započeti još god. 1946., te koji su služili podlogom za ovu publikaciju, zahvaljujemo drugu *Schneider-u*.

Iz Zavoda za fizikalnu kemiju Tehničkog fakulteta u Zagrebu, u saradnji sa Centralom za istraživanje boksita i aluminija, Zagreb.

Primljeno avgusta 1953



## S U M M A R Y

**Determination of Hydrargillite Content in Bauxites**

by

M. Karšulin and A. Lahodny

From the curves obtained by thermal dehydration it is not possible to determine quantitatively the hydrargillite content in bauxites, the loss of water being too complex.

Yet the hydrargillite content can be determined by the method of selective dissolution in sodium hydroxide solution of various concentration. This determination makes possible the calculation of mineral composition of bauxites.

Institut for Physical Chemistry  
of Technical Faculty in Zagreb  
and the Centre for Investigation  
of bauxites and alumina  
in Zagreb

Received, August, 1953.

**Literatura**

- 1) *M. Karšulin, A. Tomić i A. Lahodny*, Rad Jugoslovenske Akademije 276, 125 (195).
- 2) *R. Fricke*, Koll. Ztschr. 49, 229 (1929).
- 3) *P. A. Thiessen i R. Koeppen*, Zs. anorg. allg. Chemie, 189, 113, (1930).
- 4) Vidi: *G. Huettig i Garside*, Zs. anorg. allg. Chemie, 179, 49, (1929).
- 5) Vidi: *R. Abegg*, Hdb. d. anorg. Chemie IV. Bd. B 222 i dalje, Verlag S. Hirzel, 1930.

## Глине Аранђеловачког базена

од  
Ж. Васиљевића

Ватростална глина је резултат распадања углавном еруптивних стена, богатих фелдспатима. Главна компонента је каолинит ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  тј.  $SiO_2 - 46,54\%$ ,  $Al_2O_3 - 39,50\%$ ,  $H_2O - 13,96\%$ ). Специфична тежина износи 2,54 – 2,60. Каолинит се никада не јавља чист, те му се хемиски састав и особине мењају према односу  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , количини нечистоћа ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) и алкалија.

Са експлоатацијом глине отпочело се 1896 године у Швабиначком потоку, а 1910 године у лежишту Врбица. Оба ова налазишта су у Аранђеловачком басену ватросталних глина. У тим првим годинама глина је употребљавана за израду грнчарских производа и грађевинског материјала.

Прва фабрика за производњу шамотног материјала подигнута је 1873 године у Шторама код Цеља, а као сировина употребљавана је глина која је увожена из Чехословачке. После Првог светског рата, ова се фабрика оријентише на употребу глине из Бедиковштине, Глобоког и Аранђеловца.

Друга фабрика ове врсте у НР Словенији подигнута је 1936 године у кругу Жељезаре Јесенице.

У Србији пре рата глина је експлоатисана на примитиван начин и у незнатним количинама (око 6.000 *t* годишње), док се производња шамотног материјала обављала у два мала предузећа: „Алфа“ и „Фабрика шамота“, обе у селу Партизанима у близини Аранђеловца. Оба предузећа основана су 1935 године.

Поред ова два мала предузећа, власник фабрике шамота у Шторама подиже 1939 године фабрику шамота у Младеновцу.

Потребе земље у глини пре рата подмириване су добрим делом из увоза, првенствено из Чехословачке. Ово се најбоље види из статистичких података из 1939 године:

Увезено глине у сировом стању . . . . .	8.897 <i>t</i>
Увезено паљене глине . . . . .	3.933 <i>t</i>
Произведено у земљи сирове глине . . .	13.000 <i>t</i>
Од тога у Аранђеловачком базену . . . .	6.000 <i>t</i>

После ослобођења, у циљу смањења увоза глине, односно производа чија је сировинска база глина, почело се

са интензивним истраживањем. Откривена су налазишта глина са разним особинама, те је у неколико створена сировинска база не само за индустрију ватросталног материјала, него и за фину керамику, које уопште пре рата није било у земљи, и ако су потребе биле огромне. Не располажемо подацима за целу ФНРЈ, али дајемо податке о производњи сирове глине у НР Србији.

Година	Произведено тона	Индекс
1939	6.000	100
1945	900	15,0
1946	9.214	153,6
1947	18.751	312,5
1948	35.568	592,8
1949	64.640	1.077,5
1950	51.600	860,1
1951	42.832	713,8
1952	49.758	829,3

Производња 1952 године није ни изблиза крајња потреба наше индустрије. Нова велика фабрика шамота у Аранђеловцу, чија је изградња отпочела 1947 године, а дефинитивно завршена 1952 године, имала је 1952 године, и поред остварене производње, још увек мање више пробни погон. Поред тога, у изградњи се још увек налазе гиганти fine керамике: фабрика електропорцелана Аранђеловац и фабрике керамике Појатно (код Загреба), Титов Велес, Младеновац и Зајечар.

Пад производње у годинама после 1949 године проистиче из делимичне преоријентације фабрика шамота НР Словеније на своја ближа налазишта.

Постигнутом производњом глива у послератном периоду подмиривана је потреба индустрије ватросталних материјала, индустрије електропорцелана и fine керамике, као и потребе у глини за исплаку при дубинском бушењу. Па ипак, и у том послератном периоду вршен је, у мањим количинама, увоз квалитетне глине, паљене глине и каолина, ради оплемењивања домаће глине за потребе ватросталне, керамичке и електропорцеланске индустрије. Према статистици спољне трговине ФНРЈ, увоз ових производа у 1950 и 1951 години кретао се овако:

Земље из којих се увозило	Сирова ватр. глина		Паљена ватр. глина		Каолин	
	тона	000 Дин.	тона	000 Дин.	тона	000 Дин.
Белгија	1.324	1.223	80	146	—	—
З. Немачка	385	586	1.696	1.767	—	—
Аустрија	—	—	—	—	309,5	321
Укупно 1951	1.709	1.809	1.776	1.913	309,5	321
Укупно 1950	3.096	2.638	2.953,4	3.366	752,5	957

Основне сировине за производњу шамотног ватросталног материјала и осталих производа грубе и fine керамике има у извесним деловима ФНРЈ. Најпознатије појаве глина су: НР Србија — Аранђеловачки базен, Метриш (код Зајечара), околина Ваљева и др.

НР Македонија — Пехчево, Градешница и Доња Солња.

НР Хрватска — Бедековштина, Мославина, Славонска Пожега, Топуско, Бешлинац, Жељен, Пакрац, Крин и др.

НР Б и Х — Бусовача, Кобиља Глава, Мотајица.

НР Словенија — Ново место, Глобоко, Чрна (код Камника).

На основу до сада познатих резултата, највећи економски значај има налазиште ватросталних каолинских глина у Аранђеловачком базену. Јануара 1952 године, на саветовању геолога и рударских инжињера који се баве глинама, претставници осталих република (сем Србије) изјавили су, да не располажу у тим републикама квалитетним глинама за фину и санитарну керамику, а и резерве глина за шамотну ватросталну индустрију су ограничене, те и у тој гранн углавном рачунају са глинама Аранђеловачког базена. Једино је НР Б и Х рачунала са могућношћу примене својих глина, али је касније утврђено, да и њихове глине квалитетно не одговарају.

У овом реферату задржаћемо се само на оним лежиштима која су довољно испитана или, пак која су у току истраживања дала конкретне резултате тако да се могу узети као допуна за постојећу сировинску базу.

Већина појава глина и лежишта у земљи нису узети у обзир приликом прерачунавања укупних резерви зато што квалитетно не одговарају или што досадашња истраживања на појединим лежиштима нису поткрепљена веродостојним материјалом у погледу квалитета, резерви и њихове технолошке примене.

Ако са овог становишта размотримо проблем сировинске базе у овим индустријама, видећемо да је основно упориште лежишта глина у Аранђеловачком базену, које је поред тога што је највеће глиниште квалитетних глина у земљи и најбоље до сада испитано.

Радови на отварању рудника ватросталних глина у Аранђеловачком базену отпочели су 1935 године, на лежишту Швабинац у вези са подизањем две мале фабрике шамота у Партизанима. Друго лежиште Врбица отворено је за време окупације, а површински коп Рудовци 1946 године у циљу подмирења све већих потреба у ватросталној глини. Последњи погон овог базена — површински коп Лазине — отворен је 1948 године. Са рударским истраживањима форсирано је одмах по ослобођењу. Међутим, у тадашњем моменту постављао се је главни задатак — осигурање резерви за шамотну индустрију, са освртом углавном на ватросталност, док су остале квалитетне особине занемарене. Пројектовањем нових

фабрика електроцорцелана и fine керамике, приступило се и раду на том питању. Међутим, са темељнијом обрадом глина отпочело се тек 1951 године.

#### Геологија Аранђеловачког базена

Јужни обод Аранђеловачког базена састоји се из гранита и старих палеозојских шкриљаца. Северни обод у геолошком погледу доста је једноставнији и састоји се у источном делу од седимената креде (глинаца, кречњака и пешчара), док је у наставку, идући према западу, овај базен затворен једном 8 км. дугачком дацитском гредом, која се завршава код села Рудовци.

На плећима ове дацитске греде често се налази на партије кредног кречњака као ерозионих остатака. На западу у облику језика, у овај базен залази плиоцен Колубаре, претстављен углавном глинама са местимичним појавама лигнита. Даље према западу, ова серија прелази у продуктивни део Колубарског базена.

Ако посматрамо седименте Аранђеловачког базена, онда имамо следећу слику смене фација по вертикали: од грубо зрнатог материјала (конгломерата), преко песковитог материјала и угља, до fino дисперзних глина, па затим обратно преко глина до песковитих стена и конгломерата. Таква смена фација носи назив потпуног циклуса и јавља се као функција колебања тектонских покрета у овој области. У зависности од брзине колебаљивог кретања и других услова, неки од чланова потпуног циклуса могу отсутствовати, и тада ми тај циклус називамо неразвијеним циклусом. Сем тога постоје још накнадно уништени циклуси, чији су горњи делови услед ерозије до извесне дубине уништени (Лазине).

У градњи сваког циклуса може се разликовати трансгресивни део — од најгрубље зрнатих стена до угља, глине или карбонатних стена, и горњи регресивни део — од глине или карбонатних до следећих грубо зрнатих стена.

Ватросталне глине заузимају у циклусу одређени положај у његовом трансгресивном копненом делу и налазе се обично усред слојева глина различитог састава.

На основу горе изнетих чињеница може се закључити да се спуштање аранђеловачког рова није извршило моментано, односно да није спуштање везано за један уски период, него је оно ишло сукцесивно и скоковито паралелно са седиментацијом. На извесним временским раздобљима, разуме се све у трајању хелвет-тортона, било је и извесних отступања у брзини спуштања и величини скока, што је разумљиво доводило и до промене у квалитативном смислу литогенезе — стварајући данашњу серију разноврсних седимената.

Посебан значај у Аранђеловачком базену имају седименти у ужој околини села Буковика, који су најбогатији и

економски најважнији у погледу каолинских глина. Углавном се на овом простору могу да издвоје 4 лежишта која су приближно исте величине. Прво и најзападније било би лежиште на брежуљку Таванчик (Швабинац II), које се у облику једне елиптичне синклинале простире правцем ЗСЗ-ЈЈИ и запрема око 10.000  $m^2$ . Оно се, идући према истоку, одвојено дилокационом зоном, наставља у позната лежишта Швабинац и Врбицу, која су такође синклиналног типа. Крајња источна тачка овог низа лежишта претставља антиклинално лежиште Лазине.

Ако погледамо овај низ лежишта, видећемо да је то једна врло узана, 500  $m$  широка и 2  $km$  дугачка зона, која се правцем З-И провлачи између гранитских масива са јужне и дацитских купа и седимената креде са северне стране. Свуда око ове каолиноносне депресије налазе се стерилни терени (у односу на каолински слој), претстављени углавном јако глиновитим слабо издеференцираним, местимично гвожђевитим кварцним песковима, са по којим сочивом глине.

У стрмим отсецима реке Пештан могу да се лепо виде отворени профили, моћности преко 20  $m$ , састављени од незаобљених комада кварца, шкриљаца, гранита, гнајса, пегматита и осталих кристаластих стена.

Положај ове депресије, са каолинским слојем, врло је интересантан и необичан. Одмах се запажа, да се она налази у непосредној близини дацитских односно кредних седимената, и да у генетском погледу претставља интересантан феномен. Тако рећи само стотину метара удаљено од кредног обода, наилазимо на тако фино дисперговану глинену супстанцу, на којој се није одразио утицај приобалне средине са грубим седиментима.

Да би се горе изнесене чињенице у вези са егзистовањем каолиноносне депресије могле јасније тумачити и прихватити, морамо поново да се вратимо на постанак аранђеловачког тектонског рова. Наиме, за време стварања велике аранђеловачке раселине, правца И-З, дуж гранитних масива (садашња линија — иначе се раседање извршило у самој гранитној маси и осталим повлатним седиментима), која је и оковтурисала јужна ивица тектонског рова, као и последица механичких напрезања дна рова створмо се низ степеничастих раседа, од којих су неколико њих, уза саму северну ивицу, успели да оформе једну узану и по пружању око 2  $km$  дугачку депресију, која је касније одиграла главну улогу за акумулирање корисног материјала, у овом случају најфинијих седимената — глина. Ако се све ово посматра као једна целина, добија се утисак, да се овде радило о једном великом природном уређају за шлемовање глинене материје.

\* \* \*

У геолошком погледу, односно самог постанка појединих лежишта Аранђеловачког базена, можемо да углавном разликујемо два типа:

а) примарна лежишта, тј. она, која се данас налазе на месту свога постанка, а везана су за еруптивне стене (гранит и дацит) од кога су и постала, и

б) секундарна лежишта, која су настала преталожавањем материјала из примарних лежишта у морској средини, и која претстављају члана седиментне серије терцијерних слојева.

У практичном погледу постоји знатна разлика између ова два типа, како у вези са обликом и пространством, тако и у њиховом квалитету. Примарна лежишта имају обично неправилан облик и релативно мање пространство али им је већином квалитет, обзиром на ватросталност, бољи. Секундарна лежишта имају облик слоја и јављају се на већем пространству. Код секундарних лежишта, међутим, квалитет се чешће мења, како у хоризонталном, тако и у вертикалном правцу.

У групу примарних лежишта спадају појаве и локалности Остењак и у пределу Каменити—Жути Оглавак.

Лежишта високо ватросталних глина Остењка позната су и од раније. То су сочиваста нагомилавања високо ватросталног каолина (flint clay) чије су појаве везане за контактне линије дацита и блокџва кредних кречњака. Постанак ових лежишта везан је такође са поствулканском фазом у овој области, где је преображај дацитских стена извршен под утицајем хидротермалних процеса. Проналажење и откривање ових сочива врло је тешко и једино је могуће рударским истрагама. Сочива су врло ограничена, како по количини тако и по пространству. Обично у близини ових појава налази се на обилна изливања хидро-кварца (опала). Те термалне линије су врло добри индикатори за даље истраге.

Приликом геолошких испитивања у овим локалностима наишло се на неколико места на појаве каолинисаног и пропицитисаног дацита. Појаве су делимично откривене тако да се њихово простирање по површини може тешко пратити и ограничавати. Ако се у целости посматра ова дацитна греда, која се простира преко 8 км може се рећи да се ретко може наићи на здраву и чврсту стену неначету процесима пропицитизације и каолинизације.

Многобројне појаве опалских жица, чести налазак вулканских пројектила, појаве контамног матаморфизма и широко распрострањење пропицита, све то говори о обилној вулканској и поствулканској акцији на овом делу Аранђеловачког базена. У овом случају за нас је нарочито важна поствулканска акција, која је хидротермалним процесима и пнеуматолизом деструктивно деловала на дацитске стене, стварајући изолована гнезда као инских примарних глина, или, што је чешћи случај, многобројне појаве каолинираних дацита који у виду дебље или тање коре леже преко нераспаднутих дацитских стена.

У генетском погледу ова лежишта су врло интересантна. Ово је прави тип примарних лежишта, која међу осталим

налазиштима у земљи отступају по својим специфичностима. Основна карактеристика, која даје високу вредност овој силовини је врло низак садржај  $Fe_2O_3$  и на извесним местима доста висок садржај  $Al_2O_3$ , што углавном зависи од типа лежишта, разуме се у вези са степеном каолинизације и пропилитизације.

Пошто овде нисмо у могућности да структурно прикажемо сва до сада откривена лежишта, задржаћемо се на једној од највећих које је и више испитано. Тип лежишта Каменити Оглавак, како генетски тако и структурно претставља једну врло сложну геолошко-петрографску асоцијацију. Поставак овог лежишта везује се за једну хидротермалну линију која је досада откривена на дужини од 1 км. Дуж те термалне линије извршила се интензивна пропилитизација дацитских стена праћена местимично у дубљим деловима и потпуном каолинизацијом, тако да се углавном дуж те термалне линије могу издвојити три лежишта која су уоквирена пропилитизацијом стенама. Дакле, лежиште Каменити Оглавак структурно не претставља једну целину него три изолована лежишта везана преко пропилита. Овакав начин јављања каолинских партија знатно отежава истражне радове, а нарочито дубинско бушење.

Поред ових појава на Каменитом – Жутом Оглавку, констатоване су сличне појаве у реону Рудовачког Остењака: Бучје и Буков Поток. У генетском погледу лежишта су истог поставака, а на основу хемиских анализа утврђен је сличан квалитет. Количине ових каолинисаних партија су огромне и достижу на извесним местима дебљину и преко 30 метара.

Ван познатих примарних лежишта на дацитском масиву, могу се срести на граниту мање појаве каолинисаног гранита као и нагомилавања примарног каолина у мањим количинама и удубљењима на самом граниту, чисто егзогеног порекла.

На више места имамо сочиваста или у виду трака нагомилавања глине као продукта распадања шкриљаца. Ту се углавном ради о аргилошистима, док се местимично налазе и партије микашиста и филомитикашиста. Глина је врло слична Крушевичкој глини, само је нешто маснија и спада у киселе глине. Често се у њима нађе и по неки облутак кварца, као нераспадан остатак матичне стене. Ово убедљиво говори да су ова лежишта постала на месту распадања шкриљаца. Такве појаве имамо југо-источно од Аранђеловца на источним падинама Букуље (Јарчева Коса), затим у пределу села Гараша, на западној падини Букуље.

Све остале појаве – у Рудовцима и Буковику припадају типу секундарних лежишта.

По генези лежишта делимо :

а) лежишта постала од гранита – Лазине, Врбица, Швабинац, Крушик;

б) лежишта постала од дацита – Рудовци, Остењак, Оглавак;



в) лежишта постала од шкриљаца — Крушевица, Дрен, Лукавички Поток, Јарчева Коса.

Боја каолинске глине указује на примесе оксида који бојадишу. У већини случајева, сви се ови оксиди сматрају штетним. Отуда се високо-квалитетне сировине каолина одликују белом бојом. Оксиди гвожђа, титана, калцијума, магнезијума, калијума и натријума називају се природним топителјима, јер они утичу на снижавање температуре топљења каолина.

Основни део глинене супстанце досада испитаних седиментних лежишта, како оних чија је провенијенца гранит, тако и оних чија је провенијенца дацит, у свима случајевима је каолинит, што је доказано рендгенографским и термичким анализама.

#### Резерва и квалитет

Досада су испитана лежишта Лазине и Швабинац, већим делом испитано лежиште Рудовци, делом испитано лежиште Врбица. Обзиром на велику резерву лежишта Рудовци (6,000.000 тона), даље испитивање тог лежишта није приоритетно. Лежиште Врбица налази се моментано још у стању истраживања и претпостављамо, да ће његово истраживање углавном бити завршено у овој години. Неиспитана су лежишта: Крушик (код Партизана), Крушевица (између Партизана и Рудоваца), Дрен и Лукавица (код Лазаревца) и Јарчева Коса, затим примарни каолини на простору између Партизана и Рудоваца, и каолинисани дацит околине Рудоваца. На каолинисаном дациту вршена су истраживања у 1952 г. у рејону Каменити Оглавак, али су обустављена док се у потпуности не реши његова технолошка примена.

Поред ових лежишта која са испитаном околином износе укупно 40 км<sup>2</sup> остало је да се испита преосталих 60 км<sup>2</sup>, који чине белу мрљу на Аранђеловачкој карти глина, а који по свом положају могу да буду носиоци корисних сиралита.

Досадашња испитивања дала су следеће резултате (стање 20-III-1953 год.):

#### 1) Лежиште Лазине

Потпуно истражено лежиште. Резерве износе А и В — 600.000 тона. Ову количину није могуће целу извадити дневним копом, тако да би се око 50% морало вадити јамским радовима. Ватросталност 32/33 SK. Однос резерви SK 32 према SK 33 износи 60%:40%. Квалитет —  $Al_2O_3$  — 32 — 33%,  $Fe_2O_3$  — до 3%,  $SiO_2$  — до 50%, RO (сем гвожђа) до 2% губитак жарења 12%.

	$CaO$ — 0,55%
	$MgO$ — 0,45%
$K_2O, Na_2O$ —	0,35%
	$TiO_2$ 0,60%
	1,95%

Лежиште Лазине претставља крајњу југо-источну тачку раније поменути каолиноносне депресије. То је једна неправилна антиклинала са еродованим теменом, које је касније поново покривено рецентним седиментима. Структурни облик ове антиклиналне боре јако је деформисан, а реконструкција је знатно отежана, јер се слојевитост уопште не запажа. Одвајање појединих слојева каолинске глине једино је могуће на основу боје и квалитета слојева. По свој прилици каолинска глина Лазине по свом стратиграфском положају претставља најстаријег члана седиментне серије каолинских глина у Аранђеловачком базену. Овај се однос може да констатује на терену, где се јасно види да лазиначка глина тоне под слојеве лежишта Врбица. Уосталом, дубинским бушењем доказана је лазиначка глина испод Врбичког слоја. Идући према истоку преко потока Решетари, дотада компактна серија различито обојених глина, цепа се у неколико слојева, који се касније потпуно исклињавају. Према северу, слојеви глине прелазе бочно у серију крупнозрних глиновитих кварцних пескова, који се идући даље настављају у агломератичне седimente претстављане облутцима шкриљаца, кредних лапора, пешчара и облутцима гнајса и гранита.

Само лежиште захвата простор од око  $20.000 m^2$ .

У подини овог лежишта налазе се зеленкасти глиновити пескови преко којих лежи танак слој угља, затим тамна масна угљевита глина моћности 3 – 5 метара, преко које лежи плава масна лазиначка глина моћности 8 – 12 *m*. На појединим местима у облику издужених сочива дебљине од 1 – 3 *m* налази се бела лазиначка глина врло доброг квалитета и високе ватросталности.

Укупно узевши цео тај комплекс глина, како у вертикалном, тако и у хоризонталном смислу, варира у погледу квалитета ватросталности и механичких примеса. На појединим местима, у маси глине налазе се сочива, прилично великих размера, белих глиновитих кварцних пескова, који су такође ватростални (31 – 32 SK), али који за сада немају никакве примене и само штете, својим присуством, читаве блокове околних глина. За сада се експлоатише само плава лазиначка глина ватросталности 32/33 SK, која је најчистија у средишњем делу лежишта, јер је са ниским процентом гвожђа и без механичких примеса.

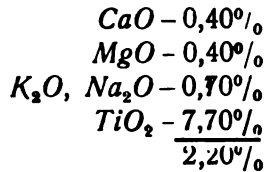
Цело лежиште испресецано је малим раседима и једним већим раседом правца ЈИ-ССЗ, којим је кварцна маса доведена и у исти ниво са плавом масном глином.

Истраживања су потпуно завршена и резерве утврђене. Укупно је избушено 23 дубљих и 9 плитких бушотина.

По могућности експлоатације, на добивање отвореним копом долази 256.000 тона, док се остатак од 344.000 *t* може да вади само јамским копом.

## 2) Лежиште Рудовци

До сада истражене резерве износе *A* и *B* - 2,500.000, *C* - 3,500.000 тона односно укупно 6,000.000 тона. Ватросталност 32/33 *SK*, једнакомерна. Квалитет -  $Al_2O_3$  - 32 - 33%,  $Fe_2O_3$  - до 3%,  $SiO_2$  - до 50%, *RO* (сем гвожђа) - до 2,2%. Губитак жарења - 12,7%, просечни састав топитеља:



Лежиште каолинске глине у Рудовцима припада продуктној серији колубарског базена, односно оно се налази на крајњој источној тачки тог базена где су изданци угљених слојева, и где се продуктивна серија Колубаре наслања на чело дацитске аранђеловачке греде. Ту, на узаном простору између изданка угљеног слоја и дацитског масива, исталожила се фина каолинска супстанца високе ватросталности. Лежиште захвата скоро 1 км<sup>2</sup> и врло је хомогено по квалитету. Слој глине је скоро хоризонталан; местимично му је горња површина неравна, што је последица накнадне ерозије дилувијалних токова. На тим местима обично се наилази на речни шљунак, кога су поменути токови оставили за собом. Дебљина слоја варира од 6 - 12 m, глина је плавичасто сиве до мрке боје (услед органских материја), јако је пластична и масна.

Ова глинена плоча постепено се искљинава идући према дациту, док се према западу, идући ка угљу, цепа у неколико тракастих прослојева угљевите глине, који, идући даље према западу, прелази у неватросталне или слабо ватросталне глине које се налазе у повлати угља.

Глине су несумњиво плиоценске старости и нешто млађе од колубарских слојева лигнита. Наласком бипирамидалног кварца у овој глини, потврђено је да је постанак ових глина генетски везан за дацит. У непосредној близини лежишта издиже се дацитски масив Рудовачког забрана који је углавном и дао материјал за стварање ових глина. Постепеним прелазом од ове дацитске масе, преко агломератичног материјала, полураспаднутих дацита и ситнозрних глиновитих кварцних пескова, ова генетска веза постаје још јаснија. На југу се ово лежиште постепено исклињава и каолински слој излази на површину. Резерве глине врло су велике и даље истраге за сада су непотребне.

Избушено је укупно 56 бушотина.

3) *Лежиште Швабинац*

Потпуно истражено лежиште. Резерве износи  $A$  и  $B = 35.000$  тона квалитетне глине са садржајем  $Fe_2O_3$  до  $2,5\%$ . Ватросталност  $SK - 33/34$ . Квалитет  $Al_2O_3 - 34\%$ ,  $SiO_2 - 51\%$ ,  $RO$  (сем гвожђа) до  $2\%$ . Губитак жарења  $12\%$ . Просечни састав топитеља:

$CaO$	$- 0,13\%$
$MgO$	$- 0,41\%$
$K_2O, Na_2O$	$- 0,80\%$
$TiO_2$	$- 0,65\%$
	$1,99\%$

Лежиште Швабинац претставља синклиналу правца скоро 3-И, чији је источни део отсечен једним маказастим раседом и спуштен за око  $20\ m$  у односу на лежиште Врбицу. Распон синклинале је веома мали и износи око  $250\ m$ . Северно крило синклинале јако је стрмо, скоро око  $80^\circ$  док је јужно врло благо, са око  $20^\circ$ . На основу бушотина које су лоциране на  $25$  метара пад је следећи: прво  $80^\circ$ , затим  $40^\circ$ , а даље постепено пада. Ова синклинала, отприлике на средини свога простирања, благо је заталасана, тако да се ово лежиште дели на две половине — јужну и северну. Северна је знатно дубља (кота  $200$ ), док је јужна врло плитка (кота  $240$ ) и завршава се природним изданцима.

Каолинисани слој је прошаран сивим и тамним седиментационим пругама, које су последице обојења разних оксида и хумусних материја. Код веће концентрације гвожђа, линије су наранчасте (шарени каолин). Неједнака концентрација бојених оксида и хумусних материја, комбиновано са ритмичком седиментацијом, дало је негде у већој, а негде у мањој мери, ту шароликост глинене супстанце. Углавном, по квалитету, нарочито у погледу гвожђа и ватросталности, лежиште се може поделити на два дела — северни и јужни. Северни део, који је знатно мањи, квалитетно је много бољи од јужног већег дела, који је скоро неупотребљив.

Лежиште је у западном делу раседнуто раселином правца С-Ј, која пролази долином Швабиначког потока. Потврду за ово дали су рударски радови у самом потоку, као и један изданак откривен прошле године, где су слојеви скоро преврнути поменути раседом.

Према СЗ преко ове дислокационе зоне, лежиште Швабинац се наставља у Швабинац II, који још није детаљно истражен, али који у погледу квалитета и количина донекле обећава.

Укупно од 1947 до 1952 године избушено је 26 бушотина, од чега 8 негативних (бушено пре 1951 године) и 18 позитивних. На лежишту Швабинац II избушено је од 1947 до 1952 године 14 бушотина, од чега 10 позитивних и 4 негативне. Ово лежиште по структури потсећа на Швабинац, али изгледа да је квалитет лошији.

## 4) Лежиште Врбица

До сада истражене резерве износе · 404.000 тона,  
 од чега: до 2%  $Fe_2O_3$  (просек 1,7%) · 162.000 тона,  
 од 2–2,5%  $Fe_2O_3$  (просек 2,28%) · 142.000 тона,  
 од 2,5–3%  $Fe_2O_3$  · · · · · 100.000 тона.

У ове резерве није урачуната глина са преко 3%  $Fe_2O_3$ .  
 Ватросталност — за глину до 2,5%  $Fe_2O_3$  — 34 SK, за глину  
 од 2,5–3%  $Fe_2O_3$  — 33/34 SK. Квалитет —  $Al_2O_3$  — 34%,  
 $SiO_2$  — 51%, RO (сем гвожђа) — до 2%. Губитак жарења 11%.

У средишњем делу каолинског терена налази се до сада  
 упознато највеће лежиште каолинских глина Врбица. Истра-  
 живања на овом делу терена отпочела су 1947 године, када  
 је ово лежиште у источном делу на изданку и отворено.  
 Истраживања су касније повремено вршена с тим што су од  
 1951 године почела да се систематски врше. Укупно је до  
 сада избушено 57 бушотина дубине од 60 до 120 м. У 1952  
 години избушен је највећи број бушотина. Врбичка каолин-  
 ска глина до сада је само хемиски испитана, те квалитетно,  
 у погледу садржаја алуминија, гвожђа и по ватросталности  
 одговара по досадашњим захтевима. Истражни радови нису још  
 завршени.

Лежиште Врбица као структурна целина претставља  
 једну деформисану синклиналу плисiranу благим наборима  
 на неколико места. Континуитет слојева идентичан је Шва-  
 бинцу и углавном се ређају слојеви: као стална подина чвр-  
 ста и крта зелена песковита глина; преко ње долази танак  
 слој 30–40 см угља; затим каолински слој од 2–6 м; преко  
 њега лежи слој руменкастог, јако оксидисаног песковитог  
 каолина, локално званог каолински окер, моћност 3–6 м;  
 преко ових стандардних слојева, који су констатовани у  
 свим бушотинама, долази 20–40 м моћности серија ситно-  
 зрних и крупнозрних глиновитих и гвожђевитих пескова  
 жуте и црвене боје; серију завршавају сивкасти глиновити  
 кварцни пескови и жута земљава песковита глина. Лежиште  
 Врбица у свом пружању јасно је ограничено. Са западне  
 стране отсечена је од лежишта Швабинац једним маказастим  
 раседом правца С-Ј. Са јужне и источне стране завршава  
 се природним изданцима, док према северу благо тоне. Даље  
 пружање према северу и контуре тог дела лежишта одре-  
 диће се истрагама у 1953 години. Претпоставља се да ће се  
 и овај део завршити изданцима. Неки раседи, сем у источном  
 делу, истраживањима нису доказани.

Гледана у целини, Врбица претставља једну округласту  
 левкасту синклиналу са неравном ободном линијом. Гледана  
 у склопу са осталим лежиштима у Буковику, она се пружа  
 (дужа оса) ЗСЗ-ИЈИ. Каолински слој је сивкасте до плавич-  
 често беле боје са јасним седиментационим пругама.

По квалитету, слично Швабинцу, лежиште се може по-  
 делити на два дела: јужни, који у погледу квалитета (гвожђе-

ватросталност) не задовољава потребама индустрије, и северни део. Северни део, који уједно претставља најдубље делове синклинале, квалитетно одговара, само се и од њега морају одбацити ободни делови онечишћени оксидом гвожђа и лискуном.

По пространству, Врбица захвата око 150.000  $m^2$ .

#### Остала лежишта

*Крушик.* — Избушено свега 5 оријентационих бушотина до 30  $m$  дубине. Добивени резултати показују, да је лежиште врло нехомогено у погледу квалитета, а нарочито у погледу ватросталности и садржаја гвожђа. Свега једна од 5 помених бушотина наишла је на слој ватросталне глине (SK-28) док су остале бушотине дале негативне резултате у погледу ватросталности. Међутим, из већ откопаваних делова лежишта узете анализе дале су ватросталност SK-32. На темељу досадашњих истрага не може се закључити о количинама а ни о квалитету, али се може рећи да не долазе у обзир за ватросталну индустрију (сем грубе керамике — цеви и плочице).

*Крушевица.* — Може се сматрати да је ово лежиште потпуно неиспитано, сем неколико хемиских анализа, које су са површине. На основу досадашњих плићих раскопа, које су приватници извршили (употребљавано за циглу и цреп), могу се ове појаве пратити на ширем пространству. Међутим, на основу тих појава не могу да се извуку закључци о дебљини слоја и о квалитету. Ово је лежиште киселих глина ( $SiO_2$  око 70%) настало распадањем околних шкриљаца. Глина је плавичасте боје, местимично прошарана кварцним песком и лискуном.

*Јарчева Коса.* — Никакве истраге нису до сада вршене, сем теренских посматрања. Глина је слична типу Крушевичке глине и јавља се на широком простору.

*Дрен.* — Ово лежиште познато је на основу теренских посматрања, а поред тога отворено је и од стране приватника. На основу једне хемиске анализе са тог отвореног дела, види се, да је то глина ватросталности 34 SK са 33,25%  $Al_2O_3$ . Разуме се да је ово недовољан податак и да лежиште треба детаљније испитати.

*Лукавички Пошок.* — Ово су лежиште експлоатисали приватници, али ближим податцима не располажемо.

*Каменишти Оглавак.* — Ово је лежиште претстављено каолинисаним дацитима, јако варијабилног састава, где се ватросталност креће у широким границама од -26 SK до 32 SK, а садржај  $Al_2O_3$  од 24 до 32%,  $Fe_2O_3$  од 0,4 до 3%. Гвожђе није у целој маси подједнако распрострањено, него се је, као производат накнадног распадања здравијих партија

дацита, исталожило у облику скрама дуж прлина и пуко-тина. Овде нисмо урачунали гвожђе примарног порекла. Овакав распоред гвожђа доводи до разноликости у квалитету каолинисане масе. До сада је избушено свега 5 оријентационих бушотина у укупној дужини од 150 *m*.

Квалитет глина Аранђеловачког базена у потпуности одговара за производњу ватросталног материјала. Исто тако одговара и за фину керамику и електро-порцелан, сем што се није до сада могла постићи снежна белина производа услед разних металних оксида, које садрже глине ових налазишта. Фина керамика и електро-порцелан могу да троше глине квалитета Швабинац-Врбица, а шамотна индустрија све поменуते квалитете.

Ради упоређења квалитета глина Аранђеловачког базена са глинама које су увожене из иностранства, дајемо следећи преглед, који нам показује да наше глине нешто мало изостају по квалитету од увожених.

Ове је анализе извршио инж. *Ronau* у лаб. фабрике шамота „Душан Петровић-Шане“ у Аранђеловцу.

Тип домаћих и страних глина	SK	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> у печеном стању %
<i>Аранђеловачки базен:</i>		
Лазине	32/33	35,68
Рудовци	32/33	35,15
Швабинац	33/34	37,71
Врбица	34 33/34	38?
<i>Белија</i>	30	25,63
<i>Немачка</i>		
Тип 23/46	34	40,00
Везна глина	33	39,00
<i>Баварска</i>		
Тип AV	33	38,33
Тип 31/94	33/34	39,87
<i>Чехословачка</i>		
Пија	35	—
Exelsior	34	—
SP-9	34	40,75

Рудник ватросталне глине,  
Буковик

Примљено јуна 1953

## S U M M A R Y

**The Clays of Arandjelovac Basin (Serbia)**

by  
 Ž. Vasiljević

The exploitation of Arandjelovac clay in a rather small quantity began in Svabinac in 1896 and in Vrbica in 1910.

Before the Second World War the total quantity of worked clay amounted to 6.000 tons per year. Two small refractory factories were built in 1935. A new refractory work was built in Mladenovac in 1939.

After the Second World War the production of clay in Serbia increased very much, from 9214 tons in 1946 to 64.649 tons in 1949 and 49.758 tons in 1952, respectively.

Prospecting work for refractory clays began in the district of Arandjelovac in the locality Svabinac in 1935. The second bed was opened in Vrbica under the German occupation and the third in 1946 in Rudovci. Lazine was the last bed opened in this district.

Geologically Arandjelovac basin was formed from granite and paleozoic schists. The sediments show the complete cycle of facies.

There are four beds of economical importance: Švabinac, Rudovci and Vrbica (sinclinal flexures) and Lazine (anticlinal flexure). All these beds form a zone 0.5 km wide and 2 km long.

The reserves A and B of Lazine attain up to 600.000 tons. This clay very probably represents the oldest layers of sedimentation series in Arandjelovac basin.

The reserves A and B of Rudovci attain up to 2,500.000 tons and with the reserve C one may expect 6,000.000 tons.

The bed of Švabinac can have 35.000 tons of good refractory clays.

The reserves of Vrbica attain up to 800.000 tons.

Mines of Refractory Clays,  
 Bukovlk.

Received, June, 1953.





## Глине у НР Србији

од

Душана Стангачиловића

Наше познате секундарне каолинске глине можемо поделити у две групе:

I Типичне ватросталне глине

II Каолинске глине за порцелан и рефракторни фајанс

### I Ватросталне глине

Локалност	Аранђеловачки базен (Arandjelovac)		Колубарски базен Пркосава-Рудовци Prkosava-Rudovci
	Лазине	Крушевица	
Минералошки састав Mineralogical composition	<p>Каолинит Kaolinite</p> <p>Механичке примесе: Кварц, фелдспати, мусковит, биотит, хлорит, магнетит, циркон, органске материје</p> <p>Mechanical admixtures: quartz, feldspar, muscovite, biotite, chlorite, magnetite, zircon, organic substances</p>	<p>Каолинит Kaolinite</p> <p>Механичке примесе: Кварц, фелдспати, мусковит, биотит, хлорит, магнетит, хематит, лимонит, сфен, илменит, рутил, циркон</p> <p>Mechanical admixtures: quartz, feldspar, muscovite, biotite, chlorite, magnetite, haematite, limonite, sphene, ilmenite, rutile, zircon</p>	<p>Каолинит Kaolinite</p> <p>Механичке примесе: — Примарне — Кварц, ортоклас, плагиоклас, биотит, мусковит, хлорит, магнетит, циркон, органске материје — секундарне — Гипс, калцит, вивијанит</p> <p>Mechanical admixtures: primary: quartz, orthoclase, plagioclase, biotite, muscovite, chlorite, magnetite, zircon, organic substances; secondary: gypsum, calcite, vivianite.</p>
Боја Colour	Сивкасто-љубичаста и црна grayish violet and black	Сивкаста Grayish	Сивкасто-плавичаста Grayish blue
Спец. тежина Specific gravity	2,54—2,59	2,60	2,54—2,56
Ватросталност Cone number (Segger)	SK 82—88	SK 26—32	SK 32—38

Хигроскопност*) Hygroscopicity	до 23%	до 16%	до 29%
Atterberg-ове границе конзистенције (Atterberg plastic limits): Граница течливости (Liquid limit)	80%	60%	110—112%
Граница пластичности (Plastic limit):	30,9% високопластична	24% пластична	45—48% тиксотропна — ball clay — високопластична

*Хемиски састав ватросталних глина*

Локалност	Аранђеловачки базен (Arandjelovac)		Колубарски базен Пркосава-Рудовци Prkosava-Rudovci	
	Лазине	Крушевица		
SiO <sub>2</sub>	46,75—50,61 %	58,39—67,45 %	сиров 52,74 %	52,14 %*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,28—35,74 %	21,72—26,74 %	31,58 %	32,26 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,67—3,20 %	1,78—3,55 %	2,79 %	2,69 %
TiO <sub>2</sub>	0,12—0,20 %		0,69 %	0,60 %
CaO	0,29—0,86 %	0,73—1,60 %	0,30 %	0,20 %
MgO	траг. — 0,62 %	0,49—0,96 %	0,10 %	0,06 %
SO <sub>3</sub>	0,06 %		0,07 %	
K <sub>2</sub> O	{ 0,35 %	{ 0,64 %	0,54 %	0,53 %
Na <sub>2</sub> O			0,16 %	0,14 %
Губит. жарењем Loss on ignition	11,32—12,25 %	6,31—9,60 %	11,12 %	11,38 %

Анализе рађене на Технолошком факултету ТВШ у Београду и у лабораторији Фабрике шамота у Аранђеловцу

\* фракција 0,001—0,010 mm

*Гранулометрички састав ватросталних глина*  
*Particle size of clays*

	< 2 μ	2—20 μ	> 20 μ
Лазине	63,0 %	25,0 %	12,0 %
Крушевица	28,0 %	42,0 %	30,0 %
Рудовци	60,0 %	23,0 %	17,0 %

*Лежиште ватросталних глина у Лазинама*

Каолинске високопластичне ватросталне глинe јављају се у виду издуженог сочива у миоценским седиментима Аранђеловачког базена, а због повољних геолошких прилика експлоатација је олакшана и обавља се површинским копом.

Захваљујући повољним условима седиментације под којима је ова глина наталожена, имамо у лежишту како хоризонтално, тако и вертикално исте особине, односно квалитет.

\*) Рудничка влажност

Запажене механичке примесе — минерали — претстављају само минералoшку појаву. Сивкасто љубичаста и црна боја глине потиче од фино дисперсних органских материја и аморфног стања гвожђа. Слободан силицијумдиоксид се углавном јавља у аморфном стању, а врло мало у фино дисперсном.

Хемиски састав не показује велике варијабилности с обзиром на услове седиментације, а у вези с тим и ватросталност је скоро константна у целом лежишту.

Гранулометриски састав глине показује скоро исту расподелу честица по фракцијама у целом сочиву са незнатним отступањем од датих вредности. У вези с великом дисперсношћу честица и присуством колоидних органских честица, ова глина показује повишене вредности Atterberg-ових граница конзистенције, повишену хигроскопност, па чак и тенденцију ка тиксотропији.

#### *Лежиште ватросталних глина у Крушевици*

Велике насlage миоценских ватросталних глина у Крушевици показују разноврстан квалитет, али претстављају драгоцену сировину за полукиселе шамотне опеке. Богате су садржајем слободног силицијумдиоксида било у виду кварца или аморфног оксида што зависи од променљивости гранулометриског састава.

У вези с променљивим механичким саставом мења се и однос механичких примеса, односно хемиски састав и физичке особине глине. Овима сличне глине налазе се у Крушику и оне су такође погодна сировина за полукиселе шамотне опеке.

#### *Лежиште ватросталне глине код Рудоваца (Колубарски базен)*

Моћне плиоценске насlage глина леже у повлати угљоносне формације и то готово хоризонтално. Ватростална глина се иначе јавља и као уметак између првог и другог угљеног слоја. Како терцијар трансгресивно налаже на даците у Рудовачком заливу, то су ови матична стена за стварање глине. У зависности од начина постанка и положаја у лежишту, глина показује скоро увек исти хемиски, минералoшки и гранулометриски састав, ватросталност и остале физичке особине у хоризонталном и вертикалном смислу. Мирна седиментација условила је ову стандардност сировине, каква се иначе тешко постиже чак и селекцијом. Како глина показује велику финоћу честица, то је и присуство поменутих механичких примеса незнатно, што се уосталом види и из хемиског састава фракције 0,001—0,010 mm. Слободни силицијумдиоксид у незнатном проценту се јавља као финодисперсни кварц, а у знатно већем проценту као аморфан. Стање оксида гвожђа и титана је такође аморфно.

У зависности од финоће честица и финодисперсних органских материја, глина показује врло високу хигроскопност, високе вредности Atterberg-ових граница конзистенције и умерену до умерено високу тиксотропију.

На основу добивених вредности ових особина ова се глина убраја у ред правих ball clays. Као таква она је изванредан пластификатор, а може се употребити за исплаку при дубинском бушењу и за пречишћавање у рафинеријама.

### II Каолинске глине за порцелан и рефракторни фајанс

Локалност	Аранђеловачки базен (Arandelovac) Лазине, Врбица, Швабинац	Источна Србија East Serbia Метриш, Јасеница, Трњане	Западна Србија Уб, Слабина, Памбуковица и др. West Serbia
Минералoшки састав Mineralogical composition	Каолинит Kaolinite Механичке примесе: Кварц, ортоклас, плагиоклас, микроклин, мусковит, биотит, хлорит, магнетит, хематит, лимонит, циркон, турмалин, апатит, гранат, берил, рутил, илменит, сфен Mechanical admixtures: quartz, orthoclase, plagioclase, microcline, muscovite, biotite, chlorite, magnetite, haematite, limonite, zircon, tourmaline, apatite, garnet, beryl, rutile, ilmenite, sphene	Каолинит Kaolinite Механичке примесе: Кварц, ортоклас, плагиоклас, мусковит, биотит, магнетит, циркон, апатит, сфен Mechanical admixtures: quartz, orthoclase, plagioclase, muscovite, biotite, magnetite, zircon, apatite, sphene	Каолинит Kaolinite Механичке примесе: Кварц, фелдспати, мусковит, биотит, магнетит, лимонит Mechanical admixtures: quartz, feldspar, muscovite, biotite, magnetite, limonite
Боја Colour	Бела — сивкаста White grayish	Сивкаста - бела Grayish white	Сивкаста Grayish
Спец. тежина Specific gravity	2,58—2,64	2,57—2,62	2,60
Ватросталност Cone number	SK 30—84 фракција 0,010—0,001 mm SK+35	SK + 31—32 фракција 0,010—0,001 mm SK 33	SK 30—33

Хигроскопност Hygroscopicity	до 22 °/о	до 21 °/о	до 20 °/о
Atterberg-ове границе конзи- стенције: Atterberg plastic limits			
Граница течљиво- сти (Liquid limit)	50,1—64,5 °/о	60,5 °/о	54—60 °/о
Граница пластичности (Plastic limit)	23,3—29,9 °/о пластична	24 °/о пластична	22—24 °/о пластична

*Хемиски састав каолинских глина за порцелан и рефракторни фајанс*  
*Chemical composition of serbian clays*

	Аранђеловачки базен Лазине, Врбица, Швабинац (Arandjelovac)	Источна Србија Метриш, Јасеница, Трњане (East Serbia)	Западна Србија УБ, Слатина, Пам- буковица и др. (West Serbia)
SiO <sub>2</sub>	48,34—54,66 °/о	49,75—52,00 °/о	50,20—53,34 °/о
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,74—35,90 °/о	32,10—34,20 °/о	30,70—33,70 °/о
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50—2,50 °/о	2,26—2,40 °/о	2,38—3,04 °/о
TiO <sub>2</sub>	0,15—1,23 °/о	0,19—0,21 °/о	
CaO	0,15—0,90 °/о	0,78—1,10 °/о	0,68—1,47 °/о
MgO	0,05—0,93 °/о	0,93—1,70 °/о	1,73—2,14 °/о
SO <sub>3</sub>	0,03—0,10 °/о	0,18	
K <sub>2</sub> O		0,20	
Na <sub>2</sub> O	} 0,50—0,80 °/о	0,26—0,29 °/о	} 0,84—0,93
Губит. жарењем Loss of ignition	10,60—12,56 °/о	9,54—11,92 °/о	8,6—10,52 °/о

Анализе рађене на Технолошком факултету ТВШ у Београду, у лабораторији Фабрике шамота у Аранђеловцу и у Лабораторији Савезне управе за геолошка истраживања у Београду.

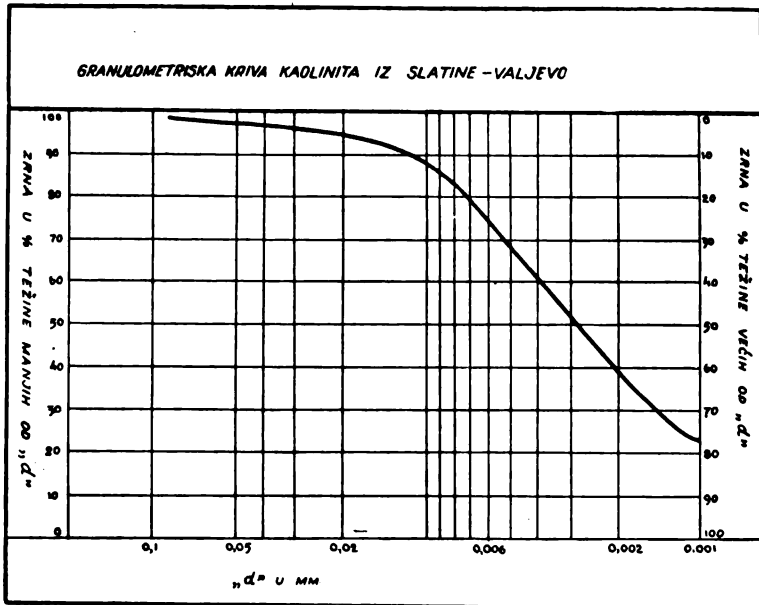
*Гранулометрички састав каолинских глина за порцелан  
и рефракторни фајанс*  
*(Particle size)*

	< 2 μ	2—20 μ	> 20 μ
Лазине	84,0 °/о	47,0 °/о	19,0 °/о
Врбица	28,0—48,0 °/о	32,0—46,0 °/о	14,0—38,0 °/о
Швабинац	12,0—45,0 °/о	22,0—45,0 °/о	15,0—32,0 °/о
Метриш	51,0 °/о	38,0 °/о	11,0 °/о
Слатина (в. дијагр. 1)	39,0 °/о	56,0 °/о	5,0 °/о

*Лежишта каолинских глина у Аранђеловачком базену:  
Лазине, Врбица, Швабинац*

На терену ових лежишта вршени су истражни радови дуже времена, али они нису довели до реалне процене количина глина ни до правилне оцене квалитета. Тек се 1952 г. приступило правилном истраживању, испитујући физичке

особине, минералoшки састав и хемиски састав глине из свих језгра бушотина на целој дужини. На овај начин било је могуће детаљно упознати седиментационе прилике, квалитет сировине, реалне количине. Ни овом приликом нису откривена сочива каолинске глине слична ранијим у Врбици и Лазинама са прилично устаљеним процентом оксида гвожђа



Дијаграм 1

и његовом равномерном концентрацијом. Размак између бушотина износио је најмање 25 *m*. Овај је размак довољан да би се открила сочива, која би по количини била иста са ранијим. Још у време својих ранијих испитивања запазио сам у Швабинцу неравномерну концентрацију оксида гвожђа и то како на мањим партијама глине, тако и на већим масама. Овоме треба додати још и нагле хоризонталне и вертикалне промене сировине у лежишту било од услова седиментације, било од тектонских покрета. Неравномерна концентрација гвожђа у Швабинцу огледала се на паралелним сивкастим пругама светлије и тамније боје, које су како раније тако и сад заступљене. Новим истражним радовима и испитивањима запажена је сасвим иста појава неравномерне концентрације оксида гвожђа одражене такође у виду пруга и у Врбици и ово је потпуно разумљиво, јер су ова два лежишта једно исто тело готово с истим седиментационим условима. Геолошка проматрања и испитивања гранулометриског састава каолинских глина на овом терену указују на исте литолошке фазијалности. Овде се у ствари ради о „ритмичкој“ концентрацији оксида гвожђа, а која се најбоље може посматрати

на комадима печених глина у редукционој атмосфери до  $1350^{\circ}\text{C}$ . Наша су језгра увек пресецања вертикално на половину и то на целој дужини и печена до ове температуре. После оваквог печења језгра, могло је да се закључи да се „ритмичка“ концентрација оксида гвожђа штетно одражава у виду паралелних пруга, односно прстенова црвене, мрке, жућкасте и црне боје. Готово су све пробе печења показале учестало смењивање оваквих одвојених прстенова, тако да их на дужини од 20 *cm* има и по десет. Ретке су пробе које су после печења давале белу боју и уколико су је давале, оне су често садржавале по који обојени прстен. После овакве обраде може се закључити да и уколико постоје квалитетније партије у лежиштима, оне се не би могле ни најбрижљивијом селекцијом одвојити, сем у случају већих сочива.

Неуспех у раду Електропорцелана у Новом Саду са каолинитима Швабинца може се рећи да добрим делом долази од неравномерне концентрације оксида гвожђа тј. нестандардности сировине, док се успеси у керамици и електропорцелану са каолином Врбице имају приписати углавном стандардности сировине.

На основу акцесорних минерала као и других геолошких индикација раније сам тврдио да су гранити и пегматити Букуље матичне стене за стварање каолина, а у колико се докажу у фракцијама глине минерали титана (рутил, илменит и сфен) мора се рачунати и на подређено учешће гнајсева и микашиста. Приликом последњих истраживања нађени су облаци гнајса и микашиста у каолинској серији, чиме се може и њихово подређено учешће у стварању каолина потврдити. Од минерала титана досад није запажен ниједан, али обзиром на учешће кристаластих шкриљаца у генези каолина, они се могу открити, али стање оксида титана у глинама је углавном аморфно. Минерали-носиоци гвожђа слабо су заступљени и њиховим издвајањем проценат оксида гвожђа се готово не смањује, јер је и његово стање аморфно, што је и карактеристично за каолините настале у језерским и маринским базенима.

Кварц је изражен минералогски, али је највећи проценат у фино дисперсном стању. Алкалије доспевају у каолините као одраз адсорпционог комплекса, потпомогнутог великом дисперсношћу честица. Фелдспати и мусковит — као носиоци алкалија — слабо су заступљени у глинама приказаног хемиског и гранулометриског састава.

Из проучавања односа минералогског, хемиског и гранулометриског састава проистиче да је немогуће механичким путем смањити проценат оксида гвожђа, тј. немогуће је механичко оплемењивање наших каолинита. Хемиски састав каолинита у фракцијама испод 10 микрона показује готово увек исти проценат гвожђа и титана као и у сировим примерцима. Уствари се код механичког оплемењивања повећава проценат  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на рачун издвојеног кварца и то највише за 2%, док



остале компоненте остају готово у истом проценту као и у сировом примерку. Код каолина богатих механичким приме-сама: кварца, фелдспата и лискуна проценат оксида гвожђа такође остаје у скоро истим процентима после механичког оплемењивања.

*Лежишта и појаве каолинских глина у Источној Србији  
Метриш, Јасеница, Трњане и др.*

За текијску кристаласту зону као носиоца матичних стена за стварање каолинске глине везане су многобројне појаве у Источној Србији, као на пример у Метришу, Јасеници, Трњану и др. Количина у поменутим појавама је мала, сем појава у Метришу. Остале појаве у генетском погледу упућују овај тип карактеристичан за ову област. На кристаласте шкриљце текијске зоне налаже трансгресивно терцијар, који у својој седиментној серији носи каолинску глину. У поменутим појавама каолин се јавља у виду сочивастих нагомилавања која се налазе близу површине, испод покривача моћности 2—2,5 *m*. Сем каолинске појаве у Метришу, остале су незнатне моћности — до 60 *cm* — а каолинска глина је често песковита и доста ишарана лимонитским мрљама. Начин појављивања указује да се овде ради о седиментацији у плиткој средини што наравно није омогућило стварање моћнијих појава.

Каолинска формација у селу Метришу лежи трансгресивно на гнајсу, који овде чини обод терцијара према Синајској серији. Терцијар је на овом делу терена врло плитак и не премаша 10 *m* дебљине и у тектонском погледу је једноставан и благо заталасан. Секундарно каолинско лежиште у Метришу налази се у приобалској фазији терцијарног мора, које је овде претстављено ситнозрним песковима и осталим продуктима распадања матичне стене. Пескови су равномерно наталожени на целом профилу без присуства блокова и крупних валутака гнајса. Предње чињенице као и отсуство хаотичне седиментације иду у прилог тумачењу да се овде ради о плиткој лагуни са тихом седиментацијом, што је и довело до стварања тако фино диспергованих честица каолинске глине. Стварање овакве материје једино је било могуће у тако мирној средини (лагуни), јер друго тумачење не би дошло у обзир када се узме удаљеност матичне стене на 150 *m*.

Захваљујући оваквим условима седиментације, равномерна диспергованост честица, отсуство „ритмичке концентрације“ гвожђа и мала променљивост особина каолина је одлика за цело ово сочиво, које захвата познату површину од једног хектара. Моћност каолинске глине износи 2—4 *m*, а слој је хомоген, тј. не садржи прослојке кварцног песка. Повлату каолина чини хумус моћности 2—3 *m* и каолин измешан са песком и прошаран хидроксидом гвожђа. Може

се рећи да каолински слој тоне, односно пада ка ССЗ под благим углом.

*B. Damer* и *O. Tietze* (Nutzbaren Mineralien Bd. II, 1928) наводе да је каолин у Метришу постао од трахита, док *М. Илић* (Рударство 12, 1948) наводи да је каолин настао од микашиста, док по нашем мишљењу како теренска тако и петрографска испитивања говоре да је каолин настао од гнајса. Како је матична стена богата биотитом, то је и проценат гвожђа у каолину повишен, што је уосталом и карактеристично за оваква лежишта. Слободни силицијумдиоксид се углавном јавља као фино дисперсни кварц или као аморфан. Удаљавањем минерала гвожђа (магнетита, биотита) као механичких примеса из каолина, не смањује се проценат оксида гвожђа, јер је његово стање аморфно, те је немогуће овај каолинит оплеменили механичким путем. Како је оксид гвожђа равномерно распоређен у каолинској маси, то се при печењу у редуccionој средини до 1350°C добија маса равномерно обојена сиво, без трагова трака — пруга — мрке, црвене и црне боје, а које би потицале од неравномерне концентрације гвожђа (као у Аранђеловачком базену).

### *Лежишта каолинских глина у Западној Србији Уб, Слашина, Памбуковица и др.*

Терцијарне каолинске глине јављају се у виду сочива у кварцном песку, различите моћности. Појаве, односно лежишта су површинског карактера, тј. њихов је покривач мале моћности и њихово коришћење може се вршити површинским копом.

С обзиром на услове седиментације квалитет је променљив и при њиховом коришћењу мора се вршити селекција. Стање оксида гвожђа је аморфно и немогуће га је механичким путем отстранити из глине.

### *Примарна каолинска лежишта у дацитима Аранђеловачког базена*

Примарна каолинска лежишта у дацитима била су коришћена од мештана углавном за потребе фабрике шамота у Даросави и Словенији. Од 1948 г. престало се с експлоатацијом ових глине.

У дацитима Аранђеловачког базена сусрећу се велике каолинизоване масе у различитим степенима до беле каолинске масе у којој се углавном задржао бипирамидални кварц и врло ретко феромагнезиски састојци и фелдспати. По свом постанку (у односу на матичну стену) све су појаве примарног карактера и засада разликујемо два случаја:

1) Појаве код Даросавачког и Рудовачког Остењка које се јављају у виду гнезда или блокова на контакту кречњака

и дацита или пак у самим дацитима односно њиховим седиментима.

2) Појаве на Каменитом Оглавку такође у дацитима у виду „коре“ колебљиве моћности.

У првим појавама поред продуката са малим садржајем алуминијумоксида сусрећу се висококвалитетне каолинске масе са повишеним садржајем у алуминијумоксиду следећег хемиског састава:  $SiO_2$  41,56%,  $Al_2O_3$  41,16%,  $Fe_2O_3$  1,01%,  $TiO_2$  у траговима,  $CaO$  у траговима,  $MgO$  0,05%,  $SO_3$  —,  $K_2O$  0,52%,  $Na_2O$  0,13%, губитак жарењем 15,75%. Садржај  $Fe_2O_3$  је често испод једног процента, а алуминијумоксид је у зависности од интензитета хидротермалне активности колебљив. Код маса с предњим хемиским саставом ватросталност износи *SK* 36—37.

На Каменитом Оглавку појаве у виду „коре“ такође су настале хидротермалном активношћу у последњем стадијуму вулканске делатности. Изгледа да је циркулација термалних вода, гасова и пара везана за извесне термалне линије или као омотач лаве на ободу. Овде имамо различите прелазе, односно степене каолинизације због чега је и хемиски састав колебљив. У свом хемиском саставу каолинизиране масе беле боје на Каменитом Оглавку садрже 32—34%  $Al_2O_3$ , 49—54%  $SiO_2$ , 0,40—1,30%  $Fe_2O_3$  и показују ватросталност од *SK* 32—34.

Ови продукти каолинизације са 38—40%  $Al_2O_3$  спадају у групу flint clay.

### *Бентонитске глине*

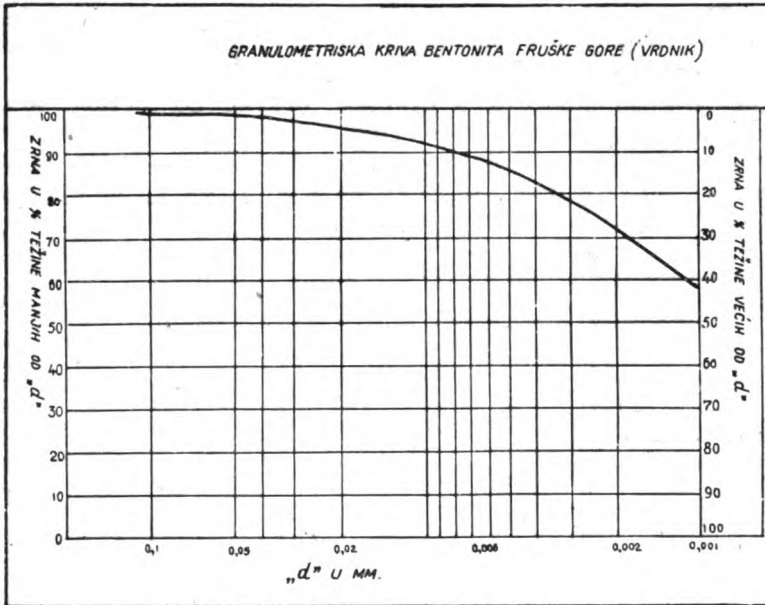
Ове наше глине слабо су проучаване и поред повољних литолошких индикација за њихово проналажење као субмаринске и сублакустриске ерупције у терцијару. Готово све су наше угљоносне формације богате глинама тј. туфозним интеркалацијама од којих најчешће и постају бентонитске глине.

*Бентонит Фрушке Горе.* Између два најгорња угљоносна слоја у Врднику јавља се уметак сивкасте масне глине моћности каткада до 40 *ст*, али се као просечна дебљина може узети 20 *ст*. У јами, глина снажно упија подземну воду, нагло бубри, а притом повећава неколико пута своју запремину. Ово повећавање запремине глине изазива огроман притисак, ломи грађу, а узроке честих „паљења“ добрим делом треба тражити у глини. Тако и полигонални систем обручавања постаје немоћан, јер се при оваквим снажним притисцима грађа „расцвета“.

Врдничка глина је углавном претстављена монтморионитом, са малим садржајем каолинита. Како гранулометриски састав показује велику финоћу глиновитих честица, то бентонит садржи сасвим незнатан проценат механичких примеса

(ортоклас, плагиоклас, кварц, мусковит, биотит, магнетит, циркон), а које је могуће само у микроскопу распознавати.

Хемиски састав бентонита:  $SiO_2$  53,42%,  $Al_2O_3$  24,72%,  $Fe_2O_3$  2,98%,  $TiO_2$  0,44%,  $K_2O$  0,57%,  $Na_2O$  0,43%,  $CaO$  1,78%,  $MgO$  5,37%,  $SO_3$  0,32%, губитак жарењем 9,82. Гранулометриски састав ове бентонитске глине показује идеалну размеру честица по величини (в. дијаграм 2). Садржи 58—61%



Дијаграм 2

честица мањих од микрона и 23% од 2—20 микрона. Она је дакле високе колоидалности, снажно усисава воду и може 6—7 пута да повећа запремину. И са десетоструком количином воде ствара густ гел.

Да би се одредила граница вискозитета, која нам указује на бентонитски карактер глине, извршена су мерења Atterberg-ових граница конзистенције и дошло се до ових вредности:

Граница течљивости 430,0%.

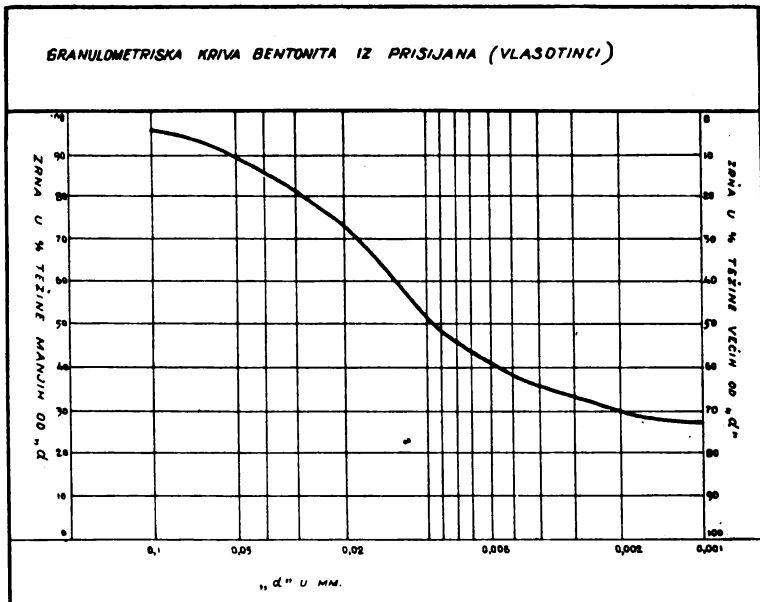
Граница пластичности 50—51,0%.

По својој пластичности спада у групу најпластичнијих глина, а по граници у течљивости у групу бентонитских глина високог квалитета. Како је тиксотропија у тесној вези са границама конзистенције, то произлази да глина има идеалну тиксотропију.

Врднички бентонит се може и без активатора употребити у индустрији. Муљањем или сејањем могуће је врло лако удаљити угљевите материје и добити потпуно чисту глину.

*Бентонит из Присијана код Власотинаца.* Испитујући вулканске туфове у Јужној Србији (од Врања до Власотинаца) односно њихове субмаринске и сублакустриске изливе, а у циљу проналажења погодних туфова за хидраулични цемент, посебну сам пажњу обратио бентонитским глинама, очекујући да ћу их овде најпре наћи. Тако сам код Доњег Присијана нашао бентонитску глину у терцијарним седиментима, која захвата велику површину видљиве моћности до 5 м.

Постанак бентонитске глине у Присијану свакако је у вези с активном вулканском делатношћу у овој области, највероватније са сублакустриским изливима. Глина је претстављена монтморионитом и садржи, разуме се, остале механичке примесе. Бентонит из Присијана показује нешто већу колоидалност од црногорског. Садржи 27% честица испод микрона, 30% испод два микрона и 43% од 2–20 микрона (в. дијаграм 3). Бентонит је сивкасте боје и по физичким и



Дијаграм 3

колоидохемиским својствима нешто је бољи од црногорског. Мерења Atterberg-ових граница конзистенције дала су ове вредности:

Граница течљивости      163,5%  
 Граница пластичности      43,1%.

Граница течљивости нешто је виша него код црногорског бентонита, али је још увек у границама карактеристичним за калциски бентонит. Власотиначки бентонит слабо бубри, слабо усисава воду и слабо ствара гел тј. тиксотропија је

слаба или неизражена. Овакви се бентонити морају обично активисати пре употребе у индустрији пречишћавања.

Код Врањске Бање такође у вези с вулканским ерупцијама у терцијару открио сам бентонитску глину знатно бољег квалитета, али је терен покривен, да би се могло рећи нешто о количинама.

Завод за геолошка и геофизичка истраживања НР Србије, Београд

Примљено, децембра 1952

## S U M M A R Y

### The Clays of Serbia

by

Dušan Stangačilović

Kaolinic clays occurs in Serbia in the districts of Arandjelovac and in East Serbia; there are some less appreciable occurrences in West Serbia. The mineralogical and chemical composition are given in the tables.

The serbian bentonites have not yet been studied in detail. There are some occurrences in Fruška Gora and Vlasotinci.

The fireclays of Arandjelovac are miocenic and that of Kolubara are pliocenic.

Institute for geological and geophysical investigation, Belgrade.

Received, December, 1952.

## Л и т е р а т у р а

*Урошевић, С.*, 1900, Венчац, Букуља, Ваган. Глас Српске краљ. академије LXI, 70—123. *Ласкарев, В.*, 1932, Геолошка проматрања на Букуљи. Весник Геол. инст. Краљ. Југославије I. *Ласкарев, В.*, 1936, Миоценска фауна кичмењака села Крушевице (Букуља). Геолошки анали Балканског Полуострва XII. *Павловић, М.*, 1934, О стратиграфским и тектонским односима формација на листовима Неготин и Кладово. Весник Геол. инст. Краљ. Југославије, III, 2. *Стангачиловић, Д.*, 1951, Терцијарне глине Аранђеловачког и Колубарског базена. Мет лургија. *Стангачиловић, Д.*, 1951, Глине Аранђеловачког и Колубарског баз. на, Геолошки анали Балканског Полуострва XIX. *Стамгачиловић, Д.*, 1951, Секундарно каолинско лежиште код села Метриша (Неготин, Крајина). Гласник Природ. Музеј српске земље, А. Р. *Стамгачиловић, Д.*, Бентонит Фрушке Горе, Записници Српског геол. друштва за 1951 год. *Stangačilović, D.*, Feuerfester Ton — ball clay aus Rudovci — Kolubara-Becken. Commercial Information, 9, 1952. *Стевановић, П.*, 1951, Доњи плиоцен (понтиски кат) Србије као и суседних области. Посебна издања Српске академије наука.



## Диференцијална термиска анализа неких аранђеловачких глина

од

Милутина А. Јовановића

### I Увод

Познато је да особине сирове и печене глине зависе у великој мери од природе и количине присутних минерала<sup>1</sup>). Покушавано је да се особине глине доведу у везу са њиховим хемиским саставом, али у овоме се имало мало успеха<sup>2</sup>). На пример смеша 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> каолинита и 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> кварца имала би сличан хемиски састав као и 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ни монтморилонит а потпуно различите особине<sup>3</sup>).

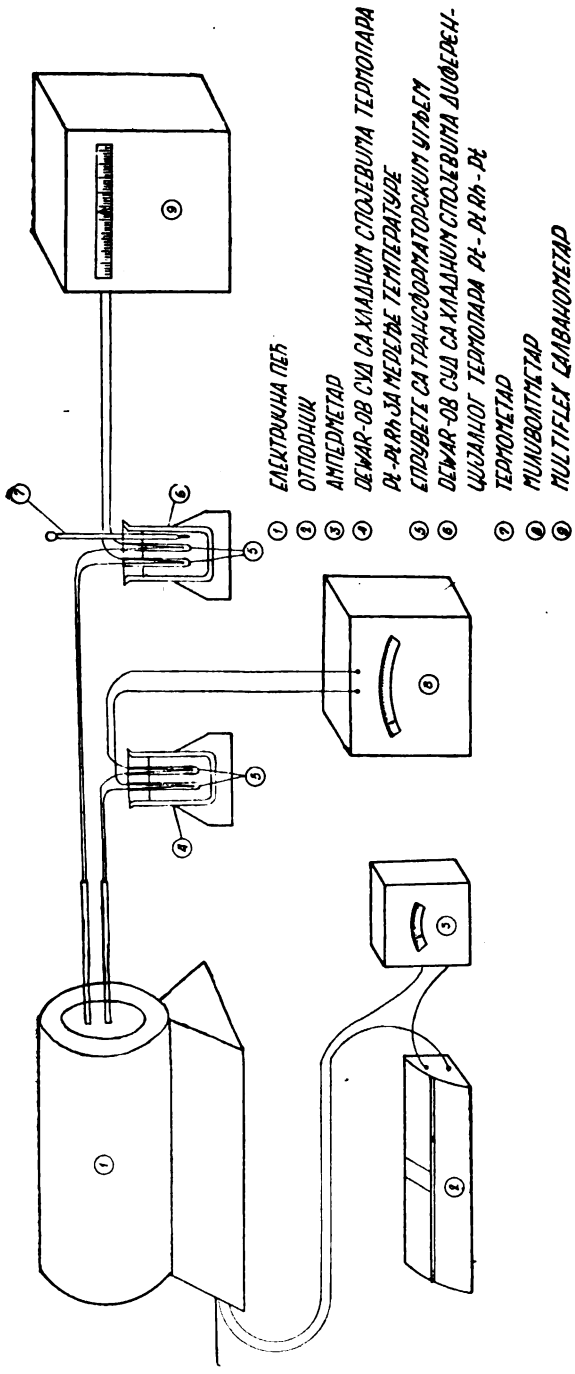
Испитивање овако компликоване смеше као што је глина тј. идентификација и одређивање појединих састојака у њој, врши се на више начина. Најбоље је вршити упоредна испитивања са више метода и онда тек доносити закључак о испитиваном материјалу. Сада су највише у употреби метода испитивања помоћу X зрака и диференцијална термиска анализа<sup>4</sup>).

Немајући на расположењу куповну апаратуру покушали смо да начинимо апаратуру за диференцијалну термиску анализу. Наша апаратура заостаје за модерним апаратурама<sup>5,6,7,8,9</sup>): регулисање брзине загревања врши се ручно, исто тако температура у пећи и диференцијална температура се читају на инструментима и ручно бележе, загревање инертне и испитиване материје није довољно равномерно, промена брзине загревања је врло ограничена. Но ми смо с њом добијали резултате који су поуздано могли послужити за идентификацију минерала.

Метода диференцијалне термиске анализе, као што је познато, састоји се у томе што се испитивани материјал загрева у пећи заједно са неким материјалом који се при загревању не мења ни хемиски ни структурно. Тамо где се на испитиваном материјалу догађају термичке промене, температура ће или изостајати за температуром инертне супстанце, или ће пак бити већа. Ово ће означавати ендотермиски односно егзотермиски процес.

Ова метода је прво коришћена у металургији, а *Le Chatelier* је први применио на испитивање глина 1904 године. Тада није било много интереса за глиненим материјалима и





Сл. 1

ова метода је слабо коришћена. Пре неких тридесет година поново је започето са проучавањем ове методе. Последњих година она је све више у употреби и сада је поред рентгенске анализе главна метода за испитивање глинених материјала<sup>10</sup>).

## II Експериментални део

### а) Апаратура

Наша апаратура се састоји из хоризонталне електричне пећи 220 v, 670 w (слика 1). Радни простор пећи је 150 mm дужине и пречника 70 mm. У коло је везан и отпорник и амперметар. Током рада регулисана је јачина струје тако да је пораст температуре био око 7,5° C/min. Јачина струје је повећавана од 1,7 Amp до 2,9 Amp а према таблаци утврђеној претходним експериментима како би се постигла што боља равномерност и репродукција брзине загревања. Овај равномеран пораст температуре смо прилично добро остваривали у интервалу од 100 – 850° C, бар колико је то могуће на овај начин, а што се види из приложене таблице.

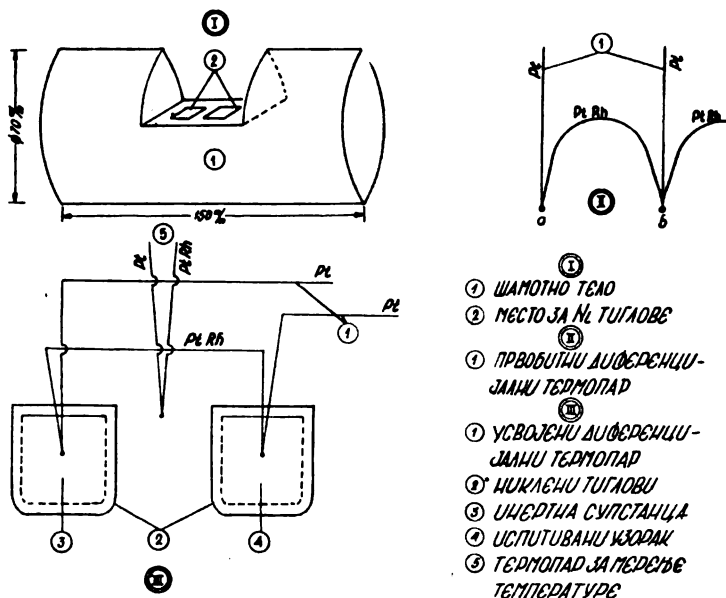
Таблица 1

Брзина загревања појединих узорака у температурном интервалу од 100 до 1000° C (Rate of heating).

Температурни интервал	„Бела Лазина“ White Lazine	„Плава Лазина“ Blue Lazine	„Црна Лазина“ Black Lazine	„Црна Лазина“ оксид са H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Black Lazine oxidised by H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Кварц Quartz	Калцит Calcite	Доломит из Баточине Dolomite
100 – 250° C	7,65	7,75	7,90	7,90	7,95	7,70	7,65
250 – 400° C	7,75	7,75	7,55	7,85	7,95	7,45	7,80
400 – 550° C	7,80	8,05	7,65	8,15	8,20	7,70	7,45
550 – 700° C	7,80	7,75	7,45	7,60	7,90	7,70	7,50
700 – 850° C	7,45	7,20	7,65	7,70	7,50	7,10	7,15
850 – 10 0° C	6,85	6,80	7,05	7,05	6,95	6,65	6,50

У пећ је стављен шамотни део 'облика радног простора пећи (слика 2) у чијем се средишту налази простор за два мала никлена тигла. У никлене тиглове, запремине од сса 0,22 cm<sup>2</sup>, ставља се инертна супстанца и испитивани узорак. Разлике у температурама тиглова мере се помоћу диференцијалног термопара и читају на галванометру. Ми смо радили са Multiflex-галванометром чија је осетљивост 10<sup>-6</sup> V. Хладни спојеви диференцијалног термопара су држани у празном Dewar-овом суду у епруветама са нешто трансформаторског уља. Првобитно смо радили са термопаром датим на сл. 2-II, али нисмо могли да постигнемо да масе куглица а и b буду једнаке. Зато смо напустили рад са овако начи-

њеним термопаром те смо усвојили други термопар који је исто тако схематски приказан на слици 2-III. Температуру средине мерили смо засебним термопаром који смо ставили између тиглова. Овај термопар нисмо могли да ставимо у инерт-



СЛИКА 2

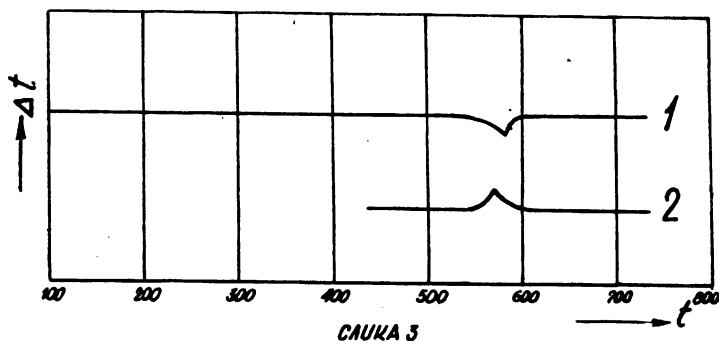
ну супстанцу зато што нам је тигл веома мали. Исто тако нисмо могли да ставимо још један тигл у коме би у инертној супстанци стајао тај термопар. С тога смо температуру средине мерили на тај начин што смо куглицу термопара за мерење температуре држали између тиглова у за то начињеном удубљену на шамотном телу. Услед овога долази до извесних грешака у раду због различитих спроводљивости топлоте ваздуха и инертне супстанце. Овај утицај се види на кривима трансформације кварца (слика 3). Крива 1 претставља криву приликом загревања, а крива 2 криву приликом хлађења. У првом случају температура трансформације  $\beta$ -кварца у  $\alpha$ -кварц износила је  $582^\circ C$  а у другом  $569^\circ C$ . Стварна пак температура трансформације кварца је  $573^\circ C^{11)}$ .

Пре рада са термопаром  $Pt-Pt/Rh-Pt$  радили смо са термопаром  $Ni/Cr-Ni-Ni/Cr$  ради тога што би овим била омогућена већа осетљивост а с обзиром на већу електромоторну силу. Међутим и поред овог преимућства усвојили смо  $Pt-Pt/Rh-Pt$  зато што смо радили са чистом  $Ni$ -жицом те је после 3–4 загревања ова постајала тако крта да је била неупотребљива. Обично се ради са легуром која садржи мале

количине алуминијума, силицијума и мангана<sup>13</sup>), но ми овакву жицу нисмо имали на расположењу.

Температуру у пећи мерили смо помоћу термопара *Pt-Pt/Rh* (10% *Rh*) и осетљивог милivolтметра.

За све време рада регистрована је сваког минута температура у пећи, диференцијална електромоторна сила и јачина струје у колу.



Као полазна сировина за инертну супстанцу служио је  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  који смо жарили на  $1000^\circ\text{C}$  у времену од 7 часова. Да би утврдили да ли је добијен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , стављали смо овако жарени производ у водени раствор метиленског плавог, процедили, осушили и посматрали под лупом (увеличање  $\times 100$ ). Према *E Ryschkewitsch*-у честице  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  се боје интензивно плаво док се честице  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не боје<sup>13</sup>). Утврдили смо да је жарењем већи део (са  $70\%$ )  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  преведен у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , те нам је овакав производ служио као инертна супстанца.

#### б) Испитивање глина

Испитиване су глине из околине Аранђеловца лежишта „Лазина“ и то „Бела Лазина“, „Плава Лазина“ и „Црна Лазина“. Хемиске анализе ових глина су:

	„Бела Лазина“ White Lazina	„Плава Лазина“ Blue Lazina	„Црна Лазина“ Black Lazina
губитак жарења loss of ignition	12,54%	11,76%	15,97%
$\text{SiO}_2$	50,95%	52,10%	48,90%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	33,40%	32,10%	31,90%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,30%	8,06%	2,20%
$\text{CaO}$	0,41%	0,51%	0,75%
$\text{MgO}$	трагови traces	трагови traces	трагови traces

Пре него што смо приступили диференцијално-термиском испитивању глина, израдили смо такозвану „криву корекције“. У оба тигла ставили смо инертну супстанцу. Теориски је требало да добијемо праву линију пошто би  $\Delta t$  требало да буде стално једнако нули. Ово се практично врло

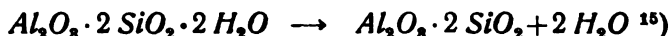
тешко може да постигне јер не зависи само од термичких ефеката већ и других фактора – као равномерности загревања појединих тиглова, разлике у величини куглица самих термопарова и других чинилаца. Да бисмо ова отступања отстранили, овако добијену „криву корекције“ користили смо приликом учртавања сваке криве испитиваних узорака.

Пре испитивања глина испитивали смо поједине минерале, да бисмо утврдили тачност и осетљивост наше апаратуре. Испитивали смо кварц, калцит и доломит. После испитивања ова три минерала испитивали смо узорке глина. Сви узорци су осушени на ваздуху и спрашени тако да пролазе кроз сито од 10.000 рупица по  $cm^2$ . Добијене криве су дате на слици 4. Испитивани узорак кварца има изражен ендотермски врх на око  $580^\circ C$  који означава трансформацију  $\beta$ -кварца у  $\alpha$ -кварц. Узорак калцита показује ендотермски врх на око  $935^\circ C$  који означава температуру дисоцијације калцијум карбоната. Најзад крива узорка минерала доломита из Баточине показује да доломит има две температуре дисоцијације на сса  $790$  и  $880^\circ C$ . Према резултатима *R. A. W. Haul*-а и *H. Heystek-a*<sup>14)</sup> добијене температуре дисоцијације за калцит и доломит одговарају. Сем тога<sup>1</sup> види се да у испитиваном узорку има више калцијум карбоната него што даје однос калцијум карбоната и магнезијум карбоната у доломиту; други ендотермски врх је проширен и има један прегиб на температури од око  $938^\circ C$ . Ово се види и из хемиске анализе овог доломита:

	Доломит из Баточине Dolomite	Теориски Theoretical
губитак жарања loss of ignition	46,05%	47,72%
$SiO_2$	0,89%	—
$R_2O_3$	0,48%	—
$CaO$	81,85%	80,41%
$MgO$	21,20%	21,87%

Рад на доломитима је продужен. Резултати испитивања наших доломита биће посебно објављени.

Диференцијалне термиске криве трију узорака глина приказане су исто тако на слици 4. Крива 4 претставља „Белу Лазину“, крива 5 „Плаву Лазину“ а крива 6 „Црну Лазину“. Посматрајући све три криве можемо констатовати да имају карактеристичан минимум на око  $570^\circ C$  и максимум на око  $955^\circ C$ . Први означава ендотермску реакцију тј. јаки утрошак топлоте услед отпуштања воде из молекула каолинита према формули:



Дехидратисани производ је метакаолин који је лабилно једињење. Нарочито је  $Al_2O_3$  лако покретљив у решетки и може се одвојити растварањем. Егзотермни максимум потиче

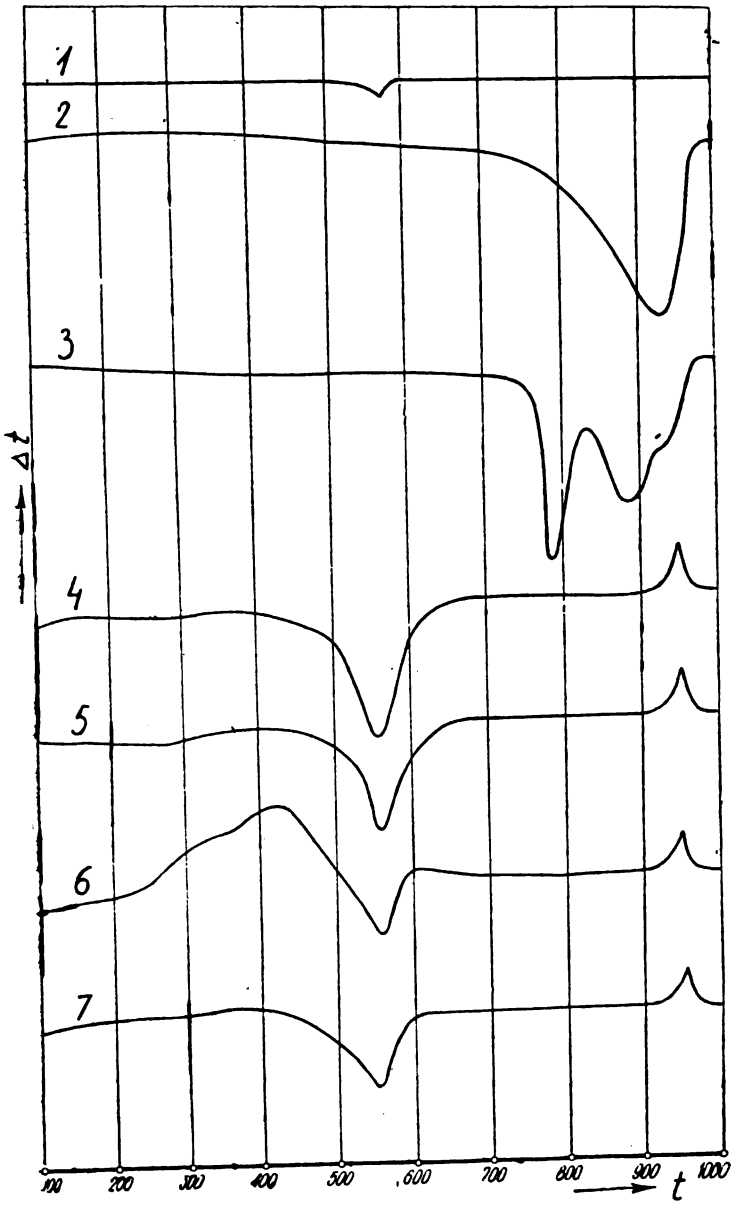
од кристализације  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из аморфног стања. Загревањем чистог хидратисаног алуминијум оксида добија се  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на знатно нижој температури од  $565^\circ\text{C}$ <sup>16)</sup> но овде присуство  $\text{SiO}_2$  успорава кристализацију  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Оба ова изражена врха и минимум и максимум су карактеристична за каолинит.

Сем ових карактеристичних врхова можемо да приметимо да се ове три криве разликују у температурном интервалу од сса.  $250\text{--}500^\circ\text{C}$ . Најблажи ток у овом интервалу има „Бела Лазина“, затим „Плава Лазина“, а најизразитији егзотермски изражен ефекат има „Црна Лазина“. Егзотермски ефекат у овом интервалу треба да потиче од сагоревања органских материја. Према изгледу криве „Црне Лазине“ сагоревање органских материја траје чак до изнад  $600^\circ\text{C}$ , што се види по облику криве одмах после ендотермског врха. У свим трима глинама одређен је угљеник сагоревањем. Од ових вредности је одузет  $\text{CO}_2$ , који је одређиван Geissler-овим апаратом. Добијени су следећи резултати:

	„C“ који сагорева у интервалу од сса. $250\text{--}600^\circ\text{C}$
„Бела Лазина“ White Lazine	0,011% C
„Плава Лазина“ Blue Lazine	0,108% „
„Црна Лазина“ Black Lazine	2,56% „

Изражени егзотермски максимум код „Црне Лазине“, до кога је дошло услед великог процента органских материја, покушали смо да отклонимо претходном оксидацијом ове глине. Оксидацију смо вршили  $5\%$  раствором калијумперманганата уз загревање до  $100^\circ\text{C}$ . Овако оксидисани узорак глине упарен је до сува на воденом купатилу, спрашен и подвргнут диференцијалној термској анализи, али добијена крива је опет показивала присуство органских материја - егзотермски максимум се није смањило. Да бисмо отстранили утицај органских материја покушали смо да испитивану глину оксидишемо разблаженим раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Узорак „Црне Лазине“ смо изложили дејству  $5\%$ -ог раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и загревали на воденом купатилу. Глина је упарена до сува, спрашена и подвргнута диференцијалном термском испитивању. Добијена крива је приказана на слици 4—крива 7 На кривој нема више израженог егзотермског ефекта, што потврђује да је исти потицао од органских материја.

Rowland и Lewis<sup>17)</sup> сматрају да присуство органских материја у узорку може да маскира термичке ефекте појединих минерала. Они су применом неутралне и редукционе атмосфере ово потпуно отклонили.



Сл. 4

## И в о д

1) На основу диференцијалне термиске анализе аранђеловачких глина „Беле Лазине“, „Плаве Лазине“ и „Црна Лазине“ утврђено је да су истог минералошког састава и да су каолинитске.

2) Највише органских материја има у глини „Црна Лазина“. Ове органске материје знатно мењају облик диференцијалне термиске криве.

3) Деловањем разблаженог раствора калијумперманганата и загревањем до  $100^{\circ}\text{C}$  органске материје се нису могле под датим условима да оксидишу. Успешна оксидација је постигнута  $5\%_n$ -ним раствором водоник супероксида.

4) Сагоревање органских материја у испитиваним узорцима глина и под датим условима почиње изнад  $250^{\circ}\text{C}$  и траје до изнад  $600^{\circ}\text{C}$ .

Технолошки факултет, Београд  
Завод за неорганску хемиску  
технологију

Примљено марта 1953

## S U M M A R Y

**Differential Thermal Analysis of the Arandjelovac-Clays**

by

Milutin A. Jovanović

The apparatus which was used in the differential thermal analysis is described and the corresponding sketches are given.

Three clays named „White Lazina“, „Blue Lazina“ and „Black Lazina“ from Arandjelovac area (60 kilometers from Belgrade) have been examined.

The differential thermal curves for the examined clays are given. In the same way curves are given for quartz, calcite and dolomite.

On the basis of the differential thermal examinations of these clays it is concluded that all three have the same mineralogical composition and are kaolinite clays.

The greatest amount of organic matter is found in „Black Lazina“. This organic matter greatly alters the shape of the corresponding differential thermal curve.

Under given conditions organic matter could not be oxidised by simultaneous action of a dilute solution of potassium permanganate and heating up to  $100^{\circ}\text{C}$ . A successful oxidation was carried out by the action of a 5 per cent solution of hydrogen peroxide.

The combustion of organic matter in the examined samples of clays and under given conditions begins above  $250^{\circ}\text{C}$  and continues up to above  $600^{\circ}\text{C}$ .

Faculty of Technology, Belgrade  
Institute for Inorganic Chemical  
Technology

Received, March 1953



## Л и т е р а т у р а

- 1) *M. Linseis* — Sprechsaal 83 (1950) s. 456—8
- 2) *M. Linseis* — Sprechsaal 83 (1950) s. 352—6
- 3) *R. W. Grimshaw* and *A. L. Roberts* — Transaction of the British Ceramic Society 51(1952) p. 327
- 4) *M. Linseis* — Sprechsaal 83 (1950) s. 181—4
- 5) *R. C. Mackenzie* — Tonindustrie-Zeitung 75 (1951) s. 334—40
- 6) *L. H. Berkelhamer* — U. S. Bur. Mines. Tech. Paper № 664 (1945) p. 38—55
- 7) *R. W. Grimshaw, E. Heaton* and *A. L. Roberts* — Trans. Brit. Ceram. Soc. 44 (1945) p. 76—92
- 8) *P. G. Herold* and *T. I. Planje* — J. Amer. Ceram. Soc. 31 (1948) p. 20—22
- 9) *R. W. Gruver* — J. Amer. Ceram. Soc. 31 (1948) p. 323—28
- 10) *R. C. Mackenzie* — Tonindustrie-Zeitung 75 (1951) s. 334—40
- 11) cit. *H. Salmang* — Die Keramik, Berlin 1951, s. 154
- 12) *F. Lieneweg* — Temperaturmessung, Leipzig, 1950, s. 30
- 13) *E. Ryschkewitsch* — Oxydkeramik der Einstoffsysteme von Standpunkt der Physikalischen Chemie, Berlin, 1948, s. 76
- 14) *R. A. W. Haul* and *H. Heystek* — Amer Mineralogist 37 (1952) p. 166—79
- 15) cit. *E. B. Colegrave, G. R. Rigby* — Trans. of the Brit Ceram. Soc. 51 (1952) p. 352—67
- 16) као под 15
- 17) *R. A. Rowland* and *D. R. Lewis* — Amer. Mineralogist 36 (1951) p 80.

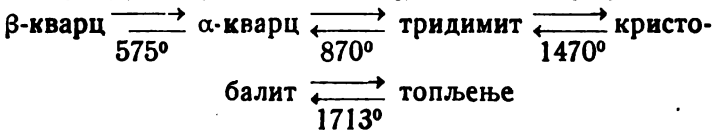
## Испитивање понашања ватросталног материјала при печењу и хлађењу

од  
Наде Урлић-Пејчић

При сушењу и при печењу израда од ватросталног материјала наилази се на извесне појаве које често израђене прелмете учине неупотребљивим за намењене сврхе. Ове су појаве у вези с полиморфизмом, односно са променама структуре кристалне решетке. Док арагонит загревањем монотропно прелази у калцит, показујући метастабилност арагонита, дотле су код силиката, нарочито код силицијумдиоксида овакве структурне промене реверзивне, што је од нарочитог значаја за праћење тока фабрикације како при загревању, тако и при хлађењу.

Изучавајући зависност линеарног ширења кварца од температуре *Ле Шашелије* је са плочицама исеченим из крупног кристала кварца паралелно вертикалној оси добио карактеристичну криву која је на  $575^{\circ}\text{C}$  дала нагли прелом. Ова температура претставља моменат прелаза  $\beta$ -модификације кварца карактеристичне за ниже температуре у  $\alpha$ -модификацију, карактеристичну за више температур.

Структурне промене силицијумдиоксида јесу:



Као што се види све су промене реверзивне. Међутим теškoће у пракси потичу још и од тога, што се разне модификације задржавају у прехлађеном стању, и услед налог пораста вискозитета остају у стакластом стању. Да би се ова стакласта стања избегла потребно је вршити одгревање, при чему поново отпочиње кристализација. Овакво одгревање је веома споро и каткада траје месецима. Са структурним променама везане су и промене специфичних тежина. Ово је од велике важности за примену овог материјала, на пример за сводове Мартен-Сименсових пећи, који су израђени од „динас“-опека, материјала који садржи најмање 94%  $\text{SiO}_2$ . Ове пећи раде на високим температурама ( $1400\text{--}1500^{\circ}$ ) и зато се мора водити вачуна о структурним променама при

хлађењу, тј. при обустављању рада пећи. Јер, иако је тридимит модификација нижих температура, а кристобалит виших, ипак тридимит има мању специфичну тежину (2,28), а кристобалит већу (2,34). Ова разлика проузрокује запреминску промену у износу од 1%. Ово се у пракси осећа по томе, што се затега морају затезати при стварању кристобалита, а попуштати при стварању тридимита.

Алуминијумоксид показује такође извесне прелазе из једне модификације у другу, али оне нису од толиког утицаја као промене силицијумдиоксида. Глине као хидратисани силикати алуминијума загревањем отпуштају најпре хигроскопну воду, затим конституциону, тако да заостаје безводни алуминијумсиликат, те се према томе и овде дешавају структурне промене при загревању.

Прва испитивања печења глина и каолина датирају из 1909 г. и у дијаграму стања по *Ранкину* и *Шеферду* дају се уочити све досада поменуте промене. *Боуен* и *Греј* дају 1925 г. нешто измењен дијаграм, јер су установили да је на високим температурама једино постојан силикат формуле  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , који се топи на  $1810^\circ$ , издвајајући из растопа корунд. Овај кристални облик има скоро исте особине као и минерал силиманит и назван је мулитом. Ове податке наводимо због тога, што ако се узме цео низ силикатних производа (керамика, шамот итд) који су жарени на вишим температурама наћи ће се код свих њих под микроскопом мулит.

Радећи непосредно на изради шамотног материјала, и то по димензијама врло различитог: почев од плоча  $2 \times 12 \times 25$  cm па до пловака за стакларске пећи, чија тежина износи 900 kg, било је потребно брзо доћи до познавања особина глина, нарочито наших, зато што су потребе погона биле велике, а страних глина стандардних особина мало. Нарочито фаза печења је морала бити добро изучена и проверена да би се прскање и отпаци свели на најмању меру. Да бих ово постигла, а у недостатку лабораториских потребних средстава, послужила сам се поступним жарењем мерећи при том губитак као и растворљивост у хлороводоничној киселини. Резултати су дати у табlici 1. Они очигледно показују

Таблица 1

Темпер. жарења у °C	Жарено 1 час		Жарено 5 часова	
	Губитак жарењем у %	% растворљивог у HCl	Губитак жарењем у %	% растворљивог у HCl
200	0,14	0,95	0,23	0,99
400	0,28	2,20	1,02	2,53
500	2,41	4,75	11,12	28,55
600	11,22	29,10	12,06	32,15
700	11,75	36,93	12,60	32,15
800	13,10	34,88	13,25	35,12
900	13,20	0,32	13,25	—

тренутке структурних промена. *Ле Шашелије* је уочио три ендотермна застоја при загревању извесних силиката: на  $150^{\circ}$ , на  $770^{\circ}$  и на  $950^{\circ}$ ; *Иванов* даје податке за температуре:  $50-137^{\circ}$ ,  $613-649^{\circ}$  и  $790-832^{\circ}$  и објашњава промене 1) удаљењем хигроскопне воде, 2) удаљењем конституционе воде и 3) преласком у аморфно стање. Код каолина запажа се јак ендотермни моменат на  $550^{\circ}$ , везан за издвајање конституционе воде, други пак егзотерман на  $900-950^{\circ}$ . Глине које се по саставу приближују каолину показују исто понашање.

Жарење глина вршила сам у температурним интервалима од по  $100^{\circ}$  и у различитим временским размацама. Расгварање је вршено у *HCl* спец. теж. 1,12. Као што се из таблице види, уколико је жарење дуже трајало, утолико су пораст губитка жарењем као и количина растворљивог већи. И док се код једночасовног жарења на  $900^{\circ}$  јавља још губитак жарењем, дотле се код вишечасовног жарења више не јавља или врло мало. Што се тиче растворљивости после једночасовног жарења она остаје  $0,32\%$ , а после петочасовног жарења она ишчезава. С обзиром да почев од  $500^{\circ}$  имамо нагли скок у растворљивости, као и у губитку жарењем, даје се закључити да се овде сва вода отцепила; сем тога повећање растворљивости указује и на друге промене, промене унутар молекула хемиске природе, тј. да су се одвојили  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , јер се једино ослобођени  $Al_2O_3$  може растварати у соној киселини. У литератури се могу наћи подаци о претпоставци да се овде ствара метакаолин  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  који се донекле раствара у соној киселини. Што се тиче егзотермне појаве на  $900^{\circ}$  и она се двојачко тумачи као и претходна, тј. да на овој температури долази до поновног везивања  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  у мулит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  или да овде почиње кристализација аморфног  $Al_2O_3$ .

Вероватније је, изгледа, постајање мулита, јер се на вишим температурама даје уочити све већа количина истог. По жарењу, например, шамотног материјала изнад  $1250^{\circ}$  кристали мулита се лако дају распознати под микроскопом. Практично се дају уочити све ове појаве индиректно. Ендотермни процес се уочава, јер је потребно давати већу количину топлоте ради одржавања константне температуре. Код егзотермног процеса потребно је смањити количину довођене топлоте из истог разлога. Затим, добро је познато да шамот који је израђен од разних глина има знатно већу тврдину, бољу резистенцију према утицају истопљеног стакла, мању порозност укључно је дуже печен на  $1200^{\circ}$ , или још боље изнад  $1200^{\circ}$  до  $1300^{\circ}$ , што је све тесно везано за особине мулита који се у тако печеном материјалу може уочити микроскопом.

На крају бих хтела да прикажем и дијаграме температуре како се у пракси назива програм печења шамотног материјала израђеног махом од домаћих глина. Дијаграми

су рађени на основу претходних мерења губитака жарењем глина, као и прилично grubим посматрањем њиховог понашања при печењу. Начин је груб јер су пробне плоче обично стављане у велику пећ за печење материјала заједно са осталим материјалом. Посматрања су вршена и у току печења, а и по завршеном печењу. По печењу обраћала се пажња да узорак није негде оштећен, да ли нема које пукотине, затим какав је прелом, порозност и тврдина. Уколико није било никаквих деформација и прскања, и ако је био добар прелом и мала порозност приступало се изради материјала од те глине односно композиције, а печење се вршило по истом дијаграму.

Да би се прскање и деформације свеле на што мању меру, а у исто време да се не би морао мењати увек дијаграм, при састављању композиција, мешајући бар две врсте сирове глине (ватросталне, посне и пластичне, и шамотног брашна разне крупноће) ишло се затим да се тај однос подеси тако да се при већ постојећим дијаграмима добију добри резултати. Стога је истовремено прављено неколико пробних композиција и контролисало се њихово понашање од момента замешивања блата, затим при изради (веома важно, нарочито за израду великих блокова, где глина мора бити добро пластична), сушења, полирања и печења.

Иако су средства за овај рад била и сувише оскудна а сам рад груб, ипак се резултати потпуно слажу са теориским поставкама, јер су незгодне појаве, нарочито прскање и деформације настајале на тзв. критичним температурама, које баш показују напред наведене структурне промене.

### И в о д

Ради што успешнијег рада са новим глинама непознатих особина, за свођење отпадака на што мању меру, вршена су испитивања нових глина кратким поступцима, поступцима најближим практичном раду у погону. Увек је вршено жарење на разним температурама у интервалима од по 100°, а затим је одређиван проценат растворљивог у соној киселини. Поред ових одређивања посматрано је понашање нових глина, односно композиција израђених од истих, почев од мешања блата, затим израде предмета, па сушења, полирања до печења. По печењу у великим пећима по одређеном програму посматране су евентуалне промене: прскотине, деформације, а по печењу прелом и порозност. Овим методама долазило се за сразмерно кратко време до резултата потребних за редован рад погона. Она композиција која се при овим испитивањима показала у сваком погледу задовољавајућа узимана је у редован рад, а за печење узиман је дијаграм по коме је пробни узорак био печен. Два оваква дијаграма дата су у табл. II и III. Ако се ови дијаграми упореде са таблицом I може се уочити слагање, јер критичне темпе-

Таблица II

Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C
2	40	52	180	102	420	152	—	202	800
4	60	54	190	104	430	154	↓	204	820
6	70	56	200	106	440	156	610	206	840
8	80	58	210	108	↓	158	620	208	860
10	90	60	220	110	450	160	630	210	880
12	↓	62	230	112	↓	162	640	212	↓
14	↓	64	240	114	460	164	650	214	890
16	100	66	250	116	↓	166	↓	216	900
18	↓	68	260	118	470	168	↓	218	920
20	↓	70	270	120	↓	170	660	220	940
22	↓	72	↓	122	↓	172	670	222	960
24	110	74	280	124	480	174	680	224	980
26	↓	76	290	126	↓	176	↓	226	1000
28	↓	78	300	128	490	178	690	228	1020
30	↓	80	310	130	500	180	700	230	1040
32	↓	82	320	132	510	182	710	232	1060
34	↓	84	330	134	520	184	720	234	1080
36	120	86	340	136	530	186	730	236	1100
38	↓	88	350	138	540	188	740	238	↓
40	↓	90	360	140	550	190	↓	↓	↓
42	130	92	370	142	560	192	750	↓	↓
44	↓	94	380	144	570	194	760	↓	↓
46	↓	96	390	146	580	196	770	↓	↓
48	↓	98	400	148	590	198	780	↓	↓
50	170	100	410	150	600	200	790	↓	↓

Таблица III

Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C	Време печења у час.	Температура °C
2	60	44	190	86	—	128	490	170	680
4	70	46	↓	88	↓	130	↓	172	690
6	↓	48	200	90	↓	132	500	174	700
8	80	50	220	92	410	134	510	176	720
10	↓	52	240	94	↓	136	520	178	730
12	90	54	260	96	420	138	530	180	740
14	↓	56	270	98	↓	140	540	182	760
16	100	58	↓	100	↓	142	550	184	780
18	110	60	280	102	430	144	560	186	800
20	↓	62	300	104	↓	146	570	188	830
22	↓	64	↓	106	440	148	580	190	860
24	120	66	310	108	↓	150	↓	192	900
26	↓	68	330	110	↓	152	590	194	950
28	130	70	350	112	450	154	600	196	↓
30	↓	72	370	114	↓	156	620	198	960
32	140	74	380	116	↓	158	640	200	970
34	150	76	↓	118	460	160	↓	202	1000
36	160	78	↓	120	↓	162	650	204	↓
38	170	80	↓	122	470	164	660	↓	↓
40	↓	82	390	124	↓	166	670	↓	↓
42	180	84	400	126	480	168	↓	↓	↓

ратуре нису ништа друго до моменти када настају структурне промене: 1) губитак хигроскопне воде, 2) губитак везане воде и разлагање на  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и 3) везивање  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  у мулит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

Фабрика стакла  
Панчево

Примљено 27 децембра 1952

## S U M M A R Y

### Investigation of the Behaviour of Refractory Materials on Burning and Cooling

by  
Nada Urić-Pejić

By employing different unknown refractory material a simple method of investigation is proposed to reduce the waste to a minimum.

The loss on ignition is to be measured for every 100° and also the solubility in *HCl*. From the obtained data it is possible to obtain the diagram of burning.

Glass Factory, Pančevo.

Received, December 27th 1952

### Литература

- 1) Н. А. Торопов и В. Ф. Журавлев: Физическая и коллоидная химия силикатов, Гизестпром РСФСР (1941).
- 2) Ю. А. Гасшев и С. В. Родин. Технология стекла, част вторая Гислепром, гл. X, стр. 187 (1946).

## Прилог познавању глине у Лазинама код Аранђеловца

од

Александра Леко и Александра Гризо

Глине у Лазинама (Аранђеловачки базен) претстављају секундарна миоценска лежишта. То су каолинити беле до црне боје. Као механичке примесе оне садрже: кварца, ортокласа, микроклина, плагиокласа, мусковита, хлорита, хематита, лимонита, циркона, турмалина, апатита, граната и берила<sup>1</sup>).

Сочиво у Лазинама у доба када смо узимали угледу за анализу било је откопано око 10 *m*. Изванредно оштро су се издвајала три слоја, која су према боји означавани као бела (горњи слој), плава (средњи слој) и црна (доњи слој), Лазина. Дебљина белог слоја износила је око 1 *m*, плавог 7 *m* и црног око 2 *m*.

Раније анализе беле и плаве Лазине дале су ове резултате<sup>2</sup>):

у %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	губ. жар. Loss of ignit.	SK
бела Лазина white Lazina	47,5	37,5	2,4	0,5	траг.	12,6	34
плава Лазина blue Lazina	47,9	32,0	3,2	1,3	0,9	13,2	33

и показују само мало већу количину SiO<sub>2</sub> но што одговара теориском саставу каолинита (46,54% SiO<sub>2</sub>). У вези с тим је и нешто мањи губитак жарењем од теориског (13,95%).

Међутим, анализе жарене глине, које наводи *Т. Луцк-береза*<sup>3</sup>) показују веће неслагање од нормалног састава каолинита (бела Лазина 58,60%, плава 60,11% место теориског 54,09% SiO<sub>2</sub>).

Просечни резултати великог броја анализа извршених у Фабрици шамота у Аранђеловцу\* показују такође већи проценат SiO<sub>2</sub> (49,7 – 51,9) но што одговара чистом каолиниту (в. таблицу 1). Једино се црна Лазина по количини SiO<sub>2</sub> скоро сасвим приближују теориском саставу каолинита.

\* За ове резултате дугујемо захвалност инж. *Хајдуковићу*, хемичару фабрике шамота у Аранђеловцу.



Таблица 1

	бела (white)	плава (blue)	црна (black)
губитак жарењем Loss of ignition	12,72 – 12,80	12,25 – 13,84	14,98
$SiO_2$	49,69 – 51,92	49,91 – 51,15	46,75
$Al_2O_3$	33,96 – 35,00	31,81 – 35,74	34,98
$Fe_2O_3$	1,56 – 2,04	1,67 – 2,82	2,13
$CaO$	0,36 – 0,96	0,29 – 0,73	0,86
$MgO$	траг. – 0,16	траг. – 0,15	траг.

срачунато на жарену глину :  
ignited clay

$SiO_2$	56,98 – 59,48	56,87 – 59,02	54,98
$Al_2O_3$	38,90 – 40,13	36,70 – 40,72	41,14
$Fe_2O_3$	1,78 – 2,84	1,90 – 3,25	2,50
$CaO$	0,41 – 1,10	0,82 – 0,99	1,01
$MgO$	траг. – 0,18	траг. – 0,17	траг.

Анализе извршене у заводу за Неорганску хемиску технологију на Технолошком факултету у Београду\* дале су ове резултате срачунате на жарену глину :

Таблица 2

	бела (white)	плава (blue)	црна (black)
$SiO_2$	58,3	60,1	58,2
$Al_2O_3$	37,5	35,5	37,9
$Fe_2O_3$	3,0	8,85	2,8
$CaO$	1,1	0,6	0,9
$MgO$	траг.	траг.	траг.
губитак жарењем Loss of ignition	12,6	11,2	17,4

По овој анализи црна се Лазина приближује скоро свим белој и плавој.

Што се тиче постојаности на високим температурама Т. Лубебереза\*) наводи за белу Лазину 33 – 34 SK, за плаву 32 – 33 SK и за црну 29 – 30 SK, док анализе фабрике шмота дају за белу – 33 SK, за плаву и црну + 33 SK.

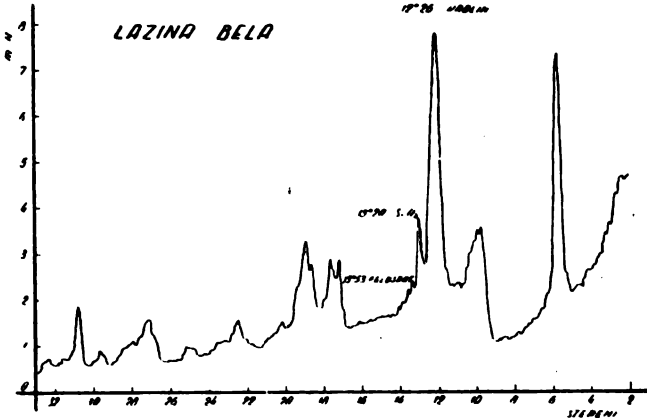
Ако се узму у обзир сва могућа колебања, која показују поменуте анализе, онда се може извести закључак да ова три слоја не показују неку нарочиту разлику и да углавном претстављају исти технички материјал.

У намери да добијемо још који податак више о овим разним слојевима глине у Лазинама, ми смо извршили рацио-

\* Анализу је извршио инж. В. Поповић, на чему му и овом приликом захваљујемо.

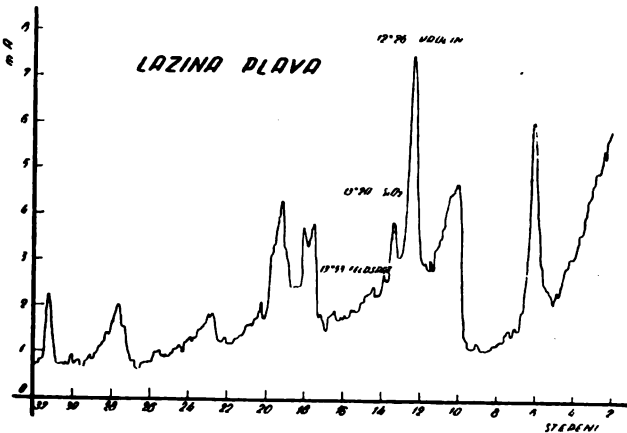
налну анализу тих глина. Рађено је по Берделу<sup>6)</sup>; резултати су дати у табlici 3.

Извршена је и рентгенска анализа сва три слоја и резултати су приказани на дијаграмима 1, 2 и 3. Из тих дијаграма се види да бела Лазина садржи  $\sim 81\%$  каолинске ма-



Дијаграм 1

терије и  $> 14$  силицијум диоксида, плава Лазина  $\sim 79\%$  каолинске материје и  $\sim 14$  силицијум диоксида, а да црна Лазина садржи  $\sim 78\%$  каолинске материје и  $< 12$  силицијум диоксида. Дијаграми показују да су количине фелдспата незнатне, што је рационална анализа и потврдила\*).



Дијаграм 2

Рентгенске снимке је извршио инж. *Hans Schlegel* у „Institut für Steine u. Erden“ у месту Клаустал-Целерфелд у За-

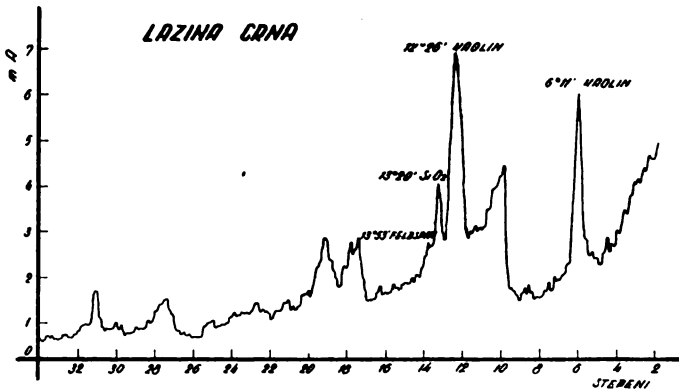
\*) Упоредивано са каолином из Schaitenbach-а ( $\sim 95\%$  каол.), норвешким фелдспатом (сматран за  $100\%$ ) и чистим кваацним песком.

падној Немачкој, на чему му овом приликом захваљујемо. Употребљена је метода рентгенске анализе помоћу гониометра.

Таблица 3

	бела white	плава blue	црна black
растворљиво у $H_2SO_4$ (1:1)% soluble in $H_2SO_4$	85,2	86,7	91
кварц % quartz	13,0	11,6	8,2
фелдспат % feldspar	1,8	1,7	0,8
угљеник % carbon	0,05	0,22	2,97
губитак жарењем loss of ignition	12,86	12,78	16,82

Ако бисмо растворљиво у сумпорној киселини сматрали за каолинску супстанцу, онда би се код црне Лазине морало узети у обзир релативно велика количина органских материја и одузети је од растворљивог у  $H_2SO_4$ . У том би се случају сва три слоја у погледу каолинске материје скоро изједна-



Дијаграм 3

чили (85,2%, 86,7% и 86,2%). Међутим, садржај у кварцу и фелдспату очигледно опада када се иде од горњег слоја преко средњег ка доњем слоју. Може се претпоставити да је први слој који је настао при седиментацији и који је покрио ондашњу вегетацију садржавао нешто веће количине потпуно распаднутог фелдспата на горњи плави и бели слој.

Ради још боље оријентације ми смо испирањем фракционисали поједине слојеве. Послужили смо се методом динамичке седиментације и саставили апарат по узору на апарат по *H. G. Schurecht*-у<sup>8</sup>). Брзина протока воде износила је

у првом суду 1,15 *mm/sek*, у другом 0,74 *mm/sek*, у трећем 0,32 *mm/sek*. Остатак је скупљан у судовима сасвим великог пречника (обична ведрa) и претстављао је четврту фракцију. У табелици 4 дате су процентуалне количине фракција добијених код појединих слојева.

Таблица 4

	бела white	плава blue	црна black
прва фракција 1th fraction	32,2%	38,0%	41,0%
друга 2nd	13,4%	18,2%	15,0%
трећа 3d	12,0%	15,2%	8,0%
четврта 4th	42,4%	28,6%	36,0%

Из табелице се закључује да сасвим финих честица највише има горњи слој (бела Лазина), а најмање средњи слој (плава Лазина). Било је очекивати, да ће, судећи по најгрубљој фракцији црни (последњи) слој имати најмање од ове сасвим fine фракције; међутим, изгледа да су услови флокулације били различити у ова два слоја, што је изазвало смањење најфиније фракције у плавом слоју. Велике количине грубе фракције у црном слоју потичу углавном од недовољно разложеног органског материјала.\*)

Резултати хемиских анализа појединих фракција, које је израдио инж. Велибор Појовић, дати су у табелици 5.

Таблица 5

	I		II		III		IV	
	бела white	плава blue	бела white	плава blue	бела white	плава blue	бела white	плава blue
$SiO_2$	60,0	67,3	58,6	62,4	57,5	59,1	56,7	57,9
$Al_2O_3$	34,5	29,8	36,5	33,7	38,1	37,6	43,1	39,8
$Fe_2O_3$	4,39	3,53	4,03	3,59	3,20	3,11	2,08	2,10

Као што је било и очекивати хемиски састав најфиније фракције (IV) највише се приближава процентуалном саставу каолинске супстанце.

Резултати рационалне анализе појединих фракција дати су у табелици 6.

Из резултата изнетих у табелици 6 види се, да се каолинска супстанца (што је сасвим разумљиво) повишава у колико се од грубљих фракција прелази на финије. Интересантно је понашање кварца при фракционисању. Код беле и плаве Лазине кварц се задржава у прве две фракције. Осетан

\*) Класификација вршена не дестиловавом већ водоводском водом.

Таблица 6

		I	II	III	IV
бела white	Растворљиво у $H_2SO_4$ (1:1) soluble in $H_2SO_4$	84,6	85,4	87,8	88,9
	кварц quartz	13,4	12,7	10,7	9,6
	фелдспат feldspar	2,0	1,9	1,5	1,5
плава blue	растворљиво у $H_2SO_4$ (1:1) soluble in $H_2SO_4$	85,5	86,6	90,9	91,8
	кварц quartz	12,8	12,1	8,1	7,7
	фелдспат feldspar	1,7	1,3	1,0	1,0
црна black	растворљиво у $H_2SO_4$ (1:1) soluble in $H_2SO_4$	89,0	91,2	90,5	90,3
	кварц quartz	10,0	7,6	8,6	8,8
	фелдспат feldspar	1,0	1,2	0,9	0,9
	угљеник carbon	4,00	3,88	3,30	2,75

пад настаје у трећој и четвртој фракцији. Код црне Лазине овај нагли пад се већ осећа код друге фракције. Ово нас наводи на мисао, да се „кварц“ налази у разним величинама честица оштро подељених граница, и да то можда зависи од порекла кварца (из гранита или од издвојеног  $SiO_2$  при распадању фелдспата).

Гвожђе се у појединим фракцијама распоређује правилно, што се огледа у постепеном опадању уколико се од грубљих фракција иде ка финијим. Резултати анализе дати су у табlici 7.

Таблица 7

		I	II	III	IV
бела white	$Fe_2O_3$	4,35	3,90	3,20	2,15
плава blue		3,80	3,63	3,10	2,05
црна black		3,22	3,17	2,49	1,94

Садржај у гвожђу у најфинијим фракцијама скоро је изједначен за сва три слоја. То указује да је тај део гвожђа уствари конституциони састојак саме глинене супстанце.

Технолошки факултет, Београд  
Хемиско-технички завод

Примљено децембра 1952

## S U M M A R Y

## Clay Deposits of Lazina near Arandjelovac (Serbia)

by

Alexandre Lecco and Alexandre Grizo

There are three sharply separated layers of clay deposits in Lazina; the upper one is white, the middle is blue and the lowest layer is black.

The chemical composition of all three layers is very similar (tables 1 and 2). For further orientation we have divided the clay by washing it into four fractions and carried the rational analysis of each fraction separately (table 6). It was found that the amount of quartz in the finer fractions (III and IV) is suddenly decreased; this may be a probable indication for the different origine of the quartz.

The iron content diminishes in the washed fractions and in the finest ones it becomes the same in all three layers. This iron is obviously the constitutional component of the clay of Lazina.

Faculty of Technology, Belgrade  
Chemical-technical Institute.

Received, December 1952.

## Литература

- 1) Душан Станчићловић, Глине аранђеловачког и колубарског базена. Геол. анали Балканског полуострва. Књ. XIX, стр. 142 и даље.
- 2) Т. Лујбегереза, Глина I део, Београд, 1951, стр. 85
- 3) loc. cit. стр. 167
- 4) loc. cit. стр. 84
- 5) cf. *Lipinski*, Das keramische Laboratorium, Bd. I (1949) стр. 128
- 6) cf. *A. Zwetsch*. TIZ 75 (1950) стр. 138 - 142



## Утицај електролита на вискозитет и пластичитет неких аранђеловачких глина

од

А. Гризо, М. Јовановића и Марије Тецилазић-Стевановић

### Увод

Сматра се да је каолинит (главни састојак глине) изграђен од слоја алуминијум-триоксида кондензованог са тетраедарском облогом силицијум диоксида. У таквом систему постоји изједначеност електричних набоја. Међутим честице глине у воденој средини показују негативно наелектрисање које долази као последица разорених углова и ивица решетке и ова места претстављају погодан терен за адсорпцију разних јонова. Према *Johnson-у* и *Norton-у*<sup>(11)</sup> првенствено се адсорбују хидроксилни јони. Хидроксилни јони са своје стране привлаче одговарајући број катјона и тако се ствара нека врста електричног двојног слоја. Око честице глине постоји водени омотач чија величина зависи од количине присутних катјона у њему, док од количине хидроксилних јонова зависи величина набоја честица.

При додатку неког електролита повећава се електрокинетички потенцијал честица, а тиме и стабилност суспензије. Међутим при повећаном додатку електролита повећана количина катјона доводи до неутрализације негативних набоја, што има за последицу смањење стабилности суспензије. Повећани додатак катјона доводи до флокулације и до повећања вискозитета глинене суспензије<sup>(6)</sup>. Флокулациона способност једно-, дво- и тровалентних катјона расте према следећем лиотропном реду:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{++} < Ca^{++} < Sr^{++} < Ba^{++} < Al^{+++} < H^+$

Количине и врсте електролита које ће довести до најпогоднијих ефеката зависе од врсте глине, развијености њене површине као и врсте претходно адсорбованих или растворених јонова.

Поступним повећањем количине глине у систему глина-вода суспензија се претвара у пластичну масу. Пошто је додир између честица глине сада приснији, то се њихови водени слојеви спајају и катјони који се налазе у воденим слојевима долазе сада у област привлачне сфере обеју кри-



сталних површина. Ови ће се услед тога уредити на одређени начин у слоју између ових површина. Може се дакле рећи да овај катјонски слој држи честице заједно. Померање кристалних површина међусобно је ипак могуће јер се увек успостављају слични положаји.

С обзиром на ова разматрања нас је интересовало понашање наших глина у погледу промене вискозитета и пластичитета при додатку различитих количина електролита. Нарочито нас је интересовало однос који ће постојати између вискозитета и пластичитета при истој концентрацији електролита рачунајући на суву супстанцу. У литератури су подаци о тој зависности оскудни, а што се тиче промена пластичитета са променом електролита и противуречни. Јер, док по правилу јони једновалентних алкалних метала, захваљујући својој већој способности хидратације, боље диспергују од јонима дво- и више-валентних метала, као што је напред показано, код пластичитета се не може уочити та правилност. Требало би да јони флокуланти повољно утичу на пластичитет, међутим у много случајева такво дејство имају и јони који су иначе окарактерисани као дефлокуланти<sup>9)</sup>.

За мерење промене вискозитета ми смо се послужили једним вискозиметром који ће бити мало касније описан.

Што се тиче одређивања пластичитета били смо најпре упућени на избор методе. Док се вискозитет може лако изразити у одређеним физичким јединицама, са пластичитетом ствар није тако једноставна, нарочито зато што не постоји нека опште прихваћена метода за мерење пластичитета. Код свих постојећих метода пластичитет се изражава одређеним бројем, међутим физичко значење тог броја је карактеристично само за дотичну методу. Ми смо на почетку вршили одређивања методама по: *Чернову*, *Ашербергу* и *Пфеферкорну*. Прва метода није дала задовољавајуће резултате, док друге две методе дају добре репродуктивне резултате. Ми смо се у овом случају одлучили за методу по *Пфеферкорну*, јер је бржа.

Пошто су промене вискозитета и пластичитета условљене поред осталог и развијеношћу површине, одлучили смо пре свега да одредимо гранулометриски састав испитиваних глина.

#### Експериментални део

##### 1) *Одређивање гранулометриског састава*

За ова мерења била је изабрана ареометарска метода одређивања величина честица по *Казагранде-у*<sup>12)</sup>. Битан услов за добијање тачних резултата по овој методи је да се спречи коагулација за време рада. У ту сврху је испитивана стабилност глинене суспензије. Узимане су 5%-не суспензије испитиваних глина и њима додаване различите концентрације електролита са којима се радило, па је мерена седиментациона запремина после 24 сата. Најмања седиментациона

запремина је постигана при додатку 1—2 милимола електролита на 100 *см* суспензије, па су сва мерења вршена са том количином електролита. Резултати испитивања гранулометриског састава приказани су на табlici 1.

Таблица 1

В Р С Т А Г Л И Н Е	Величине честица у % Size of particles (per cent)				
	> 50 $\mu$	50—40 $\mu$	40—20 $\mu$	20—10 $\mu$	< 10 $\mu$
Лазина бела White Lazina	4	2	2,2	2,3	89,5
Лазина плава Blue Lazina	1	1	1	1,5	95,5
Лазина црна Black Lazina	8,3	2,7	7	6	76

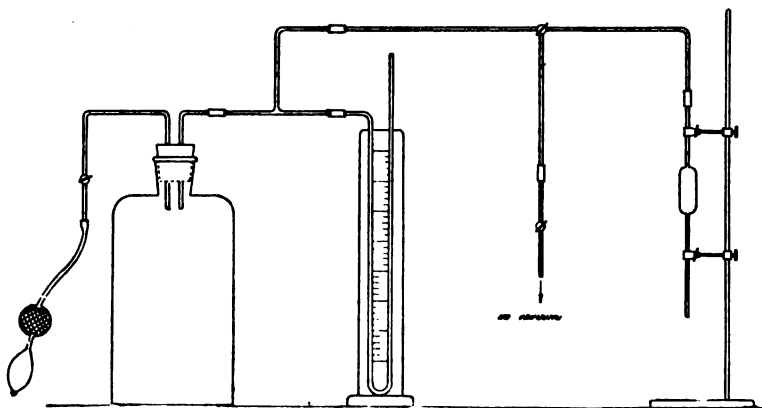
## 2) Мерење вискозитетa

На вискозитет осим поменутих фактора утичу и други фактори као на пример почетна концентрација, механичко поступање, нарочито механичко поступање пропуштањем кроз капилару, при чему вредности могу јако да нарасту. Треба још напоменути да је потребно служити се истим вискозиметром, јер при промени вискозиметра, вредности које се добију делењем са воденом вредношћу, могу се само тада свести, ако се водена вредност и пречник капиларе не разликују више од 10—15%. Зато је при раду обрађена нарочита пажња на репродукцију услова рада.

За мерење вискозитетa послужили смо се апаратом приказаном на сл. 1. Апаратура се састоји од једне пипете запремине 20 *мл* која се завршава капиларом пречника 1 *мм* и дужине 300 *мм*. Да би отклонили утицај хидростатичког стуба на брзину истицања, ми смо потискивање суспензије кроз капилару вршили под сталним притиском на тај начин што је вискозиметар био везан преко манометра за маностат запремине 20 литара. Пипета је за манометар односно маностат била везана преко трокраке славине, тако да је могла бити стављена и под вакуум, што смо и чинили при пуњењу пипете суспензијом. Радиле смо са притиском од 250 *мм* воденог стуба и на температури од  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ . Свако мерење је понављано 4—5 пута и узимана средња вредност. Резултати се репродукују са грешком од око 0,5%.

Испитивања смо вршили са глинама Лазина бела, Лазина плава и Лазина црна. Концентрација суспензија износила је пет процената тежинских, а примењени електролити били су

натријум-хидроксид, натријум-карбонат и натријум-фосфат у концентрацијама од  $4,10 \times 10^{-4}$  до  $8,20 \times 10^{-1}$  милиеквивалента по граму глине\*). Да би претставили наша испитивања



Слика 1

ми смо резултате приказали дијаграмима 1 и 2 као и таблицом 2\*).

Као што се из дијаграма 1 и 2 види, најпогоднија концентрација електролита која доводи до повећања електрокинетичког потенцијала за Лазину плаву и Лазину белу је скоро иста и она се креће од 0,4 – 1 ml n/10 раств. на 5 g глине.

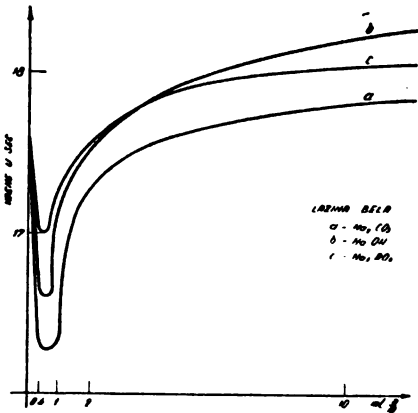
Таблица 2

ml n/10 раствора	Време протицања суспензије у секундама Flow time of suspension (sec.)					
	Лазина бела (White Lazina)			Лазина плава (Blue Lazina)		
	$Na_2CO_3$	$NaOH$	$Na_3PO_4$	$Na_2CO_3$	$NaOH$	$Na_3PO_4$
0,0	18,2	18,2	18,2	17,8	17,8	17,8
0,1	18,2	18,2	—	17,8	17,8	17,8
0,2	17,0	17,1	—	17,45	17,5	17,7
0,4	16,3	16,6	17,0	17,0	17,2	17,4
1,0	16,6	17,2	17,3	17,35	17,5	17,6
2,0	17,3	17,5	17,6	17,5	17,6	17,8
10,0	17,8	18,2	18,0	18,0	18,1	18,2
20,0	18,0	18,55	18,20	18,2	18,3	18,4
40,0	18,8	19,1	19,0	18,4	18,6	18,8

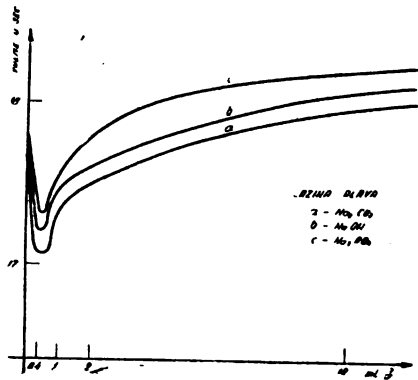
\*) На дијаграмима и таблицу за вискозитет као и дијаграмима за пластичитет концентрације електролита ради веће прегледности изражене су у бројевима милилитара n/10 раствора додатог електролита на 5 грама суве супстанце. Из истог разлога је дат на дијаграмима само најкарактеристичнији део кривих.

То је стање окарактерисано највећим степеном дисперзије, што се и види по најмањој вредности вискозитета. Даља количина електролита доводи до смањења електрокинетичког потенцијала, а повећани вискозитет је у вези са појавом флокулације.

DIJAGRAM I



DIJAGRAM II



Међутим, вредности за вискозитет у области највеће дисперзности за разне електролите међусобно се разликују и та разлика је свакако условљена другим факторима. Да бисмо могли унеколико дати објашњења тој појави, вршили смо перколацију глине и у перколату одређивали растворене јонове. Константовали смо, као нечистоћу, калцијумове јонове код свих глина у малим количинама, а такође и  $SO_4^{2-}$  јонове. Однос  $SO_4^{2-}$  јонova у појединим глинама је ЛБ:ЛП:ЛЦ као 1:2:4. Како присуство ма какве концентрације  $SO_4^{2-}$  јонova смањује способност глине да адсорбује хидроксилне јоне и тиме успорава дефлокулацију, мислимо да, што се истом количином електролита код Лазине беле постиже мало боља дисперзија, разлог треба тражити у мањем садржају  $SO_4^{2-}$  јонova.

Из дијаграма 1 и 2 може се даље констатовати да од свих употребљених електролита, најпогодније дејство показује натријум-карбонат и то боље од натријум-хидроксида. Како се код ових глина свакако ради о калцијумовим глинама објашњење треба тражити у томе што је калцијум-карбонат мање растворан од калцијум-хидроксида који се стварају изеном<sup>8)</sup>. Од употребљених електролита натријум-фосфат је показао најслабије дејство.

На дијаграмима не фигурирају криве за Лазину црну које су отпале из техничких разлога. Лазина црна је карактеристична по томе што је запрљана угљем. Такве глине, односно честице угља у њима одликују се способношћу де-

флокулације и то захваљујући особини угљених честица да на својој површини адсорбују оне јоне, који су иначе одговорни за флокулацију негативно наелектрисаних честица. Но и поред свега тога код ове глине флокулација је била редовна појава, што је онемогућавало мерење услед запушавања капиларе. Ово би се могло објаснити тиме што ова глина има највећи садржај сулфата као и велику количину крупних фракција угља, док горе поменуто дејство имају само најфиније честице угља.

Мада су финије фракције носиоци главних особина глине, ми смо хтели да испитамо понашање ових глина углавном таквих какве јесу. Зато су за испитивања под 1, 2 и 3 узимане фракције које су на мокро пролазиле кроз сито од 30 DIN, док је остатак на овом сити (за ЛБ и ЛП до 0,5%, а за ЛЦ до 3%), који се састојао у главном од кварца односно угља, одбациван.

Мерењем  $pH$  испитиваних глина констатовали смо да се он креће око 6,8, што је доказ да се ту ради о тако званим неутралним глинама<sup>10</sup>). Такве глине се одликују малим садржајем хумусних материја и растворних соли, што је перколација и потврдила. Осим тога из чињенице да се ниске вредности вискозитета добијају при релативно малим концентрацијама електролита, излази да се неутралне глине и лако диспергују.

### 3) Мерење пластичитета

Може се рећи да за сада не постоји никаква проста дефиниција пластичитета. Због тога је врло тешко и утврдити све узроке пластичитета. Међутим, чињеница је да су узроци пластичитета многобројни као: величина и облик глиених делића, њихова мала тврдоћа, цепљивост и рапавост њихове површине, количина колоидне материје (колоидна глина, силицијумова киселина и органски колоиди), а посебну улогу игра течна фаза која ствара омотач на површини глиених делића. Тиме је створен вискозни слој који омогућава међусобно клизање појединих делића.

Из испитивања пластичитета природне глине по *Ашерберг-овој*<sup>2)</sup> или *Пфеферкорн-овој*<sup>3)</sup> методи (метода по *Чернову* као и резултати њоме добивени из напред наведених разлога неће бити изнесени) види се да највећи пластичитет показује Лазина плава, а најмањи Лазина црна. То је у сагласности са гранулометриским саставом, а самим тим и са развијеношћу површине. Додатком електролита настаје смањење а затим повећање пластичитета. Пошто су резултати обеју метода у сагласности, то ћемо само укратко изнети принципе рада *Ашербергове* методе и резултате добивене њом са натријум-хидроксидом, док ћемо интерпретирати само резултате по *Пфеферкорну* јер смо се, као што смо напред навели, за њу поделили.

### а) Метода по Ајшербергу

Ова метода се заснива на одређивању границе пластичности и границе течљивости. Разлика ових двеју даје индекс пластичности. Уколико је разлика између ових граница већа, материјал је пластичнији. Код непластичних материја ове две границе се поклапају. На следећој табели приказани су резултати испитивања по Атерберговој методи.

	Без електролита (Without electrolytes)		
	Л Б	Л П	Л Ц
Граница течљивости Liquid limit	65,7	65,5	68,0
Граница пластичности Plastic limit	27,6	26,1	30,3
Индекс пластичности Plasticity number	38,1	39,4	37,7

Уз додатак натријум хидроксида

(При додатку најниже концентрације натријум хидроксида (NaOH) тј.  $2,05 \times 10^{-2}$  милиеквивалената по граму глине)

	Л Б	Л П	Л Ц
Граница течљивости Liquid limit	63,5	63,5	62,0
Граница пластичности Plastic limit	29,5	26,9	33,2
Индекс пластичности Plasticity number	34,0	36,6	28,8

(При додатку највеће концентрације натријум хидроксида (NaOH) тј.  $8,20 \times 10^{-1}$  милиеквивалената по граму глине)

	Л Б	Л П	Л Ц
Граница течљивости Liquid limit	82,0	78,2	72,0
Граница пластичности Plastic limit	31,6	27,3	34,2
Индекс пластичности Plasticity number	50,4	50,9	37,8

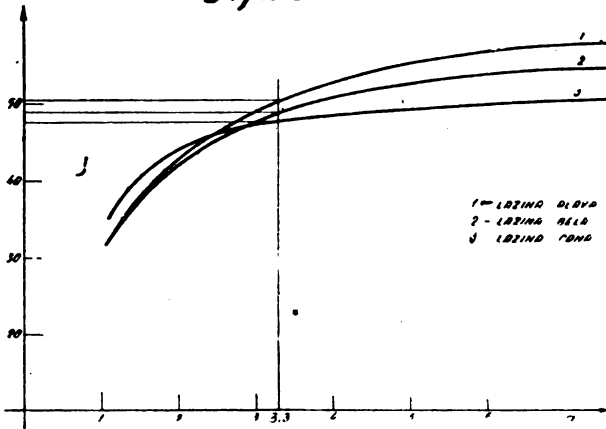
### б) Метода по Пфеферкорну

По овој методи пластицитет глине се одређује из степена деформације које произведе, ударом на цилиндрични примерак испитиване глине, одређених димензија и различите влажности ( $w$ ), чекић одређене тежине који слободно пада са одређене висине. Као број пластицитета служи проценат воде при којој би испитивани примерак био сведен на  $1/3$  своје почетне висине. Као што смо напоменули, при пажљивом раду репродуктивност резултата је врло добра.

Код испитиваних глина пада у очи њихов знатан пластицитет. На дијаграму 3 приказан је пластицитет природних глина добијен методом по Пфеферкорну. Овако висок пластицитет је свакако условљен релативно високим садржајем финих фракција. Према гранулометриском саставу највећу пластичност би требало да има Лазина плава што је експе-

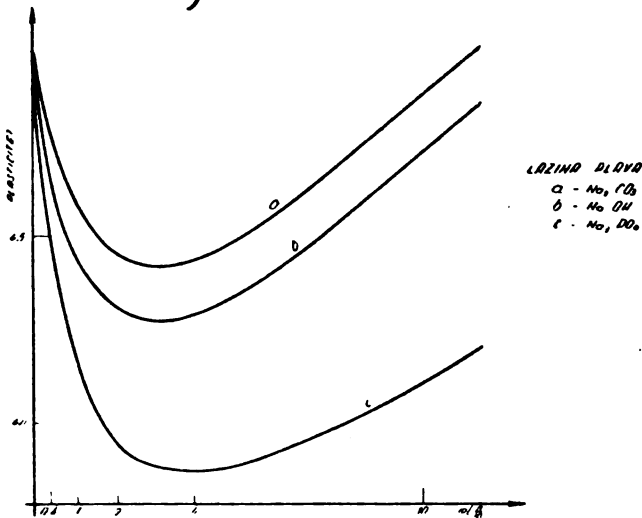
рименат и потврдио. У прилог томе говори и већи садржај органских материја код Лазине плаве према Лазини белој (мада је у оба случаја садржај мали). Према садржају

### ДИЈАГРАМ III



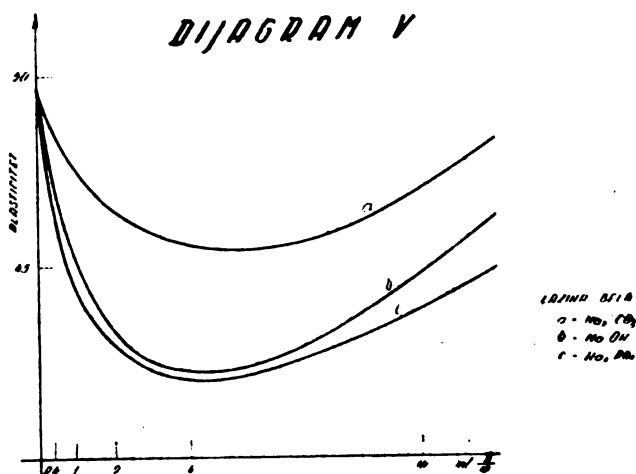
органских материја очекивала би се највећа пластичност код Лазине црне. Што то није случај може се објаснити великим садржајем грубљих фракција. Посматрањем дијаграма 4—6 који показују промену пластичитета при додатку електролита,

### ДИЈАГРАМ IV



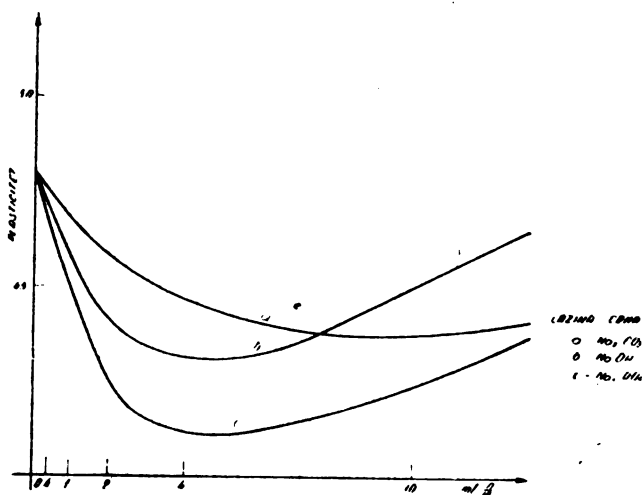
може се констатовати да пластичитет који на почетку јако пада, поступним додавањем електролита достиже вредност пластичитета природне глине, а у неким случајевима по току

кривих види се да га и прелази. Може се приметити (ово је нарочито изразито код Лазине плаве), да натријум-карбонат који најбоље диспергује, најмање утиче на смањење пласти-



цитета, док натријум-хидроксид и натријум-фосфат који слабије диспергују показују веће смањење пластицитета, премда би требало очекивати обрнуто.

**ДИЈАГРАМ VI**



Ако се ове криве упореде са кривама за вискозитет (дијаграм 1 и 2), може се приметити аналогија и види се да у областима електролита који доводе до најмањег вискози-



тета — највеће стабилности имамо пад пластицитета. Међутим, пад пластицитета се продужава и у области концентрације електролита које већ изазивају флокулацију суспензије. Из овога не може да се извуче закључак да она количина електролита која изазива најпогоднију дисперзност изазива и најнепогоднији пластицитет, али се може приметити да област пораста пластицитета лежи при оним концентрацијама електролита које иначе изазивају флокулацију.

### И в в о д

Испитиване су промене вискозитета и пластицитета неких глина из аранђеловачког базена при додатку електролита: натријум-хидроксида, натријум-карбоната и натријум-фосфата у разним концентрацијама. Најбоља дисперзност окарактерисана најнижом вредношћу вискозитета постигнута је уз додаток натријум-карбоната у количини од 0,4–1 ml *n*/10 раствора на 5 g глине код Лазине беле и Лазине плаве. Природна дисперзност је најбоља код Лазине плаве.

Према гранулометриском саставу највећу пластичност би требало да има Лазина плава што је и експериментално потврђено. У прилог томе говори и већи садржај органских материја код Лазине плаве према Лазини белој. Према садржају органских материја очекивала би се највећа пластичност код Лазине црне. Што то није случај може се објаснити релативно великим садржајем грубљих фракција.

Упоредјујући утицај електролита на вискозитет и пластицитет, види се да постоји аналогија у погледу кретања вискозитета и пластицитета у зависности од промене концентрације додатог електролита. Области већег пластицитета одговарају концентрацијама електролита при којима долази до флокулације тј. пораста вискозитата.

Технолошки факултет, Београд  
Завод за неорганску хемиску  
технологију

Примљено децембра 1952

### S U M M A R Y

#### The Influence of the Electrolyte on the Viscosity and Plasticity of Arandjelovac Clays

by

A. Grizo, M. Jovanović and Marija Tecilazić-Stevanović

The changes of viscosity and plasticity of Arandjelovac clays by the addition of different amounts of  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$  and  $Na_2PO_4$  respectively have been investigated. It was especially interesting to learn the reciprocal relation between the viscosity and plasticity when the concentrations of the electrolytes are the same.

The largest dispersion (i. e. the lowest value of viscosity) is reached by adding 0,4–1 ml of *n*/10 solution of  $Na_2CO_3$  to

5 g of white or blue Lazine clays (Arandjelovac). Natural dispersion of blue Lazine is more pronounced than that of white and black Lazine.

According to the granulometric composition, blue Lazine has shown the biggest plasticity.

By comparing the influence of electrolytes on the viscosity and plasticity it becomes evident that the viscosity and plasticity depend upon each other. The bigger plasticity corresponds to the concentrations of the electrolyte at which flocculation happens, i. e. when the viscosity increases.

Faculty of Technology, Belgrade  
Institute for Inorganic Chemical  
Technology.

Received, December, 1952.

#### Литература

- 1) *Johannessen, A. H.* TIZ, 76 (1952) свеска 21—22
- 2) *Atterberg, A.* Kolloid Zfr. 20 (1917) стр. 1—7
- 3) *Pfefferkorn, K.* Sprechsaal 65 (1932) стр. 853—859 и 873—875
- 4) *Salmang, H.*, Zfr. f. Anorg. Allg. Chemie 162 (1929) стр. 115—116
- 5) *White, A.*, Amer. Mineralogist 34 (1949) стр. 508—512
- 6) *Hauser, A.* и *Johnson, L.*, J. Amer. Cer. Soc. 25 (1942) стр. 5, 223—227
- 7) *Zwetsch, A.*, TIZ 74 (1950) стр. 166—175
- 8) *Zwetsch, A.*, TIZ 77 (1953) стр. 130—135
- 9) *Petersen, W.*, DKG 18 (1937) стр. 299—308
- 10) *Jouenne, M.*, L'industrie ceramique 426 (1951) стр. 237—242
- 11) c. f. *Holdridge, D.*, Trans. Brit. Cer. Soc. 49 (1950) стр. 286—301
- 12) *Casagrande, A.*, „Die Areometermethode zur Bestimmung der Kornverteilung in Boden und anderen Materialien“ 1934.



## Сушење Аранђеловачких глина

од

С. Кончар-Ђурђевића и сарадника

Овим радом желели смо да проучимо сушење аранђеловачких глина, када се оне загревају, односно суше конвекцијом топлог ваздуха, топлотним зрачењем или у високофреквентном електричном пољу.

Сушење глина пратили смо променом тежине објекта током сушења у краћим временским интервалима. Из добијених кривих сушења одређивали смо брзине сушења које смо уносили у дијаграме: брзина сушења — садржај слободне влаге. Овај начин проучавања сушења свестрано је испитивао и објаснио *T. K. Sherwood* у својим радовима (1). Захваљујући тако претстављеном току сушења могуће је доћи до сазнања и о самом механизму сушења. Закључци до којих се на овај начин долази не могу да одговоре непосредно на питање како треба одређену глину најцелисходније сушити. За праксу би можда корисније било када би се могле одредити поједине фазе сушења које одговарају уклањању воде везане за глину на један од могућа три начина (2). Тако би се могла одредити и критична област сушења, која за глину пада у фазу одиласка воде из пора (2, 3), због чега је ова фаза праћена знатним усахњавањем масе и опасним напонима који доводе до прскања предмета током сушења. Постоји једна призната метода за одређивање усахњавања (4); закључци резултата које она даје могу са применити само на одређене глине због изванредних индивидуалних специфичности при сушењу (5). Пошто током сушења разни делови масе глине пролазе истовремено кроз разне фазе сушења, нарочито ако су масе великих димензија, то ни овакво проучавање не даје општи одговор на постављено питање. Ова проучавања, као ужа, оставили смо за каснија испитивања.

Имајући у виду механизме загревања објеката, довођењем и распрострањањем топлоте кроз њих у зависности од употребљеног начина загревања, могло се очекивати да ће криве брзине сушења при конвекцији и зрачењу бити сличне, пошто у оба случаја топлота долази са површине објекта и провођењем продире у његову масу, док при диелектричном

загревању она настаје истовремено по целој маси, што би свакако требало да се одрази и на карактер криве сушења. Истина, при упоредном сушењу песка наведеним трима начинима (6) показало се да од начина сушења, поред неких других величина, не зависи ни облик криве брзине сушења. И поред тога, због знатне разлике у порозности између песка и глине, нарочито због лаке покретљивости воде кроз песок, треба ипак очекивати извесне разлике у облицима кривих. Присуство опошћивача — песка или шамота — у глини, због повећане порозности масе треба такође да утиче на облик криве брзине сушења, а нарочито када је у питању диелектрично сушење, због различитих вредности диелектричних константи глине и опошћивача.

#### Литература

- 1) *T. K. Sherwood*, Ind. Eng. Chem. 21, 12—16 (1929); *ibid* 21, 976-980 (1929); *ibid* 22, 132—136 (1930); *ibid*. 24, 307—310 (1932);  
*T. K. Sherwood* а. *E. W. Comings*, *ibid*. 25, 311—316 (1933);  
*E. K. Gilliland* а. *T. K. Sherwood*, *ibid*. 25, 1134—1136 (1933);  
*E. W. Comings* а. *T. K. Sherwood*, *ibid* 26, 1096—1098 (1934).
- 2) *A. J. C. Watts*, Claycraft, XXV, 2—7 (1951)
- 3) *H. H. Macey*, Claycraft, XXIV, 683—689 (1951)
- 4) *M. Chaix*, Silic. ind. XVIII, 130—136 (1953)
- 5) *C. Loeser*, Sprechsaal 63, 71—79 (1930)
- 6) *C. A. Mann*, *N. H. Ceaglske* а *A. C. Olson*, Ind. Eng. Chem. 41, 1686—84 (1949).

### I — Сушење аранђеловачких глина конвекцијом топлог ваздуха

од

С. Кончар-Ђурђевића и Н. С. Белић-Андрић

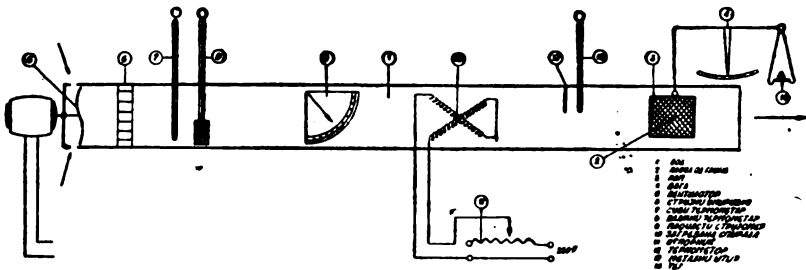
Задатак који смо поставили себи при обради овога рада био је да испитамо карактер сушења седам врста аранђеловачких глина под истим спољним условима сушења конвекцијом топлог ваздуха. На појединим глинама проучавали смо и утицај дисперзности, дебљине објекта као и температуре на брзину сушења. Желели смо такође да испитамо какав утицај на сушење имају количине опошћивача и гранулометриски састав опошћивача — песка и шамота. У овом циљу, сматрајући да је на брзину сушења од много већег утицаја врста, количина и гранулометриски састав опошћивача, него врста глине, радили смо само са једном, верујући да закључци који из низа огледа са њом изилазе могу се односити у општим цртама и на друге врсте глина.

#### Експериментални рад

Глине, чије смо сушење проучавали, узете су лично са лежишта у Аранђеловцу: „Лазине“ (бела, плава и црна),

„Швабинац“, „Врбица“, „Рудовци“ без угља и са угљем. Од сваке врсте глина узето је око 20 kg као средњи узорак сваке поједине врсте. После сушења на ваздуху, узимане су пробе од ове основне количине по 200–300 g, ситњене су и просејаване кроз сито од 900 отвора по  $cm^2$ . Тако добијеној глини додавана је вода по око 20 g на око 50 g просејане глине, пажљиво је мешана и пошто се постигла жељена хомогеност и пластичност (10–15 мин.) стављана је у рам за сушење. Рам је начињен од метала и имао је ове димензије:  $7,0 \times 7,0 \times 0,8$  *cm*. У неким случајевима дебљина рама је, према дебљини узорка, повећавана или сужавана. Пре него што се рам пунио глином, тамо где је било потребно (због лепљивости глине), унутрашња површина рама облагана је непромочивом хартијом. На тај начин је избегнуто прскање глине као последице напона у њој, који настају с једне стране услед деформације глине, а с друге услед адхезионих сила, које држе глину прилепљену уз рам. Истовремено је ослобођена површина, која се због одлепљивања глине од рама појављивала, била и даље покривена хартијом, пошто се хартија са глином кретала, те је на тај начин избегнута могућа грешка због промене површине испаравања током сушења. Истина, због смањења слободних површина са којих је вода испаравала, ова грешка је и даље постојала и делом би се компензовала повећањем слободне површине због одлепљивања од рама. У случајевима где није било потребно превлачити рам хартијом скраћивање дужине плочице при равнотежној влажности износило је око 0,45 *cm* а 0,1 *cm* по дебљини. Да не би плочица испала из рама, кроз средине вертикалних страна рама пробадана је танким металним клиновима дужине 0,7 *cm*.

Диспозиција у којој смо сушили овако припремљене плочице приказана је на сл. 1. Кроз металну цев кружног

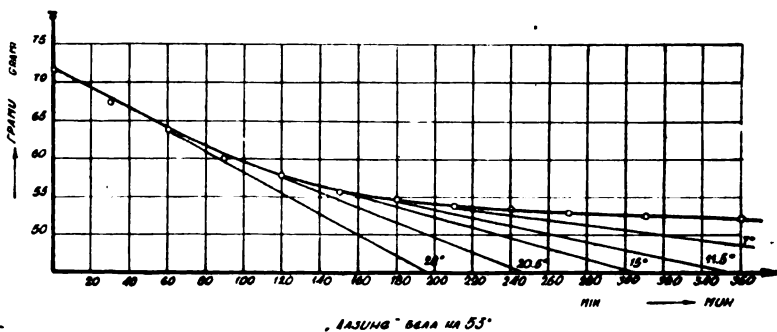


Сл. 1.

просека (1) пречника 12 *cm*, дужине 160 *cm* убациван је ваздух помоћу вентилатора (5). На свом путу ваздух је пролазио кроз умиривач (6), поред термометра са сувом (7) и влажном куглом (8), којима се одређивала влажност ваздуха. Пролазећи кроз (9) плочасти струјомер (лит. 1) (којим се одређивао проток

ваздуха) и преко спирала (10) загреваних електричном струјом, ваздух се грејао; његова је температура мерена на термометру (12) заклоњеном алуминијумским штитом (13) од директног зрачења загревних спирала. Промена тежине плочице глине (2), обешене са рамом (3) о један крак ваге (4), мерена је континуално и читана непосредно према скретању казаљке на претходно избаждареном бројчанику скале ваге. Објекат са рамом претходно је уравнотежаван постављањем тегова (15) на други крак ваге. Промена брзине, односно протока ваздуха, постизавана је променом напона струје којом се електромотор напајао, док је промена температуре постижавана променом отпора (11) са којим су електрични грејачи били везани на ред.

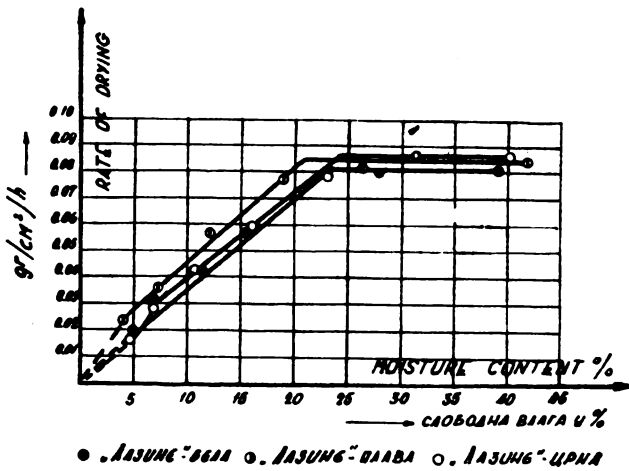
Наведених седам врста глина сушили смо у описаној апаратури, пошто смо их претходно припремили по описаном поступку. Промене тежине читали смо на ваги сваких 15 минута. Добијене вредности су уношене у координатни систем у коме је на ординатну осу наносена тежина, а на апсцисну време. Један случај промене тежине у времену, који се ни по чему не издваја од других, приказан графички, дат је на сл. 2 у коме је претстављено сушење глине „беле Лазине“.



Сл. 2

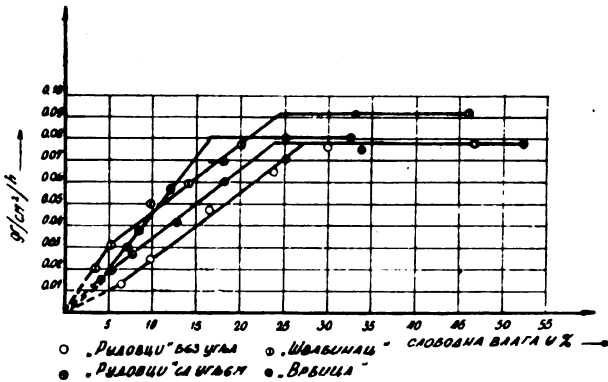
Да бисмо добили брзину сушења, на поједине тачке криве повлачена је тангента и преко тангенса угла, уз одговарајућу трансформацију, добијена је брзина сушења у димензијама:  $g/cm^2/h$ . Из равнотежне и тренутне влажности израчунавали смо слободну влажност. Из овог податка и брзине сушења били смо у стању да конструишемо криву брзине сушења. Слике 3 и 4 приказују ове дијаграме. При извођењу ових огледа брзина протицања ваздуха износила је  $0,925 m/sec$ , температура сушења  $53^{\circ}C$ . Релативна влажност ваздуха кретала се од 37% до 44%. На дијаграму сл. 3 приказане су глине „Лазине“: бела, плава и црна, а у дијаграму сл. 4: „Швабинац“, „Врбица“, „Рудовци“ са угљем и без угља. Из дијаграма се види да се криве брзине сушења једног истог лежишта глина „Лазине“ доста добро међусобно слажу, што

би значило да примесе које им карактеришу квалитет (у главном по садржају органских материја) (2) не утичу знатно



Сл. 3

на сам ток сушења. Међутим, ако се пореде криве брзине сушења глина са различитих лежишта, може се јасно опазити индивидуалност појединих врста, како у карактеру брзине у



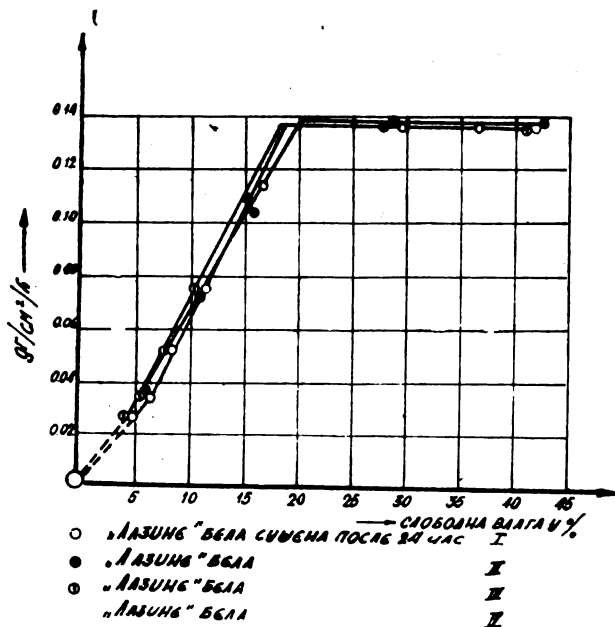
Сл. 4

периоду константне брзине, тако и у периоду са брзином сушења која опада. Најспорије се суши глина „Рудовци“ без угља која је истовремено и најпластичнија (3).

Потребно је ради критичне процене резултата навести да је репродуктивност износила у првом периоду  $\pm 0,0015$  и у другом  $\pm 0,005$  gr/cm<sup>2</sup>/h што се из приложеног дијаграма може ви-



дети (сл. бр. 5). За овај оглед узета је глина „Лазина“ бела и сушена је на  $75^{\circ}\text{C}$  после 24 h пошто је овлажена и уобличена. При овим мерењима показало се да је репродуктивност

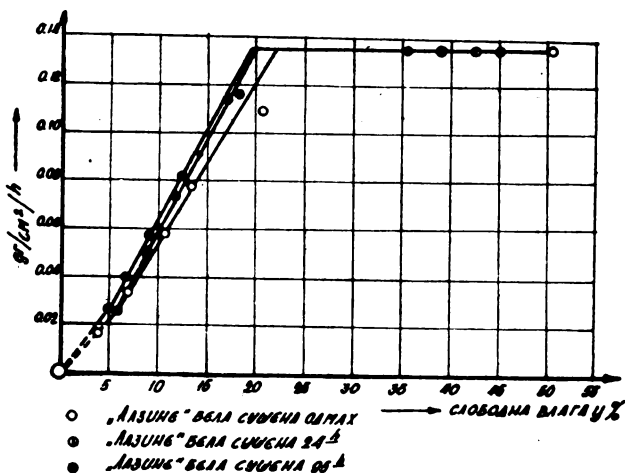


Сл. 5

брзине сушења у константном периоду много боља него у периоду са брзином сушења која опада, што је и разумљиво, пошто се у другом случају ради о сложеним дифузионим процесима. Истовремено, низом огледа, констатовали смо да време од влажења до сушења у интервалу од 10 мин. до 95 сати, под нашим условима рада, не утиче на брзину сушења (сл. 6). При овим огледима температура сушења износила је  $75^{\circ}\text{C}$ , брзина ваздуха била је  $0,925 \text{ m/sec}$ . Релативна влажност ваздуха кретала се у границама од  $28\%$  до  $38,8\%$ .

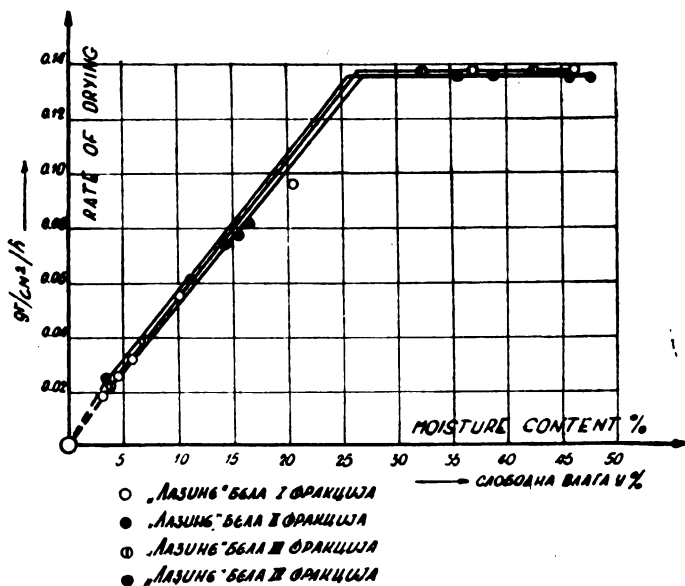
Да бисмо проучили утицај гранулометриског састава честица глине на сушење, класирали смо глину у класификаторима са водом и узели смо 4 фракције честица које су имале пречнике следећих димензија: I фракција  $\geq 0,057 \text{ mm}$ ; II фракција  $< 0,057 \geq 0,04 \text{ mm}$ ; III фракција  $< 0,04 \text{ mm} \geq 0,036 \text{ mm}$ ; IV фракција  $< 0,036 \text{ mm} \geq 0,005 \text{ mm}$ . Из криве брзине сушења (сл. 7) излази да се у граници тачности наших мерења не може наћи на видну разлику у брзинама сушења појединих фракција, што би се донекле могло и разумети због компактности и сабијености честица у маси уобличене глине где свака од њих губи током сушења скоро потпуно своју индивидуалност.

Утицај дебљине плоче на брзину сушења испитиван је помоћу глине „бела Лазина“. Сушење смо изводили на температури од  $53^{\circ}\text{C}$ . Брзина ваздушне струје износила је  $0,925 \text{ m/sec}$ .



Сл. 6

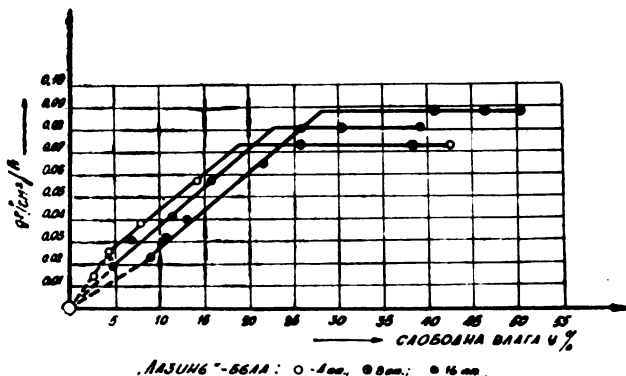
Релативна влажност кретала се између 33% и 38%. Дебљине плочица биле су 4 mm, 8 mm и 16 mm. Из дијаграма сл. 8 јасно се види да са порастом дебљине плоче расте брзина



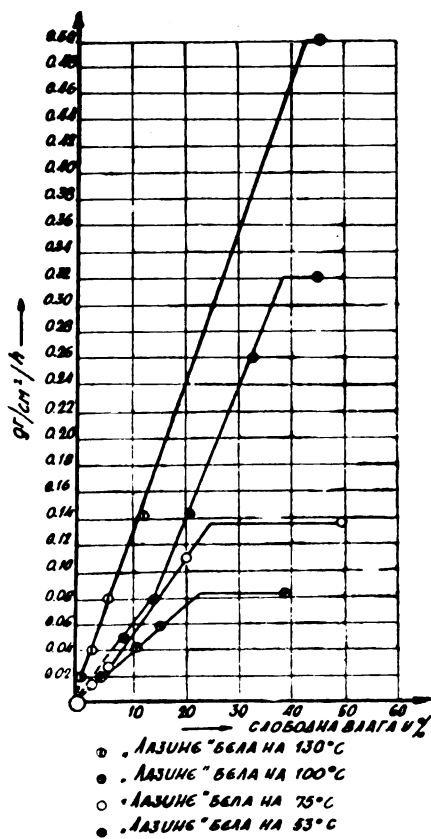
Сл. 7

сушења у периоду константне брзине а смањује у периоду брзине сушења која опада (4). Прво се не би могло очекивати, будући да се ради у овом периоду само о брзини испара-

вања са спољне површине. Значи да на овај период утиче и унутрашња дифузија воде ка површини, што се обично



Сл. 8



Сл. 9

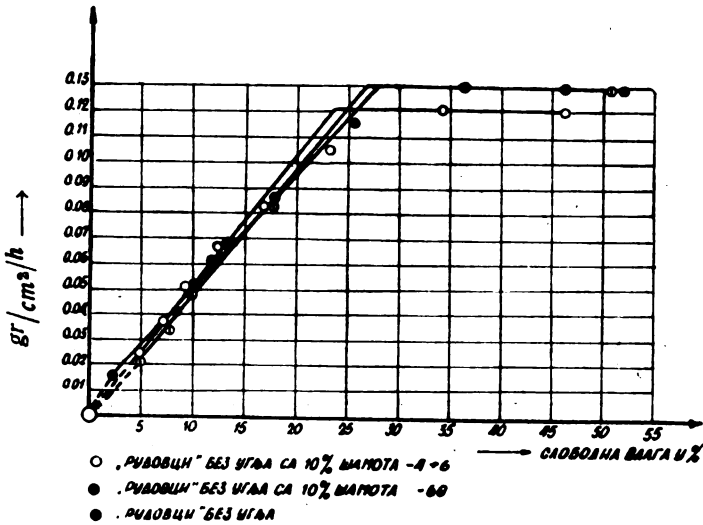
сматра занемарљиво малим (5).

Проучавана је и брзина сушења у зависности од температуре ваздуха којим се сушило Плочнице од глине, бела Лазина“ сушене су на температурама од 53°, 75°, 100° и 130°C. Брзина ваздуха при овим огледима износила је 0.925 m/sec. Релативна влажност ваздуха, рачуната на собну температуру, кретала се од 38% до 45%. У дијаграму сл. 9 приказане су криве брзине сушења на наведеним температурама. Види се извајредно велики утицај температуре на брзину сушења.

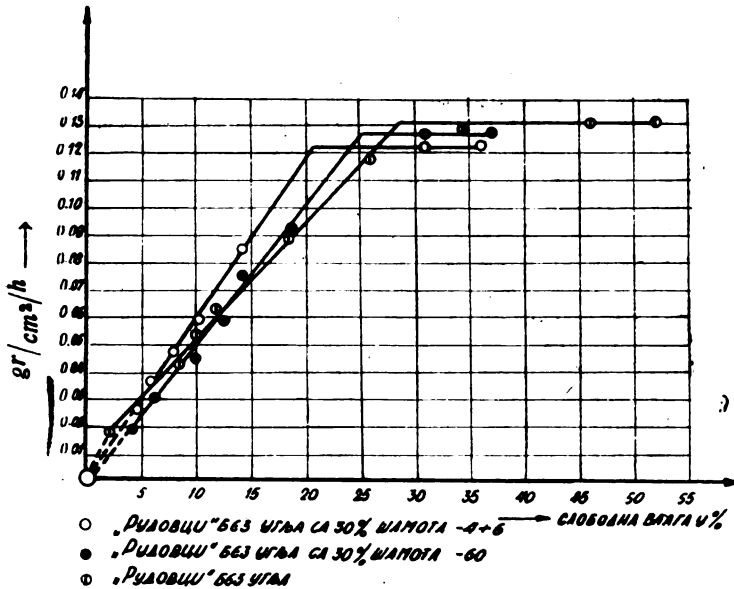
При сушењу глина којима је додат опошћивач, као опошћивачи су нам служили кварцни песак и аранђеловачки шамот, а као глина на којој смо проучавали ово сушење служила нам је рудовачка глина без угља. Шамот је додаван у количинама

од 10%, 30% и 70%, рачунато на суву глину, и то фракције — 4 + 6 и — 60 DIN 1171. Фракције песка — 4 + 6 и

и — 70 Din 1171 долаване су у количинама од 30% и 70%. Резултати до којих смо при овоме дошли приказани су на дијаграмима сл 10, 11, 12, 13, 14, 15. Из добијених ре-



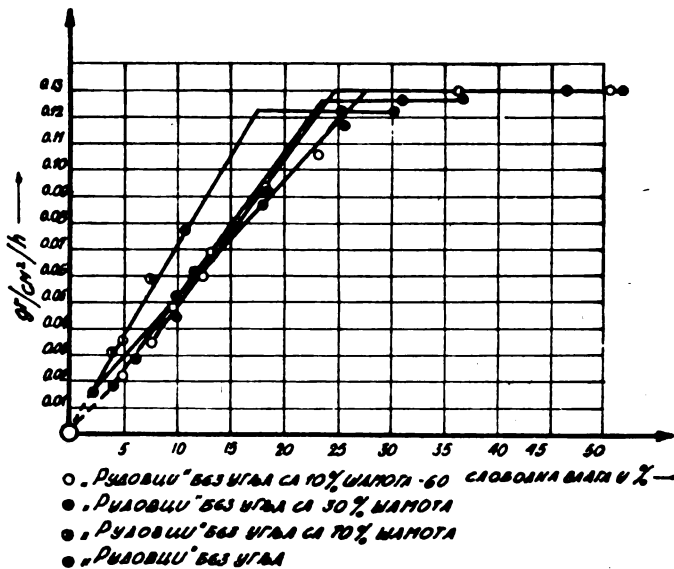
Сл. 10



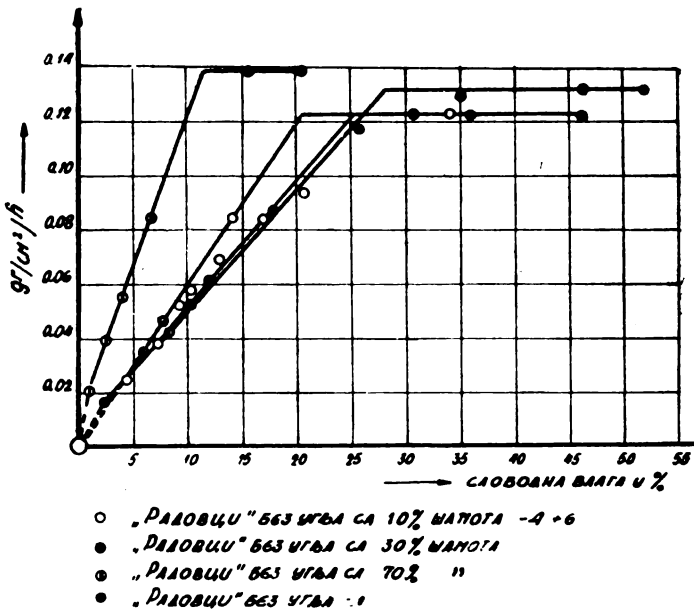
Сл. 11

зултата се види да је утицај количине опошњивача утолико већи уколико је придодата количина в'ћа (сл 12 и 13). Пошто на први период поред порозности масе утиче и облик

површине, који се током сушења мења због усахњавања, то је тешко као једини фактор при овом разматрању узети по-



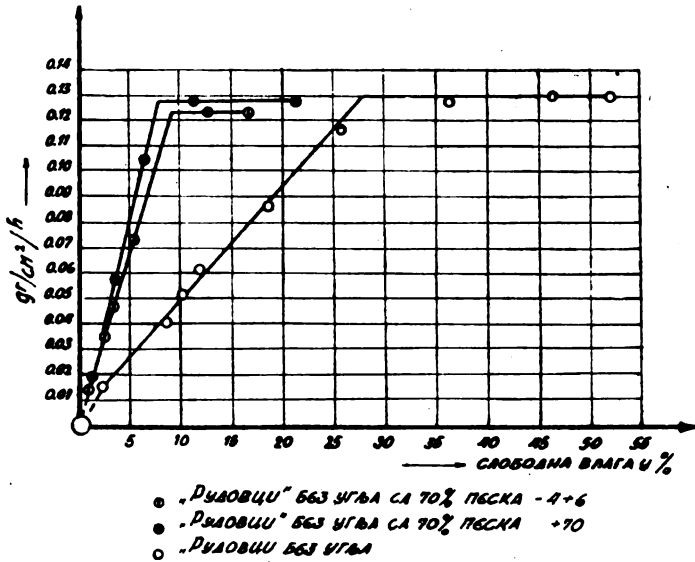
Сл. 12



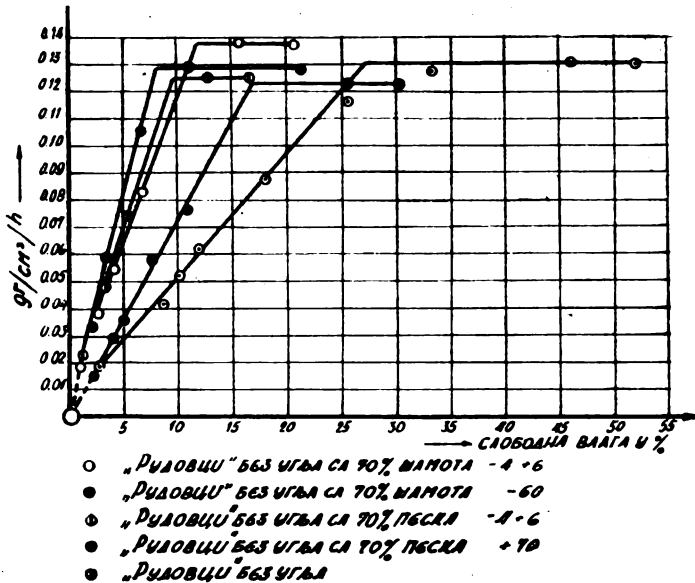
Сл. 13

порозност масе. Постоји ипак извесна тенденција која показује да је утицај опошњивача на први период негативан, изу-

зимајући крупни шмот који је додат у количини од 70% (сл. 13). Сматрамо да ово долази услед грубо зрнасте, неравне површине која је према основној површини знатно



Сл. 14



Сл. 15

повећана, а истовремено ствара и вртложења која олакшавају одношење паре са ње. Негативан утицај, мада је опшњивач порозан, видимо у чињеници да је ипак једним делом

слободна површина прекривена неактивном масом. Овај се утицај најбоље види код песка сл. 14 и 15. Правилност утицаја порозности на први потпериод другог периода је очигледнија. Док је у додатку од 30% овај утицај незнатан односно слабо позитиван, он је при додатку од 70% очевидан како за шамот (сл. 13) тако и за песак (сл. 14), што се добро слаже са искуством (6, 7). Извесно неслагање по нашем мишљењу постоји ипак у вези са међусобним утицајем и то с обзиром на песак који даје већу брзину сушења него шамот.

#### И в в о д

Испитивано је сушење 7 врста аранђеловачких глина конвекцијом топлот ваздуха под константним условима сушења. Узорци глине имали су димензије:  $7,0 \times 7,0 \times 0,8$  *cm* и били су обешени о вагу на којој је непосредно и континуално читана промена тежине са тачношћу од 0,1 *g*. Репродуктивност огледа је зависила од периода сушења; она је била за наш рад прихватљива. Сушење глине испитивано је с обзиром на: а) Порекло глине. Нађено је да разлика између појединих врста постоји, а да је најмања за глине које припадају истом лежишту, а разликују се само по слојевима налажења. Испорије се суши најпластичнија глина. б) Утицај дисперзности глине на криву сушења није могао бити запажен. с) Утицај дебљине плоче на сушење показује ову правилност: код дебљих плоча брзина сушења у периоду константне брзине сушења је већа, али је мања у периоду са брзином сушења која опада него код тањих плоча. д) Утицај температуре на процес сушења је знатан. е) Утицај дужине времена стајања после мешања глине са водом није се могао запазити. ф) Испитиван је утицај шамота и песка придодатог глини у различитим количинама и различитог гранулометриског састава. На некакав очигледан и прост утицај нисмо могли наићи.

#### S U M M A R Y

#### I Drying of Clays from Aradjelovac by Means of Convection

by

S. Končar-Djurdjević and N. S. Belić-Andrić

Drying of seven kinds of clay from Aradjelovac area by means of convection of hot air under constant conditions was examined. The samples of clays had the following dimensions:  $7\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 0,8\text{ cm}$  they were suspended from a balance which gave direct and continuous readings of the weight changes of the samples with an exactness of 0.1 *g*.

Reproductivity of the test depended on the period of drying, and it was for our work satisfactory. The drying of clays was examined with regard to: а) The origine of clays. It was found that there existed a difference between individual kinds of

clays and that it was the least for those qualities of clays that belonged to the same field and only differed according to the layers in which they were found. The most plastic clay was the slowest to dry. b) The effect of dispersity of the clay on the rate of drying could not be observed. c) The effect of thickness of the clay plates on the rate of drying showed the following regularity: with thicker plates the rate of drying, during the constant-drying period, was higher than with thinner plates but during the falling-rate period, it was lower than with thinner plates. d) The effect of temperature on the process of drying was very great. e) The effect of the length of standing after the addition of water to the clay could not be observed. f) The effect of addition of burned fire-clay and sand in different quantities and of different particle sizes was examined, but it could not be found that any simple regularity existed between the rate of drying and the given factors.

#### Литература

- 1) С. Кончар-Ђурђевић, Хемиски преглед, 4, 34—8 (1953).
- 2) М. Јовановић, Гласник хемиског друштва 18, стр. 379 (1953).
- 3) Т. Лујибереца, Глина (са нарочитим освртом на глине Аранђеловачког базена) Београд 1951.
- 4) D. M. Newitt, Ind. Chemistr. 4, 555—9 (1951).
- 5) W. Badger u. W. McCabe, Elemente der Chemie-Ingenieur-Technik, сшр. 232, J. Springer, Berlin 1933.
- 6) С. Loeser, Sprechsaal, 63, 99—102 (1930).
- 7) H. Salmang, Die Phisikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, J. Springer, Berlin 1931.

## II Сушење аранђеловачких глина инфра црвеним зрачењем

од

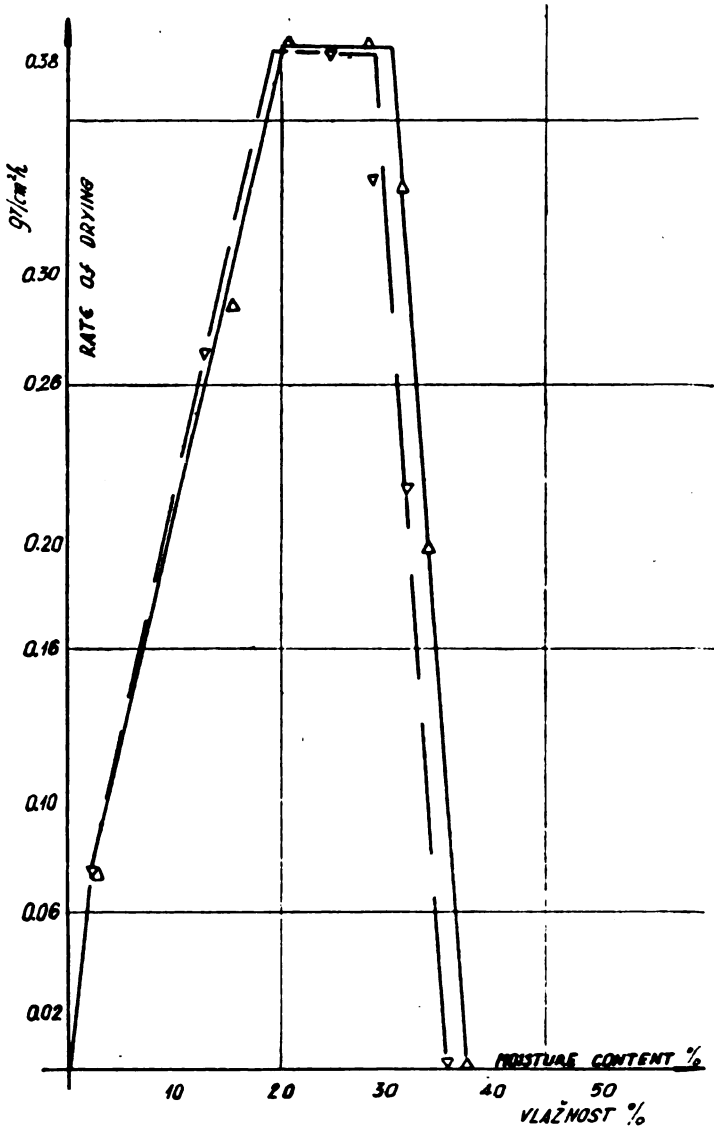
С. Кончар-Ђурђевића и Н. Н. Николиша

Узорке овлажених аранђеловачких глина димензија  $70 \times 70 \times 8 \text{ mm}$  излагали смо зрачењу између 2 електрична топлотна извора, на растојању од 12 cm од површина зрачења. На овом растојању зрачно поље било је хомогено што смо могли утврдити брижљивим мерењем помоћу термометра нацрњеног чађу. Отступања температура у овој изотермној равни износила су  $1-2\%$ .

Као прво, ставили смо себи у задатак да проучимо сушење појединих врста аранђеловачких глина. Сушили смо на температурама од  $115-120^\circ\text{C}$ , будући да је стална промена напона у електричној мрежи изазивала нежељена колебања интензитета зрачења наших топлотних извора. Криве сушења које смо мерењима добили показују знатне разлике брзина сушења у периодама константних брзина сушења за сваку врсту глине. Сматрамо да ова отступања не долазе као последица карактеристичних коефициената апсорпције топлотних



зрачења појединих глина, који се за исти материјал креће, као што је познато, у доста уским границама. Објашњење овога налазимо пре у чињеници да апсорција топлоте јако зависи од изгледа, рапавости површине, а она је под условима обраде коју смо ми примењивали у првом реду функ-



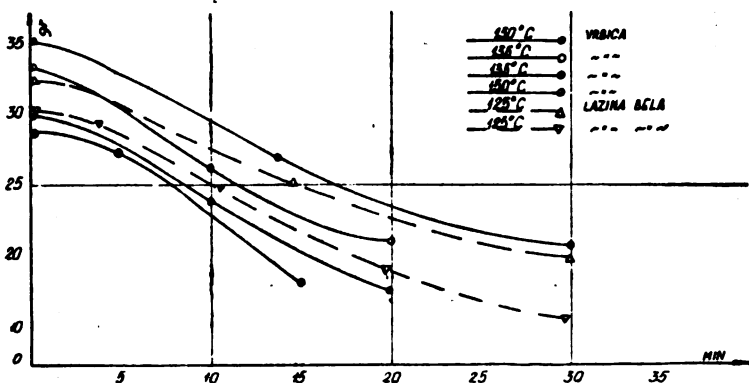
Слика 1.

ција пластичности сваке глине. Репродуктивност брзина сушења појединих глина била је врло добра што се може видети из кривих сушења глине „Врбица“, слика 1/II.

Из дијаграма се види да је за почетак сушења карактеристично нагло повећање брзине сушења на које се надовезује нормални изглед периода константне брзине сушења и два периода брзине која опада. Види се да су најбоља слагања у периоду константне брзине, што је, имајући у виду механизам сушења, и разумљиво.

У овом раду обратили смо нарочиту пажњу на узроке који доводе до прскања глине током сушења. Они би могли бити: напони у глини који настају услед скупљања глине (1, 2, 3, 4); ширења мехурова гаса у маси; појава високог напона водене паре (5, 6); отежано кретање глине при деформацији због чврсте везе са калупом, као што је у првом делу овог рада изнето. Запазили смо да под условима нашег сушења долази до прскања глина само на температурама изнад  $120^{\circ}\text{C}$ . Неке глине („Врбица“ на пр.) прскају тек на температурама изнад  $125^{\circ}\text{C}$ . Прве прекотине које тако настају не задиру уопште у масу глине, него се у виду љуспи одбијају од површине, остављајући у маси плинне зарубљене коничне кратере. Уколико су моплочице и даље загревали овакво површинско прскање било је све чешће, искључиво у средини површине, док се једног тренутка цела плочица не би распала уз мању експлозију. Интересантно је напоменути да је до експлозије долазило, у зависности од температуре и врсте глине, у одређеном, на минут тачном времену.

У приложеном дијаграму слика 2/II приказане су промене тежине плочице са временом, које су се завршавале експлозијом узорка.

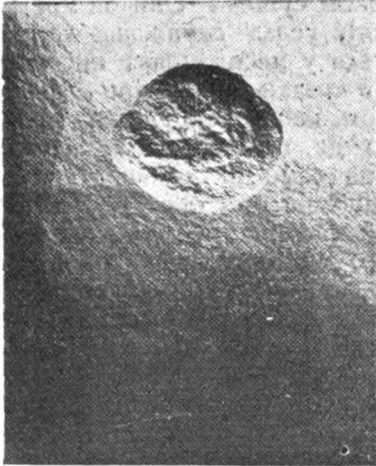


Слика 2.

Из дијаграма се види добра репродуктивност времена експлозије појединих врста глине као и очекивани ефекат температуре.

Посматрајући начин и бризантност експлозије глине тешко нам је било претпоставити да до ње долази само због

напона смицања, имајући у виду да је у питању пластичан, односно нееластичан материјал глинене масе (3). Покушали смо због тога, средствима којима смо располагали, да нађемо евентуално још неки од наведених узрока са којим би се могла лакше објаснити описана појава. Микроскопским прегледом површина љуспи, као и кратера насталих на плочици, нисмо



Фотографија 1

могли да нађемо отиске простора у којима би био сакупљан ваздух или водена пара (фотографија 1 и 2). У другом низу огледа остављали смо у плочицама, у једном од углова, на 20 *mm* од страна, ваздушне шупљине, на растојању од површине од 2,5 *mm*, пречника  $\varnothing$  - 10 *mm* и висине  $h$  - 3 *mm* и загревали је испод и изнад 120° С. У првом случају загревања до распадања није уопште долазило, док се у другом случају ово дешавало на местима изван области у којој се мехур налазио, и то као и раније, само у централним областима плочице. Утискивањем воде у резервоаре, сличне овима за ваздух,

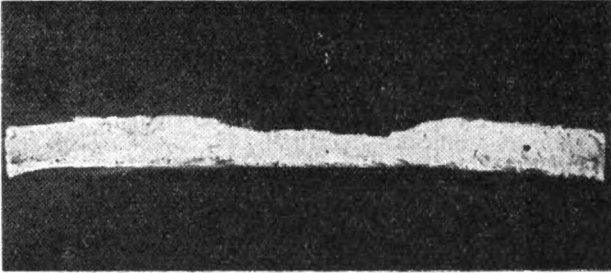
нисмо могли доћи такође до резултата који би говорили за то да напон водене паре утиче на прскање, односно експлозију узорка. Евентуалан утицај ваздуха затвореног у маси глине покушали смо да уклонимо држећи уобличену плочицу за више часова у вакууму од 740 *mm Hg*. Из времена експлозије плочице начињене од овако третиране глине види се да овај поступак није утицао на време појаве експлозије.

На основу добијених резултата дошли смо до закључка да до прскања, односно експлозије плочице под нашим условима рада, долази у првом реду због напона смицања који се јављају као последица скупљања материјала при сушењу. Овоме гозори у прилог и чињеница да до одбијања љуспица



Фотографија 2

долази на конвексним површинама, у средини плочице где је пречник кривине најмањи, тј. где су деформације највеће (фотографија 3).



Фотографија 3

### И в о д

Испитивано је сушење 7 врста аранђеловачких глина инфра-црвеним зрачењем. Претпостављено је да знатне разлике у брзинама сушења између појединих врста глина не долазе због карактеристичних коефицијената апсорпције топлотних зрачења, него због изгледа површине која је при обради, поред осталог, функција и пластичности глине. Криве брзине сушења почињу увек са периодом наглог пораста сушења. Проучавани су узроци прскања глине. Нађено је да до њих долази под датим условима за одређену глину само онда када се пређе одређена температура. Из добијених резултата излази да су за дате услове испитивања узрок прскања само напони у њеној маси који настају при сушењу.

### S U M M A R Y

#### II Drying of Clays from Arandjelovac by Means of Infra-red Radiation

by

S. Končar-Djurdjević and N. K. Nikoliš

Drying of seven kinds of Arandjelovac clays was examined by means of infra-red radiation. It was supposed that the fairly big differences in the drying rates between individual kinds of clays do not arise from the characteristic heat radiation absorption coefficients but from the smoothness of the surface area which is, in addition to others, also a function of plasticity of the clay, during the formation of samples. Drying rate curves always start with the period of a rapid drying rate increase. The causes of clay cracking were examined. It was found that, for a given clay and under given conditions, the cracking happened only

when the definite temperature was exceeded. From the results obtained it follows that under given experimental conditions the cause of cracking of clay is only the strain which develops in its mass during the drying.

### Литература II

- 1) J. M. Keller u. T. Y. Gorazdovskii: *Steklo i Keram.* 7, 14—21 (1950).
- 2) A. J. C. Watts: *Claycraft* XXV, 2—7 (1951).
- 3) H. H. Macey: *Claycraft* XXIV 683—689 (1951).
- 4) H. Dührkop: *Silicates Industriels*, 18, 52—56 (1953).
- 5) C. Loeser: *Sprechsaal* 63, 99—102 (1930).
- 6) L. Benda: *Sprechsaal* 85, 873—7; 395—9 (1952).

### III Диелектрично сушење арањеловачких глина

од

С. Кончар-Ђурђевића и М. Д. Стевановића

Загревање диелектрика у високофреквентном електричном пољу је последица губитака електричне енергије до којих долази услед појаве апсорпционих типова поларизација дипола и јона, углавном.

Енергија коју апсорбује диелектрик дата је изразом:

$$W = 55,6 \cdot 10^{-14} \cdot f \cdot \Sigma \cdot \operatorname{tg} \delta \cdot E^2 = 55,6 \cdot 10^{-14} \cdot f \cdot \Sigma'' \cdot E^2 \quad [W/cm^2]$$

где је  $f$  = фреквенца [Hz]

$\Sigma$  = диелектрична константа

$\operatorname{tg} \delta$  = дисипациони фактор одн. фактор снаге диелектрика

$E$  = градиент напона [V/cm]

$\Sigma'' = \Sigma \operatorname{tg} \delta$  = фактор губитака.

Из формуле се види да је апсорбована енергија управно пропорционална свим величинама, изузимајући градиент напона, где је ова зависност квадратна према томе и најпресуднија за апсорпцију енергије. У нехомогеној маси материје, када се налази у високофреквентном пољу, градиент напона у компоненти  $n$ , дат је изразом:

$$E_n = \frac{V}{\Sigma_n \left( \frac{d_1}{\Sigma_1} + \frac{d_2}{\Sigma_2} + \dots + \frac{d_n}{\Sigma_n} \right)}$$

где је:  $V$  = напон између електрода

$d_n$  = дебљина слоја компоненте  $n$

$\Sigma_n$  = диелектрична константа компоненте  $n$

Из ове се формуле види да присуство компоненте са великом диелектричном константом повећава градиент напона у онима са мањом, те тако утичу да се ове јаче загревају.

Диелектрична константа и дисипациони фактор су карактеристичне материјалне константе. Оне се међутим током загревања, а нарочито током сушења, због одиласка испарљиве

компоненте, знатно мењају, а тим самим и градиент напона, као функција диелектричне константе. Фактор губитака поред наведених чинилаца, као функција диелектричне константе мења се још и у зависности од фреквенце и нечистоћа у објекту (1). Од наведених чинилаца једино се сме сматрати да током сушења остаје константна фреквенца. Аналитички приказана повезаност се знатно компликује због присуства електролита и колоида у глинама, што чини да су овлажене глине, па чак и керамички узорци, изразити проводници. Захваљујући присутној води топлоту у овлаженом телу развија и Даулова топлота. Ако се има у виду утицај промене концентрације електролита на проводљивост, као и промена која настаје као последица температуре, тада је јасно колико је феномен загревања хетерогених диелектрика, а нарочито сушења, сложена појава.

Да би се неко тело у хомогеном високофреквентном пољу равномерно загревало потребно је да оно само буде што је могуће више хомогено и да растојање од његових површина до површина електрода буде подједнако. Ако ови услови нису испуњени, ако је у питању нехомогено влажно тело, најбрже ће се сушити места са највећом влажноћу као и она која имају највећи пресек у правцу линија сила електричног поља. Дајући нарочит облик електродама, и мењајући густину поља могуће је тела различите дебљине равномерно загревати (2). Будући да се оваква места најбрже загревају, она се и најбрже суше, због чега им се, када је у питању вода, смањује фактор губитака, те не може да дође до прегревања (загревања преко  $100^{\circ}\text{C}$ ) под условом да су у питању порозне супстанце (3).

Драгоцене искуства до којих су дошли својим пионирским радовима *R. W. Schutz* и *E. K. McMahon* (4) проучавајући загревање зрнастог алуминијумоксида и песка; *S. A. Mann*, *N. H. Seaglske* и *A. C. Olson* (5) изучавајући механизам диелектричног сушења помоћу песка и *H. J. Martin* (6) пратећи диелектрично сушење овлажених керамичких маса, дало би се свести, имајући у виду оно што нас интересује, на ово: брзина загревања зрнастог материјала расте са порастом величине зрна када се ова крећу у одређеним границама; брзина загревања сваке честице расте када се повећава диелектрична константа околног медиума. Свака крива сушења може бити подељена у четири дела: период повећања брзине, период константне брзине, период равномерног опадања и период убрзаног опадања брзине сушења. Облик кривих сушења је сличан оним који се добија сушењем конвекцијом, зрачењем или у вакууму. Брзина сушења зависи од величине, „а можда и од облика и густине масе, као и од електричних особина течности које квасе песак“ (5). Она зависи и од влажности, температуре и брзине кретања околног ваздуха. Праћењем температуре керамичких маса током диелектричног сушења нађено је да она, после малог пораста остаје кон-

стантна, затим расте до свог максимума, да би после овога почela да опада до неке равнотежне температуре. Величина фактора  $tg\delta$ , као и диелектрична константа, нагло опадају током сушења, док им омски, односно високофреквентни отпор нагло, односно поступно расте.

О репродуктивности огледа нисмо могли наћи више, сем то да је боље радити са већим узорцима, због константности мерених величина и њихових континуалних промена. *Whithead* (7) је одређивао електричне особине материјала у високофреквентним пољима, и нашао је да је и поред тога што је радио са идентичним узорком материјала, долазило до промене од 5—10% од полазне вредности високофреквентне струје. *C. A. Mann* и сарадници одустају од квантитативних интерпретација неких резултата због великих неслагања. Ни у једном раду нисмо наишли колика су отступања приказаних резултата. Све ово показује да диелектричним сушењем човек, нарочито када је у питању хетероген материјал, слабо влада и да је потребно још много урадити да би се оно упознало.

#### Експериментални рад

Генератор високофреквентне струје са којим смо радили домаће је конструкције (пројектант инж. *Ш. Торбарина*, израћен у радионици Радио Београда). Излазна енергија генератора била је 300—400 *W*. Наша радна фреквенца се кретала око 13,4 *MHz*. Електронска цев *GKE/1000* служила је и као осцилаторска цев, везана по схеми *Hartley* а, и као генератор снаге. Преко трансформатора ниског напона 220/17 *V* загревана је катода електронске цеви. Високонапонски трансформатор са изводима од 2000, 3000 3500 и 4000 *V* давао је анодни напон електронској циви. Оба трансформатора напајана су из градске мреже струјом од 220 *V* и 50 *Hz*. Исправљачи за високи и ниски напон нису уграђени, због чега је високофреквентна струја у осцилаторном колу модулисана са 50 *Hz*. Кондензатор осцилаторног кола у чијем су пољу сушене плочице постављен је на два порцуланска изолатора који су у исто време служили и као носачи електрода. Димензије електрода 200×200 *mm* начињених од месинга, биле су довољно велике да омогуће задржавање плочице глине у хомогеном пољу, за време осцилација (око 120 *mm*) током сушења, пошто су ове биле обешене о један крак ваге.

Излазна снага генератора подешавана је променом анодног напона а фреквенца променом индуктивности калема осцилаторног кола, помоћу покретног контакта на самом калему. У оба примарна трансформатора стављени су топлјиви осигурачи. Уземљењем шасије генератора и погодном електричном везом осцилаторног кола обезбеђена је заштита рукаваца генератора.

Из наших оријентационих мерења диелектричних константи, нађено је да је она за чисту глину ( $\Sigma = 3,86$ ) већа, него за глину са песком ( $\Sigma = 2,43$ ) и шамотом (око 2,5) као опошњивачима придодатих истој глини. Влажна глина показивала је много већу диелектричну константу од суве. Проводљивост влажних глина је према сувима знатно повећана.

Глини, чије смо сушење проучавали, додавали смо око 30% воде и после довољно дугог мешања, ради хомогенизовања (око 15 минута) набијали смо је у металне рамове и униформно уобличавали. Димензије тако добијених узорака биле су  $70 \times 70 \times 4$  mm, приближне тежине од око 70 g. Узорак смо затим стављали у стаклени рам (у недостатку погоднијег материјала), симетрично између електрода кондензатора, тако да је са обе стране узорка остављано још око 1,3 cm простора са страна. Рам смо вешали о крак ваге осетљивости  $10^{-2}$  g. Промену тежине смо пратили тако што смо са таса са теговима сукцесивно скидали по 0,5 односно 1 g и бележили време када је казаљка поново пролазила кроз нулту поделу скале. Време потребно за ове кретало се између 1 до 15 мин., што је зависило од тренутне брзине сушења. На крају сушења, пошто је постигнута константна тежина, будући да је температура узорка дуже време била преко  $100^\circ$ , а да му се тежина није мењала, и на основу одређених промена тежине током времена, израчунавана је тренутна влажност глине. Брзину сушења одређивали смо чисто рачунским путем.

Током сушења нисмо били у стању да мењамо излазну енергију генератора што значи да објекту који је сушен нисмо могли доводити стално исту енергију као што су неки аутори чинили.

*Репродуктивност огледа.* Врло слаба репродуктивност огледа (неслагање преко 100%), у почетку нашег рада навела нас је да је проучавамо ради побољшања, како би знали са коликом поузданошћу можемо третирати добијене резултате. Показало се да на репродуктивност утичу: а) положај узорка према електродама, б) деформација узорка током сушења, в) нехомогеност узорка, г) трајање огледа, д) промена услова рада генератора због нестационарног режима у почетку рада, као и због колебања струје у градској мрежи. Нежељен утицај ових фактора свели смо на најмању меру наредним поступцима:

а) о бочне стране стакленог рама причвршћене су стаклене карике, кроз које је, као кроз вођице, провучен затегнут конац, који је омогућавао кретање плочице само у вертикалном правцу одржавајући је стално паралелном са површинама електрода. Мања отстапања од око  $\pm 0,5$  mm морали смо толерисати да бисмо омогућили што лакше кретање конца кроз карике, већег пречника него што је сам био.



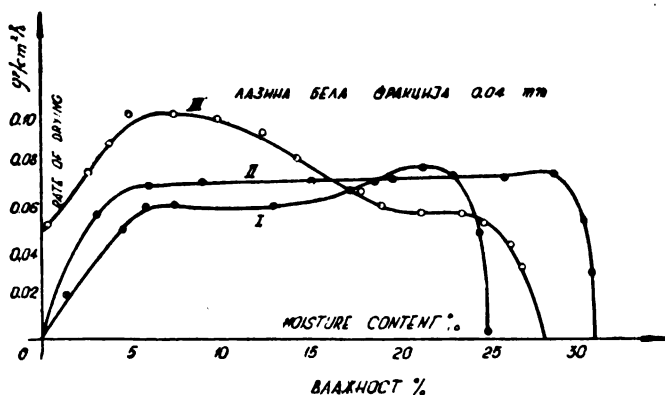
б) деформисање објекта током рада спречавали смо : употребом не сувише пластичне глинене масе; вођицама између којих се налазио узорак док је био у раму и који је спречавао грубе деформације; вишеструким притезањем објекта помоћу танке врпце уз рам тако да се одржава у његовој равни.

в) нехомогеност узорка је смањивана довољно дугим мешањем пластичне масе и пажљивим набијањем у калупе

г) скраћивање дужине огледа постизали смо повећањем напона на електродама као и повећањем градиента напона приближавањем електрода.

д) промене услова рада генератора смањивали смо предгревањем целе апаратуре у времену од 30 минута, када се успостављао стационаран режим ове према околни. Због недостатка регулатора напона друге неповољне утицаје наведене под д) могли смо само делимично да смањимо.

Интересантне су криве сушења плочица исте глине до којих смо дошли, када смо у мањој или у већој мери савијали један њен рогаљ према плочама кондензатора. Од глине „бела лазина“ фракције од 0,04 *mm* начинили смо плочице дебљине 4 *mm* и сушили их при 13,4 *MHz* на собној температури под напоном од 3.000 *V*. Крива (I) на слици број 1 одговара сушењу потпуно равне плоче; крива (II) одговара повијеном рогаљу за 2 *mm* изван равни плоче, а (III) сушењу када је рогаљ био 5 *mm* ван равни плоче.

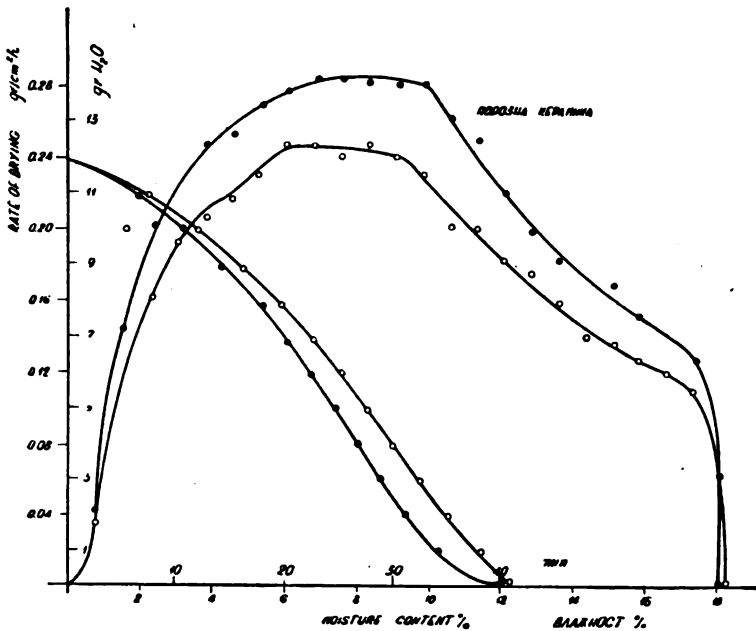


Слика 1

Из приказаних кривих види се да код јако деформисаних плочица није могуће репродуковити не само одговарајуће брзине сушења него ни сам облик кривих сушења. Док је, као што ћемо видети, облик (I) типичан за криве сушења чистих глина, дотле је облик (III) типичан за глине којима је придодат опошћивач. Влажност глине у којој почиње период опадања брзине сушења је за сва три случаја приближно једнак и износи око 5%.

Другим низом огледа из ове серије потврдили смо да је у деловима плочице у којима се налази деформисани врх у току периода константне брзине сушења сувљи од остале масе глине. Његова је влажност за 15% нижа него што је влажност у осталој маси плочице. Деформисани делови су, ма ког облика били, увек сувљи и на знатно вишој температури, што је значило да они апсорбују у овом почетном периоду највише енергије.

Да бисмо испитали после наведених поправки колика је репродуктивност огледа послужили смо се у једном случају порозно печеним узорком глине наквашеним истом количном воде. На тај смо начин желели избећи деформације до којих увек долази при брзом сушењу непечене глине. Резултати до којих смо тако дошли приказани су на слици 2 из којих се види да се отступање кретало од око  $\pm 5\%$ .

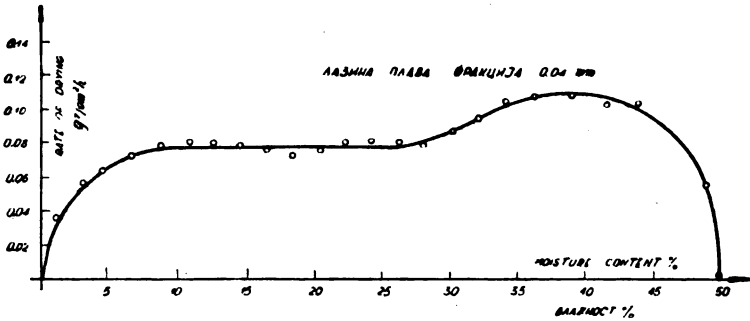


Сл. 2

Код непечене глине ова су отступања знатно већа и у зависности од периода сушења кретала су се од  $\pm 7$  до  $\pm 15\%$ , што изазива вероватно у првом реду нестаљност облика као и променљива порозност масе.

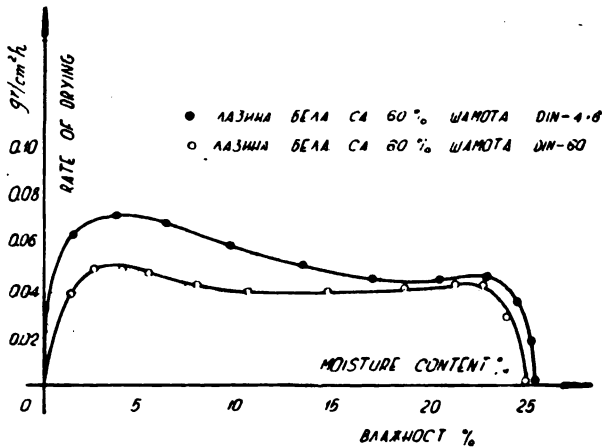
На основу огледа до којих смо дошли испитујући репродуктивност на нашој апаратури и под нашим условима рада можемо рећи да је репродукција облика кривих сушења много боља него саме величине које из ових кривих произлазе.

У низу огледа проучавали смо утицај дисперзности, односно врсте глине на ток сушења. Пошто су добијене величине падале у границу грешке коју смо при мерењу чинили, одустали смо од интерпретације резултата као недовољно поузданих. Крива сушења у свим случајевима почињала је са наглим порастом брзине, као што се из слике 3 види.



Слика 3

Утицај опошћивача на брзину сушења. Као опошћивачи служили су нам аранђеловачки шамот и кварцни песак у маси глине „бела лазина“. Глини смо додавали 60% тежинских опошћивача фракција DIN 1171, -4+6 односно -60. Резултати до којих смо дошли приказани су на дијаграмима слика број 4 и 5.

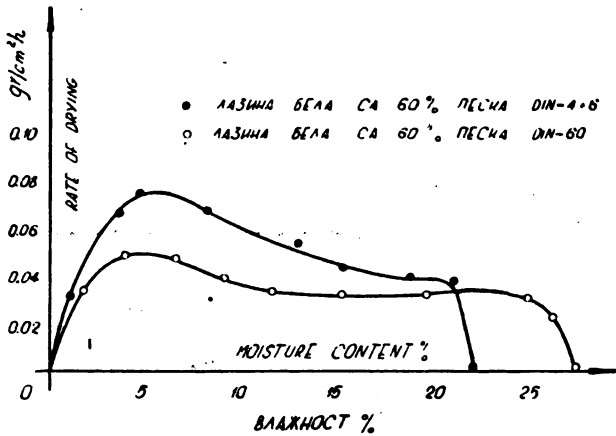


Слика 4

Из приложених дијаграма се види да је облик криве сушења глине са опошћивачем различит од облика када се суши чиста глина: док у првом случају максимална брзина сушења долази после константне брзине сушења, односно благог повећања када је влажност глине ниска, докле у другом

случају појављују се прво максимална брзина сушења при највећој влажности, да би затим прешла у константну брзину сушења па тек затим у период брзине која опада.

Очигледан је и утицај величине зрна: маса глине са већим зрнима постиже већу брзину сушења у свим периодима, што се може објаснити запаженим, али необјашњеним феноменом, да са порастом величине зрна у одређеним границама, расте брзина загревања (4).

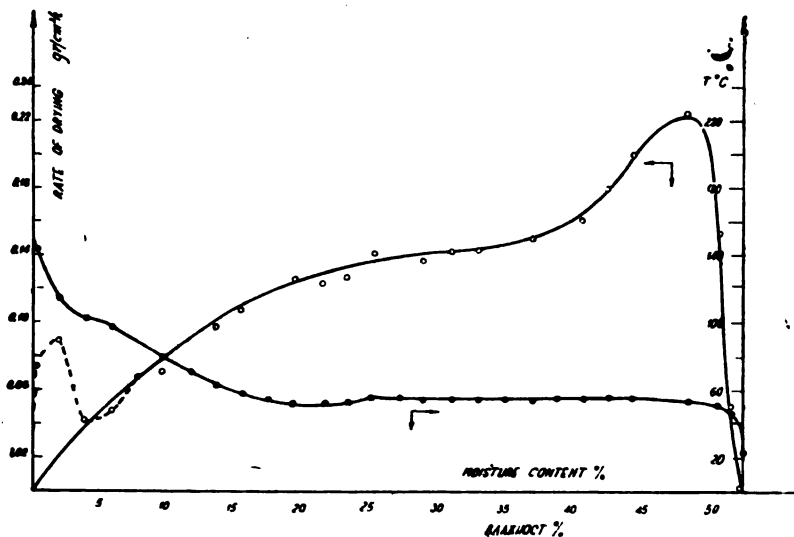


Слика 5

Да бисмо могли при дискусији карактера кривих сушења располагати што већим бројем података приступили смо посебним огледима при којима смо мерили истовремено и температуру масе узорка и промену тежине. Узорци са којима смо у овом случају радили имали су димензије  $30 \times 20 \times 54 \text{ mm}$ , како бисмо могли мерити тачније температуре. Они су хоризонтално и подужно, лежећи на стакленој плочици као носачу, стављани међу електроде. У средини објекта кроз горњу страну стављали смо стаклен живин термометар тако да је цела живина кугла била у маси глине. Претходним испитивањем утврдили смо да се температура термометра у високофреквентном пољу скоро уопште не мења. Глина „бела лазина“ послужила нам је као глинена маса. Њој смо додавали и песак и шамот као опошћиваче. Резултати до којих смо тако дошли приказани су на сликама 6, 7, 8, и 9.

Из слике 6 на којој је приказана крива сушења чисте глине „бела лазина“ (растојање између електрода  $67 \text{ mm}$ ,  $3000 \text{ V}$ ) види се да се температура у почетку сушења релативно брзо дизала до константне вредности од око  $60^\circ$ , затим је нешто опала да би почела спорије, а затим нагло да расте. При влажности од  $0\%$  температура износи око  $150^\circ\text{C}$ , да би се касније попела и на  $171^\circ\text{C}$ , а затим почела нагло да опада

да би се, успоравајући пад, задржала на  $111^{\circ}\text{C}$ , која изгледа одговара равнотежној температури због успостављене топлотне равнотеже између апсорбоване топлоте од суве глине,

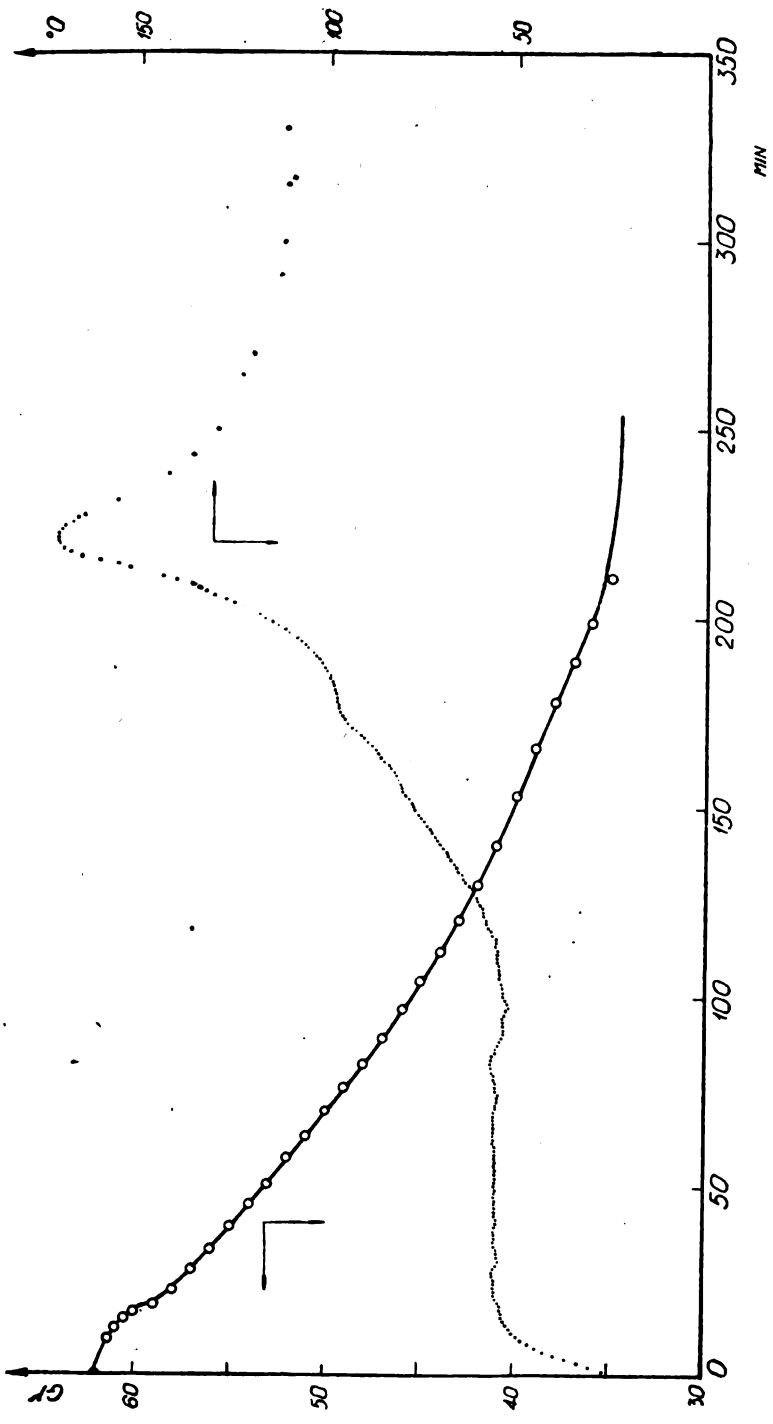


Слика 6

и топлоте изгубљене у околну средину. Промена тежине објекта и промена температуре приказана је на слици 7. Нагао пораст брзине сушења при крају сушења (тачкасто извучен на слици бр. 6) може се објаснити одлепљивањем објекта од стаклене подлоге, те тиме и брзим ослобађањем великих количина сакупљене паре. Овај феномен је запажен при сушењу желатинозних материја (8). По изгледу доње пљосни глине, по ивицама равне, са великим удубљењем у средини, изгледа да би се ово наведеном објашњењу могло навести као потврда.

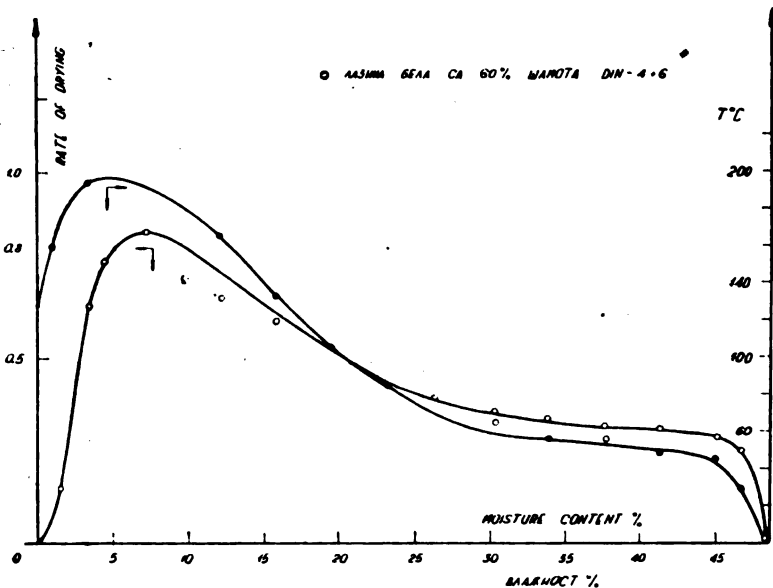
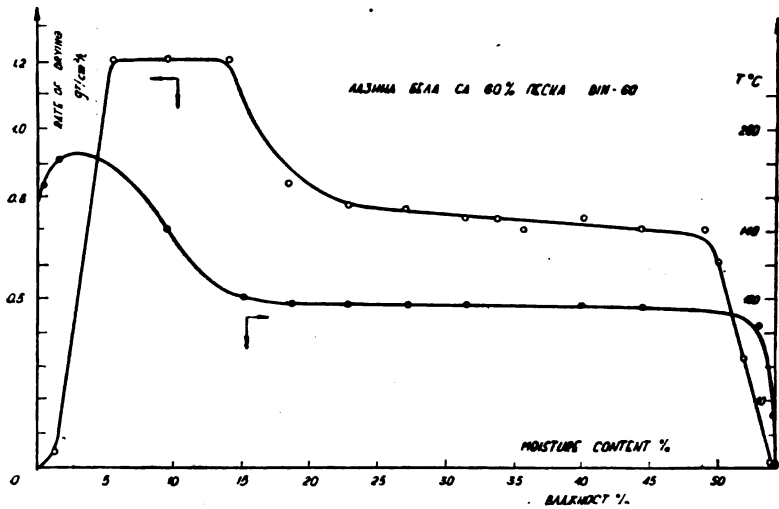
Слике 8 и 9 приказују криве сушења глине „бела лазина“ којој је придодат песак, фракција —60, односно шамот фракција —4 —6 према DIN 1171, и то 60% тежинских на суву глину. Растојање електрода износило је 42 mm а напон 3.000 V.

И из једног и из другог графика се види да после наглог повећања брзине сушења долази период константне брзине сушења, односно благог успона, на које се надовезују максимуми, а иза ових нагао пад брзине сушења. Интересатно је уочити да су криве које претстављају промену температуре у зависности од влажности, по свом облику сличне кривима које претстављају промену брзине сушења у зависности од влажности, само с том разликом што су својим максимумима померене у област мање влажности. Врло велике брзине сушења (у вредности до  $1,2 \text{ [gr/cm}^2\text{h]}$ ) према равнијим



Слика 7

могу се објаснити већом дебљином објекта, и мањим растојањем електрода (према претходном огледу). Температура у оба случаја опада када садржај воде постане мали.



Слика 8 и слика 9

*Дискусија.* Служећи се изнетим запажањима и искуством других аутора, као и нашим личним, покушали смо да објаснимо узрок разлике облика кривих брзине сушења чисте глинене масе и оне којој је придодат опошњивач. У овој дискусији имали смо у првом реду у виду: величине брзине сушења (на које се због велике латентне топлоте испаравања воде

троши највећи део енергије), температуру (која преко специфичних топлота даје слику енталпије масе), као и на промене диелектричне константе и отпора високофреквентној и високофреквентној струји, о којима нисмо имали непосредних података него смо их извели на основу сличности појава из података добијених при сушењу керамике (6).

Велика брзина сушења чисте глине у почетку сушења је последица велике апсорпције енергије, која се огледа у порасту енталпије влажне глине и у латентној топлоти испаравања воде. Пошто се температура у овом периоду сушења не диже преко  $62^{\circ}\text{C}$  долазимо до закључка да се сва апсорбована топлота троши на испаравање воде, због чега се појављује максимум у почетку. До тако велике апсорпције енергије долази због врло велике диелектричне константе влажне глине, која износи око 30 (2). Температура од  $62^{\circ}\text{C}$  указује на то да пара излази под малим притиском тј. да су отпори који се супротстављају њеном кретању врло мали, што значи да се испаравање одиграва на површини, одн. из слојева блиских површини. Пошто се поре и каналићи током даљег сушења испуњавају ваздухом, то диелектрична константа масе опада, а са њоме обично и апсорбовање енергије, због чега долази до поступног опадања брзине сушења. На ово утиче и нагао пораст омских и високофреквентних отпора. Пораст температуре почев од 15%-не влажности означава да се сва апсорбована топлота не троши на испаравање него и на загревање масе. Губитак влаге на температурама преко  $100^{\circ}\text{C}$  указује на то да је притисак водене паре на месту постанка већи од атмосферског притиска, што може бити последица или повећаних отпора при пролазу паре кроз масу, или повишене температуре десорпције воде. О неправилном току сушења при крају изнели смо раније наше мишљење.

Сматрамо да је много теже покушати објаснити криву брзине сушења глине са опошћивачем, а да се не дође у колизију са наведеним усвојеним опажањима. Из брзине испаравања излази да је у почетку сушења апсорбована енергија мања него при крају, што потврђује и промена температуре масе, будући да се слично мењају. Чињеница да 15—20% влаге одлази при температурама преко  $100^{\circ}\text{C}$  (више него код чисте глине) указује на то да су или отпори при изласку водене паре већи или да је десорпција воде тежа. Склони смо да верујемо да је у првом реду у питању повећање отпора при пролазу воде тј. паре, због сакупљања глинене масе око опошћивања и повећање количине воде која испарава, ради чега су потребни већи притисци да би ова прошла у већој количини кроз преостале поре. Пораст температуре није запажен у порозном материјалу, песку (5), што потврђује нашу претпоставку. Истина у неким случајевима је и она запажена, у знатно мањој мери, што објашњавамо појавом десорпције воде.



Из свих приказаних кривих се види да је пораст температуре везан за масу са мањим садржајем влаге што по нашем мишљењу значи да је апсорција енергије влажне глине у првом реду везана за воду која је најприсније везана за глинену масу односно зрна олошћивача. Тек када се ова почне удаљавати, почиње и температура да опада. У прилогу овоме наводимо константност температуре у појединим фазама сушења, као и нагли пад температуре, када маса изгуби сву хигроскопну воду. Извесан заостатак промене температуре иза брзине испаравања, тумачимо топлотном инерцијом термометра.

Смањени топлотни капацитет слабо влажне глине, према јако влажној, због одиласка воде чија је специфична топлота врло велика, и не много промењена апсорпциона способност енергије, доводе до наглог дизања температуре узорка а тим самим и до убрзаног испаравања баш при крају сушења. Чини нам се да се овде не ради о суперпонирању познатих понашања, него се пре ради о новим особинама које један овако сложен хетероген систем може да има.

#### И в о д

##### Диелектрично сушење аранђеловачких глина

Проучавано је диелектрично сушење неких аранђеловачких глина при чему није регулисана снага током самог процеса. Наведене су мере које су предузете да би се добила што боља репродуктивност кривих сушења. Показало се да на облик криве сушења утиче облик објекта, односно деформације које током сушења настају. За чисте глине карактеристична је крива сушења са максимумом брзине сушења при великим влажностима, иза којег прелази у период константне брзине сушења и период брзине која опада. Испитиван је утицај величине зрна песка и шамота придодатог глини. И у овом случају је потврђено да брзина сушења расте са повећањем величине зрна. За криве сушења глине са песком и шамотом карактеристичан је облик са константном брзином сушења при већим влажностима иза које долази период са максималном брзином. Покушано је да се објасни механизам сушења испитиваних објеката на основу облика ових кривих, служећи се температуром која је мерена током сушења и познатим факторима који утичу на диелектрично сушење.

#### S U M M A R Y

##### Dielectric Drying of Aradjelovac Clays

by

S. Končar-Djurđević and M. Stevanović

Dielectric drying of some Arandjelovac clays was studied not regulating the power during the operation. The measures, which were undertaken in order to get the best possible repro-

ductivity of the drying curves, are given. It was shown that the shape of the drying curve is affected by the shape of the object dried, i.e. by the deformations occurring during the drying. For pure clays characteristic is the drying curve with the maximum drying rate at higher moisture contents after which it passes to the constant rate-and falling rate periods. The effect of the grain size of the added sand or fireclay was examined. In this case it was shown that the drying rate increased with the increase in the grain size. For the drying curve for clays containing sand or fireclay the characteristic shape is that with constant drying rate at higher moisture contents followed by the maximum velocity period. It was endeavoured to explain the drying mechanism of the objects under examination making use of the shapes of the curves, measuring the temperature during the drying and applying the known factors affecting the dielectric drying.

### Литература III

- 1) *F. Appell*, *Chemie & Industrie* 58, 449—56 (1947).
- 2) *S. Copeland*, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 51, 573—583 (1952).
- 3) *R. L. Stephens*, *Chem. & Industrie* 93 (1949).
- 4) *R. W. Schutz* a. *E. K. McMahon*, *Ind. Eng. Chem.* 38, 179—84 (1946).
- 5) *C. A. Mann*, *N. H. Ceaglske* a. *A. C. Olson*, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1686—94 (1949).
- 6) *H. J. Martin*, *Electrotechnik* 4, 314—22 (1950).
- 7) *J. B. Whithead*, *Elec. Eng.* 66, 907 (1947), cit.
- 8) *R. C. Ernest*, *D. B. Arderm*, *O. K. Schid* a. *F. M. Tiller*, *Ind. Eng. Chem.* 30, 1119—1122 (1938).

\* \* \*

### Закључак о сушењу аранђеловачких глина

Претпоставка, коју смо изнели у уводу овога рада, да криве брзина сушења глине, када се она загрева ради сушења, конвекцијом, зрачењем или диелектрично, треба да показују извесне разлике међусобом, потврђена је овим испитивањем. Облици кривих брзина сушења за два прва случаја су слични, с том разликом што при сушењу помоћу топлотног зрачења, у почетку долази до наглог пораста брзине сушења, до вредности коју има у периоду константне брзине сушења, због претходног кратког загревања површине док се не успостави топлотна равнотежа под датим условима. При сушењу конвекцијом ваздуха нисмо могли запазити наведено нагло повећање брзине сушења, што објашњавамо тренутним, адијабатским испаравањем воде, на рачун топлотне ваздуха, због чега се постиже одмах максимално могуће испаравање. За облике кривих брзина сушења, који одговарају диелектричном сушењу, карактеристични су максимуми, који се за чисте глине налазе у почетку сушења, а за оне са опошћивачем, при крају. На постанак максимума утичу промене диелектричних и других

електричних особина материјала, док на њихов положај, по нашем мишљењу, утиче у првome реду промена структуре масе, као и промена температуре у њој.

Жеља да овим радом дођемо до карактеристичних величина аранђеловачких глина могла је бити само делом остварена, што смо и очекивали, нарочито у вези са диелектричним сушењем, при коме се због изванредно сложених односа и променљивих коефицијената могу доносити само квалитативни закључци.

Технолошки факултет ТВШ — Београд  
Завод за неорганску хемиску технологију

Примљено децембра 1952

### Conclusion about Drying of Arandjelovac Clays

The supposition which we made in the introduction to this work, that the drying rate curves for clays dried by convection, radiation or dielectrically, should show certain differences, was confirmed in this examination. The shapes of the drying rate curves for the first two cases are similar, the only differences being that in the case of drying by means of heat radiation there is a sudden increase in the drying rate at the beginning of drying, reaching the value which it has during the constant drying rate period. This happens on account of preheating of the surface till under given circumstances the heat equilibrium is established. With drying by convection we could not observe the stated sudden increase in the drying rate, which we explain by an instantaneous adiabatic evaporation of water at the account of hot air for which reason an immediate greatest possible evaporation is reached. For the shapes of the drying rate curves, corresponding to dielectric drying, are characteristic the maxima which for pure clays occur at the beginning, and for those containing sand or fire clay particles at the end of the drying process. The appearance of maxima is affected by the changes in dielectric and other electric properties of the material, whereas their position, we think, is affected in the first place, by the changes of the mass structure, as well as by the temperature changes therein.

Our wish to get by this work to the characteristic magnitudes of Arandjelovac clays could only partially be realised, which was expected, particularly in relation with dielectric drying in which, owing to the extraordinarily complicated relations and variable coefficients, only qualitative conclusions could be made.

Faculty of Technology, Belgrade  
Institute for Inorganic Chemical  
Technology

Received, December 1952.

## О активним глинама домаћег порекла

од

Браниславе Васиљевић-Бошковић

Земље за белење су хидратисани силикати алуминијума са променљивим садржајем у магнезијуму, калцијуму и гвожђу. Однос силицијумдиоксида према алуминијумоксиду износи 1:2 до 1:8. У зависности од порекла, ове земље могу да имају слојевиту структуру, а по боји, према количини присутних хумусних материја оне су беле, сиве, па чак и црне.<sup>1)</sup>

Земље за белење могу да се уротребе такве какве их је природа дала или се хемиским поступцима могу активисати. Колико је данас познато, не постоји никаквз зависност између активности једне земље и њеног хемиског састава, нити постоји метода која би, без претходних емпириских одређивања, могла да оцени њену моћ деколорације, односно да процени вредност једне земље за белење.<sup>1)</sup> Покушавано је да се нађу погодне методе за брже и лакше одређивање активне моћи разних узорака. Тако наилазимо на проучавање хидролитичког ацидитета као мерила моћи деколорације<sup>2)</sup>, затим на проучавање тока кривих које означавају процентуални губитак жарења са повећањем температуре, из којих се могло утврдити да се врло активне глине налазе у облику гела те жарењем равномерно губе влагу и у дијаграму немају превожних тачака.<sup>3)</sup> Покушано је и одређивање активитета термичком методом на основу чињенице да активне земље при мешању с уљем проузрокују повишење температуре које је пропорционално степену деколорације.

Дејство земље за белење је физичке природе и оснива се на атсорпцији. Постоје мишљена ла је деколорација много сложенији процес тј. да ту игра улогу и хемиска веза (споредне валенце).<sup>4)</sup> Ипак атсорпцијом се најлакше може објаснити деколорација, при чему разуме се долазе у обзир и други физички и физичкохемиски утицаји. Код природно активних земља изгледа да је зеолитски везани водоник носилац моћи деколорације. Исто се тако хемиским особинама има приписати селективност различитих глина при деколорацији различитих уља.

Постоје разне методе за прераду глина у активне земље. Најпознатији и најраспрострањенији начин је деловање киселином у циљу ослобађања једног дела силицијумове киселине

и растварању оксида алуминијума и гвожђа, да би се добио материјал са врло великом површином. Испитивања су показала да је процес сложенији но што би изгледало у први мах. Изледа да није важна концентрација колико апсолутна количина минералне киселине, јер велики вишак киселине не само да не повећава моћ деколорације већ је напротив смањује или чак уништава.<sup>1)</sup> Вероватно да се при активирању стварају мале шупљине тако да се може говорити о сунђерастој структури.<sup>5)</sup> Органске киселине нису у стању да растворе веће количине оксида алуминијума и гвожђа, те не може да настане потребан скелет односно сунђераста површина.<sup>6)</sup> Обично се за активирање употребљава сона или сумпорна киселина.

Алкалије уништавају потпуно или делимично моћ деколорације. Алкалије преводе алуминијумова и гвожђева једињења у хидроксиде, таложе их у поре при чему кваре активну површину. Концентроване алкалије разарају структуру саме земље услед растварања силицијумове киселине.<sup>6)</sup>

Активирање се врши киселинама различите концентрације, почев од 5% не па до сасвим концентрованих, а исто тако варира и количина киселине према количини глине од 5 до 50 g на 100 ml киселине.

Деколорисање се у пракси изводи на два начина: 1) методом перколације, код које се уље пропушта кроз колону напуњену гранулисаном глином и 2) контактном методом, код које се спрашена глина меша са уљем на одређеној температури одређено време.<sup>4)</sup> Како моћ деколорисања расте са температуром, то се деколорисање обично врши на 70—90°C. Температура не сме да пређе једну одређену границу, јер код извесних уља може да наступи сасвим супротан ефекат.<sup>7)</sup> Такође је важно и трајање контакта уља са земљом које се приближно креће од 15—30 мин. на поменутих температурама. Ради постизања великог степена деколорације необично је корисно извести процес у више ступњева. Ради тога се уље обично деколорише прво слабијим адсорпционим средствима па затим јачим, например најпре са природном земљом, па онда с активираним.

Одређивање бројне вредности моћи деколорисања, тј. вредности која показује за колико је једно уље постало светлије после деловања глине у поређењу с природним уљем врши се колориметриски упоређивањем са стандардним уљима или обојеним растворима (на пример растворима бихромата, јода у калијумјодиду итд.). Како се могу јавити извесне тешкоће, као нерасполагање увек истим стандардом или појава опалесценце, нарочито код минералних уља, што смета поређењу с обојеним воденим раствором, најпогодније је применити специјалан колориметар — Ловибондов тинтометар, који има серију филтрова (обојених стакала) према којима се врши поређење, а чије је преимућство у томе што одмах даје и процентуални састав основних боја, које су

заступљене у испитиваном уљу.<sup>8)</sup> При овом испитивању важно је одредити и моћ упијања глине, односно губитак уља. Моћ упијања може се знатно смањити уређајима за цеђење употребљујући притисак за то.

Природне активне глине нису углавном толико ефикасне као активирани, те је потребно трошити веће количине истих за постизање истог степена обезбојавања. Ово проузрокује и већи губитак у уљу услед упијања и теже цеђење. Преимућство природно активних глина је у јевтиноћи због једноставности припреме која се састоји само у ископавању земље, сушењу и млевењу. Активирање пак изискује већи број операција од којих су најтеже цеђење и испирање. И регенерација активираних глина лакша је од регенерације природних. Она се врши екстракцијом са погодним органским растварачима или деловањем разблажених минералних киселина (сумпорне, соне, азотне итд.), неутралисањем амонијаком, прањем и сушењем или најзад сагоревањем органских нечистоћа, односно заосталог уља, врелим гасовима или увођењем прегрејане водене паре.<sup>2)</sup>

Ми смо испитали бентонит из Врдника (Фрушка Гора), црногорски монтморилонит (Бјело Поље) и рудовачку глину (Аранђеловачки базен). Сирове земље су осушене и млене две сата у млину с куглама, затим просејане кроз сито од 0,15 *mm* и као такве употребљене у огледима по контактном поступку. Глина је додавана у одређеним односима, добро измешана с уљем и уз стално мешање загревана на 95—98°C пола часа; затим је уље цеђено кроз топли левак и колориметром одређиван је степен обезбојавања. Да би се резултати могли упоређивати сви су огледи вршени под istim условима: узимано је 100 *ml* уља и 2 одн. 5 одн. 10 одн. 15 *g* глине. Повећање температуре није утицало приметно на степен деколорације код минералних уља, али је претерано висока температура утицала на стварање смоластих продуката. Степен деколорације одређиван је Хелиге-овим компаратором. Показало се да је од испитаних глина најактивнија рудовачка (4—5 степ.), затим врднички бентонит (5—6 степ.), а најмање активан је црногорски монтморилонит (6 степ.). Сирово плинско уље имало је у почетку 7—8 степ. обојења.

Активирање ових глина извели смо загревањем са 10%-ном сумпорном киселином. Тада смо са рафинатом вретенског уља, чији је степен обојења износно 5, добили ове резултате: са рудовачком глином постигнуто је обезбојавање до 3 степ., са врдничким бентонитом 3—4 степ., а са црногорским монтморилонитом 4.

Да би се рудовачка глина активирала потребно је 4—6 часова кувања са 10%-ном сумпорном киселином; на 100 *ml* уља треба узети 2—10 *g* глине и обезбојавање вршити на 95°C. Многобројни огледи обезбојавања вршени су са лаким и средњим мазивним уљима (добивеним из рафинерије

нафте у Славонском Броду). Плинско уље, дестилат и рафинат вретенског, лаког и средњег лежишног уља врло се добро деколорису.

Извршена су поређења и са иностраним земљама за белење и тако је са рафинатом лаког лежишног уља са степеном обојења 5—6 добијено са рудовачком активираним глином 3—4 степ., са фулерском земљом 4—5, талијанским пролитом 4, са продуктом под именом Prolit elekta Litocrom 3—4, са Rumsil extra 4 степ.

Пријатна ми је дужност да изјавим захвалност инж. *Свеш. Живановићу*, који је дао идеју за активирање рудовачке глине као и инж. *Драг. Пејчићу* на стручним саветима, којима сам се користила у току овог рада.

Научно-истраживачки Институт  
НР Србије, Београд

Примљено децембра 1952

## S U M M A R Y

### Bleaching Power of Some Serbian Clays

by

Branislava Vasiljević-Bošković

The bleaching power of three Serbian clays has been investigated.

The clay of Rudovci possesses the best bleaching power (4—5 degrees of comparator Hellige), then the bentonite of Vrdnik (5—6); the lowest bleaching power has the Montenegrin Montmorillonite.

By heating with dilute sulfuric acid (10 per cent) the clays are activated and show some increase in the bleaching power (3,3—4 and 4 respectively).

Chemical Research Institute of Serbia,  
Belgrade.

Received, December, 1952.

### Литература

- 1) *Eckard und Wirzmüller*, Die Bleicherde. Braunschweig 1925
- 2) *Eckard, O.* Ztsch. ang. Chem. 39, 333.
- 3) *Ibid.* Ztsch. ang. Chem. 42, 939.
- 4) *Mantell, C. L.* „Adsorption“ New York 1945.
- 5) *Neumann und Cober*, Zt. ang. Chem. 40, 327
- 6) *Weldes, F.* Ztsch. ang. Chem. 40, (1927) 79.
- 7) *McCarter, W., Krieger, K.*, Ind. Eng. Chem. 3, (1950) 529.
- 8) *Ibid.* Seifensieder Ztg. 52. 758.

## Неке особине аранђеловачких глина за производњу електропорцелана

од

К. Бруна, М. Кацјана и Марије Крижнар

Електропорцелан и порцелан уопште израђује се од каолина, фелдспата и кварца по тзв. класичној рецептури: 50% каолина, 25% фелдспата и 25% кварца. Прва од ових сировина — каолин — састоји се од скоро чистог минерала каолинита, а чистоћа се постиже углавном процесом испирања. Редовна је појава да се у тих 50% „глинене супстанце“ урачунава и један релативно мали проценат неких пластичних глина, које се додају у сврху пластифицирања мање пластичног каолина и целе масе.

Од каолина се захтева да садржи мали проценат нечистоћа, нарочито  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и алкалних оксида. Процент  $Fe_2O_3$  у каолинима најбољег квалитета не прелази 0,6%, а осталих оксида исто толико.

У нашим приликама, не располажући квалитетним каолинима, силом прилика упућени смо на каолинске глине разних квалитета. Изразивши састав порцеланске масе у облику тзв. Сегерове формуле, или класичне формуле, ова замена је потпуно могућа, пошто се згодном комбинацијом аранђеловачких глина може постићи састав који се нумерички потпуно поклапа са било класичним, било другим којим саставом.

Но, идентичност хемиског састава ни приближно није исто што и идентичност осталих особина. Овде треба имати у виду не само полазне сировине и коначни продукт, него и међуфазе целог процеса производње и његову економичност.

Код упоређивања наших глина са каолинима навели бисмо само неке особености и на томе приказали сложеност замене каолина глинама.

Док каолини појединих марака имају већ годинама уједначене особине (хемиски и гранулометриски састав, пластицитет и чистоћу), дотле наше глине услед младе производње имају неуједначен квалитет који варира у релативно широким границама. На пример :



$SiO_2$	49,93—44,92	5,01
$Al_2O_3$	34,39—34,70	0,31
$Fe_2O_3$	1,60—5,15	3,55
$TiO_2$	0,26—	—
$MgO$	0,46—0,32	0,14
$CaO$	0,42—0,44	0,02
Алк.	—	—
Губ. жар.	12,38—13,77	1,38

Оваква несталност у хемиском, па према томе и рационалном саставу, изискује стално мењање рецептуре, што је врло тешко провести у једном керамичком погону који је доста инертан. Ова чињеница у исто време наноси велике штете производњи и отклања пажњу од других недостатака те онемогућује систематски рад на њиховом упознавању и отклањању.

По узору на начин оплемењивања примарних каолина извршен је низ огледа у лабораториским и полуиндустриским размерама у предузећу „Каолин Црна“ у Словенији, који су дали следеће резултате:

Глина „Швабинац“			
Пре испирања	После испирања	Разлика	
$SiO_2$	53,15	46,00	—7,15
$Al_2O_3$	32,14	37,65	+4,49
$Fe_2O_3$	2,55	2,33	—0,22
$CaO$	1,25	1,08	—0,17
$MgO$	0,26	0,23	—0,03
Алк.	—	—	—
Губ. жар.	10,45	12,55	+2,10

Из ових података очевидно је да испирање наведених глина не може оправдати високе материјалне издатке за подизање потребног постројења као и одговарајуће погонске трошкове, јер, како се из података види, побољшање квалитета је минимално и не доводи до стандардизације сировина.

Један од прихватљивих начина за делимично, а за погонске услове задовољавајуће решење овог проблема је остваривање велике резерве глина у самој фабрици, уситњавање и хомогенизирање целокупне количине мешањем. На тај начин добио би се један, рецимо, полугодишњи просек разних глина.

Будући да се мешањем не може постићи потпуна хомогеност, јер ће још увек постојати извесне, и ако знатно мање, разлике у појединим шаржама, потребно је даље уједначавање хемиског, рационалног и физичког састава на тај начин што би се машале разне врсте већ уједначених глина у сталном односу који би био диктиран средњим оптималним особинама мешавине.

Наводимо неколико наших огледа са практичним и израчунатим последицама мешања:

	Глине употребљене за смеше:			
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	Губ. жар.
Швабинац	51,6	33,6	1,7	11,4
Лазине плава	51,0	33,2	2,8	13,0
Рудовци	46,2	31,3	2,4	18,4

## Смеше рађене по рецептури :

Број смеше	I	II	III	IV
Швабинац	60,0	55,0	35,0	40,0
Лазине плава	35,0	40,0	60,0	55,0
Рудовци	5,0	5,0	5,0	5,0

## Хемиски састав смеше:

Смеша	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	RO (ук.)	Губ. жар.	Глин. субс.	Слоб. $SiO_2$
I	51,1	33,6	2,10	3,22	12,25	84,5	12,0
II	51,1	33,4	1,93	2,95	11,65	83,5	12,7
III	50,9	33,20	2,40	3,07	12,70	83,0	12,7
IV	50,9	33,3	3,34	3,10	12,61	83,3	12,6

У колико би у једној шаржи смеше бр. III једног дана нарастао проценат  $Fe_2O_3$  у глини Лазине са 2,8 на 3,8, на рачун  $Al_2O_3$  смеша би имала састав :

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$
Смеша након промене	50,9	32,66	2,92
Смеша пре промене	50,9	33,20	2,40
Разлика	0,0	- 0,54	+ 0,52

У овом примеру претпоставили смо да је мало вероватноће да ће се истог дана мењати у две или све три глине процентуални састав у истом правцу, на пример: повећавање садржаја на  $Fe_2O_3$ . На тај начин могло би се сматрати да се питање стандардности глине не поставља у преоштрој форми, јер је у једној новој фабрици приликом пројектовања могуће решити питање хомогенизирања.

Процент  $Fe_2O_3$  у овим смешама износи најмање 1,93%.  $Fe_2O_3$ , као што је познато, врло је ефикасан топитељ и то ефикаснији у облику  $FeO$ , а знатно мање као  $Fe_2O_3$ . Баш из те чињенице произлази друга потешкоћа на коју смо наишли приликом замене каолина глинама. Наиме, треба имати у виду да је у индустријским пећима, за разлику од лабораториских, немогуће апсолутно тачно репродуковати константне услове печења у погледу температурног успона, одржавања оксидационе, односно редукционе атмосфере у пећи и постизавања увек исте коначне температуре у свим деловима индустријске пећи.

У порцеланској маси са  $n\%$  оксида гвожђа интервал синтерована је функција валентног стања  $Fe$ , а ово опет атмосфере у пећи.

Наводимо практички пример огледа изведеног са масом која је садржала 2,1% оксида гвожђа у облику  $Fe_2O_3$ . У оксидационој атмосфери синтероване масе наступило је у интервалу од SK 12—SK 13, тако да су масе печене код SK 10 показивале порозност од 0,92%, што је индикација за непотпуно синтероване. Исте масе печене на SK 12 синтеровале су — порозитет 0 — а код SK 14 показивале су већ изразиту деформацију и термичко разлагање масе. Према томе би ову масу у оксидационој атмосфери требало пећи код SK 13.

Иста маса у јако редукционој атмосфери —  $Fe$  у облику  $FeO$  — показала је следеће карактеристике: код SK 11 маса

је показала порозност од 0.06%, па је према томе синтеровање готово завршено. Код SK 13 појавиле су се прве деформације.

Интервал синтеровања, као што се из изложеног види, лежи у оксидационој атмосфери између SK 12 и SK 13, а у редукционој између SK 11 и SK 12. Овако мале разлике у температури није могуће избећи у индустриској пећи, а није могуће ни осигурати исти степен оксидативности односно редуктивности атмосфере. Да је тако додајује и статистика ФЕП Нови Сад о кретању шкарта у појединим пећима:

Пећ:	1	2	3	4	5	6	7	8
Шкарт %:	13,9	11,9	15,5	15,2	13,8	16,4	13,7	15,2
Пећ:	9	10	11	12	13	14	15	
Шкарт %:	23,9	7,1	9,7	19,5	8,1	12,6	7,2	

Све ове пећи испечене су у току месеца септембра 1952 године.

Из овог следује, да је гвожђе штетна примеса у глинама, не само због боје коју даје порцелану, јер то за електропорцелан за домаћу употребу није битно, већ и због тога, што увелико компликује технолошки процес печења, те захтева прецизност која прелази границе техничких могућности; даље, нужно повећава шкарт, тако да се поставља питање стабилности погона и способности конкуренције иностраним фирмама.

Иако је овај проблем проучаван, ово није последња реч у погледу тог проблема, али се он код нас поставља у нарочито оштрој форми, јер том проблему нема аналогних у иностранству, баш из разлога што се тамо у производњи примењују искључиво каолини са врло ниским садржајем гвожђа.

## S U M M A R Y

### Arandjelovac Clay as a Material for the Production of Electro-porcelain

by

K. Brun, M. Kacjan and Marija Križnar

The unequal iron content of different Arandjelovac clays makes this material unsuitable for the production of electro-porcelain in the usual manner. The washing of the clay is not economical for this purpose.

Yet there is a possibility to use this clay for the production of electro-porcelain by preparing a large quantity of a suitable mixture of the different clays of Arandjelovac (c. g. for half-a-year's production), which is to be made quite homogenous and the composition of which should be adjusted to the claim of the electro-porcelain factory.

Electro-porcelain Factory,  
Novi Sad.

Received, March 5th, 1953.

## Испитивање глина НР Србије у циљу примене у фармацији

од  
Н. Туфегџића

Од глина су у медицини и фармацији, укључујући ту и козметику, нашле до сада своју примену каолин и бентонит (1, 2). Каолин има да захвали за ову примену својој особини да даје пластичну масу и да апсорбује на својој површини разне материје, као и чињеници да може да послужи као погодна подлога и пунило код разних прашкова и пудера. Бентонит пак има особину емулгатора и стабилизатора суспензија, а у стању је и да прави гел конзистенције масла, које се искоришћава као подлога за медицинске масти.

Како се овде ради о материјалу добивеном непосредно из природе то често глине нису истог квалитета и истих особина те се не може говорити о њиховим увек истим могућностима примене. Нарочито се то односи на бентонит<sup>4</sup> где се под овим именом сврставају како калцијумови тако и натријумови монтморилонити, иако је то сасвим различит материјал са гледишта фармацеутске примене. Сем тога између *Ca*, *Na* и *Mg* бентонита постоји читав низ варијетета, од којих сваки има своје особености у примени. Ради тога је потребно посебно проучити глине са сваког налазишта и испитати могућности и услове њихове примене.

Као што је познато на територији НР Србије налазе се богате наслаге глине чије је проучавање тек у зачетку<sup>3, 4)</sup>. Ове глине до сада нису уопште биле испитиване у односу на могућност њиховог искоришћавања у фармацији и медицини, тако да су се до сада у нашој земљи употребљавали инострани производи.

Ми смо нашим испитивањима од ватросталних глина обухватили беле каолине из Аранђеловачког базена, и то Лазине и Швабинац, као и узорке добијене из Метриша (Неготинска Крајина) и из околине Ваљева. Ограничили смо се само на беле каолине, јер каолини других боја не долазе у обзир за примену у фармацији и медицини. При испитивању глина Колубарског базена првобитно је нашу пажњу привукла Рудовачка глина, која се истицала извесним карактеристичним колоидалним особинама, а нарочито високим

пластицитетом и могућностима активирања. Али због боје која се кретала од плавичасте до мрке, ми смо је искључили из наших испитивања.

Према макроскопском испитивању сви поменути каолини осећају се под прстима као да су масни и са водом дају добру пластичну масу. Већ голим оком виде се у њима грубе примесе кварца, лискуна и других минерала. При испитивању на стандардном ситу од 200 меша нисмо нашли ниједан узорак који не би оставио извештан остатак на ситу после испирања са водом. Количински најмањи остатик нашли смо код извесних одабраних узорака Швабинца, који нису имали оне за Швабинац карактеристичне пруге. Али остали узорци са овог налазишта садржавали су и преко 5% крупнијих примеса. Код глина са других испитиваних налазишта проценат ових варира је од 0,5% до 10%.

Пошто се каолин за фармацеутске сврхе цени и према својој белој боји, то смо извршили поређење свих наших глина са иностраним каолинима, који се налазе код нас у промету. Од испитиваних глина својом белином истичу се ручно нарочито одабрани комади без карактеристичних пруга са терена Швабинац. Управо они су и једино скоро идентични по боји са иностранима. На друго место долази каолин из Метриша, а напоследку каолин из Ваљева.

Извршили смо даље и испитивање атсорпционих способности ових глина помоћу метиленског плавог. Испитиване узорке претходно смо спрашили и просејали кроз сито VI (Ph. Jug. II). Тако спрашене поједине узорке постепено смо додавали у 100 g 0,1%-ног раствора метиленског плавог у цилиндру са брушеним запушачем све док после снажног мућкања од једног минута и извршене седиментације није добијен изнад талога бистар слој течности. Нашли смо да је за атсорпцију поменуте количине метиленског плавог потребно:

Беле Лазине 4—5 g  
 Ручно одабраних комада Швабинца око 3,5 g  
 Швабинца 4,5—5 g  
 Ваљева 3,5—4 g  
 Метриша 4—5 g.

Добијени резултати показују извесна варирања не само код каолина са различитих налазишта већ и код узорака са истог налазишта. Добрим делом ово варирање условљавају присутне примесе. Ручно одабрани бели узорци Швабинца истичу се својом способношћу атсорпције.

Најзад хемиском анализом одредили смо  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и извршили испитивања према Ph. Jug. II на карбонате, гвожђе, тешке метале, калцијум, хлориде и на количине растворљивих примеса у концентрованој  $HCl$ . Резултати су дати у табlici 1.

Таблица 1

	$SiO_2$ у %	$Al_2O_3$ у %	$Fe_2O_3$ у %	Реакција на Fe по Ph. Jug. II	Реакција на Ca по Ph. Jug. II	Реакција на карбонате по Ph. Jug. II	Реакција на хлориде по Ph. Jug. II	Реакција на тешке астале по Ph. Jug. II	Количина растворног у конц. HCl	pH 20%-не суспензије
Беле Лазине	52,40	32,10	2,80						у	6,10
Швабинац	49,40	36,30	2,50	негатив	негатив	негатив	негатив	негатив	дозво-	5,20
Вељево	51,70	32,30	4,20						љеним	5,90
Метриш	51,10	34,00	2,20						грам.	6,10

За  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  дате су просечне вредности јер с обзиром да се овде ради о природном материјалу количине појединих састојака прилично варирају између појединих узорака. У свим узорцима без изузетка  $SiO_2$  налази се у вишку у односу на колачину која би одговарала стехиометриском односу  $SiO_2 : Al_2O_3$  у чистом каолиниту. Гвожђе приказано као  $Fe_2O_3$  заступљено је у знатним количинама у свим узорцима. За каолин који би дошао у обзир за фармацеутске сврхе није од значаја количина гвожђа већ у каквом се облику гвожђе налази; оно не сме да буде растворљиво у слабом раствору сирћетне киселине. Исто се то односи и на тешке метале, на калцијум и хлориде. Нашим испитивањима по Ph. Jug. II утврдили смо да наши каолини не дају реакцију на гвожђе, тешке метале и хлориде, док су доказани сасвим незнатни трагови растворљивог калцијума. Количине растворљивог у конц. HCl кретале су се у дозвољеним границама, док су карбонати били увек отсутни. У двоцентној суспензији pH варира и према налазишту и унутар налазишта, али је свуда нижи од 7, што је и карактеристично за каолин.

Изнети резултати показују да сви испитани каолини у погледу атсорпционе способности могу да се уврсте у добре каолине, јер се по Rapp-у добрим каолинима за фармацеутске и медицинске сврхе сматрају они који су у стању да у количини од 2,5–5 g атсорбују 0.1 g метиленког плавог<sup>5)</sup>. Што се тиче присутног гвожђа, тешких метала, хлорида и растворљивих примеса, сви ови каолини одговарају условима фармакопеје. Присуство растворљивог калцијума по нашем мишљењу не би требало да буде никаква сметња, нарочито када се ради о тако незнатним количинама. Ради тога не би било потребно вршити оплемењавање у овом правцу. Међутим, присутне грубе честице онемогућавају примену ових каолина онаквих какви се налазе у природи без претходног пречишћавања. Ово би се пречишћавање састојало само у одвајању најфинијих фракција каолина. Третирање природног материјала са киселинама у циљу разарања карбоната није потребно, јер карбонати нису нађени ни у једном узорку.

Узимајући у обзир белину, атсорпциону способност и присуство механичких примеса може се на основу ових испитивања тврдити да би за фармацеутске сврхе најбољи био

каолин из Швабинца и то не у целој маси, већ само ручно одабрани бели комади без карактеристичних пруга. Каолина овог квалитета нема у великој количини на овом налазишту, али расположиве количине свакако превазилазе потребе медицине, фармације и козметике. У минералашком погледу ова се глина састоји претежно из минерала каолинита и долази према томе у најбоље медицинске каолине. Од овог материјала испирањем и методом седиментације добили смо продукт који је одговарао условима *Ph. Jug. II* за каолин, сем што је од примеса садржавао и даље сасвим незнатне трагове калцијума.

Од бентонита са територије НР Србије испитали смо бентонит из околине Власотинаца, којег је идентификовао *Д. Стангачиловић*<sup>6)</sup>. Добијени узорци практично нису показивали знаке бубрења ни гелирања, што је и разумљиво, јер ова глина припада групи калцијумових монтморилонита. Као једини у фармацији употребљив бентонит, са територије НР Србије долази за сада у обзир Врднички бентонит, о којем смо већ имали прилике да рефериремо<sup>7, 8)</sup>. Како тада нисмо успели да добијемо препарат по боји сличан бентониту *USP XIV*, ми смо сад извршили овај оглед:

Најпре смо направили суспензију природне глине и одвојили је од исталожених угљених честица, па смо затим за сваких 100 g декантиране суспензије додали 10 g 30%-ног  $H_2O_2$  и смешу постепено загревали до кључања уз стално мешање. На крају смо испарили воду и добили бентонит у сувом стању, кога смо спрашили и просејали кроз сито. На тај смо начин успели да избелимо Врднички бентонит, а да се при том нису практично промениле његове особине бубрења и гелирања.

Добивени бељени производ упоређивали смо поново са прописима *USP XIV* за бентонит. Наш је продукт задовољавао постављене услове, шта више знатно их је превазилазио својим квалитетом. Бубрио је од 24 до 30 пута у додиру с дестилованом водом, а одржавао се у суспензији и после дужег времена без додатка  $MgO$ . У 2%-ној суспензији *pH* остао је и даље код многих узорака карактеристично низак, тј. кретао се од 6,8 до 7, што је пак зависило од узетог узорка.

#### И в о д

Испитани су бели каолини Аранђеловачког базена, затим из села Метриша (Неготинска Крајина) и из околине Ваљева као и бентонити из околине Власотинаца и рудника Врдник с обзиром на могућност њихове примене у фармацији. Од свих испитаних каолина за фармацевтске сврхе најбољи су ручно одабрани комади без карактеристичних пруга са терена Швабинац, који се одликују својом белом бојом и добром атсорпционом моћи. Испирањем и седиментацијом добивен је

каолин који је у свему задовољавао услове *Ph. Jug. II*, сем што је и даље садржавао незнатне трагове растворљивог калцијума.

Врднички бентонит је послс извршене седиментације бељен са  $H_2O_2$  и тако добијен препарат знатно је превазилазио својим квалитетом услове *USP XIV*. Поједини узорци у 2% -ној суспензији и даље су задржавали карактеристично ниски *pH* који је био у неким случајевима и испод 7. Водониксупероксид није имао у разблаженим концентрацијама никаквог практичног утицаја на особине бентонита да бубри и да ствара гел.

Фармацеутски факултет  
Институт за Галенску фармацију  
Београд

Примљено, децембра 1952

## S U M M A R Y

### Serbian Clays and Bentonites for Pharmaceutical Use

by

N. Tufegdžić

The clays of Arandjelovac, Metrich, Valjevo, Vrdnik and Vlasotinci have been investigated with the intention to deaiepe on possibility of their use in pharmacy. It has been found that the clay „Švabinac“ (Arandjelovac) respones to the ordinances of the pharmacopoeia in colour, adsorption power and chemical composition.

The bentonite oi Vrdnik has shewn outstanding qualities concernig swelling and gelation. The bentonite had to be prepared by previously separating the carbon particles from bentonite water suspensions and by bleaching it with  $H_2O_2$ .

Institute for Galenic Pharmacy.  
Faculty of Pharmacy Belgrade.

Received, December, 1952.

### Литература

- 1) The Dispensatory of the United States of America, 23rd ed.
- 2) Remington's Practice of Pharmacy 10th ed.
- 3) Д. Станачиловић, Геолошки анали Балканског полуострва XIX књ., 141—145.
- 4) Д. Станачиловић, Металургија 1, 23 - 28 (1951).
- 5) Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis стр, 373 (1930).
- 6) Д. Станачиловић, Глине у НР Србији, Гласник хемиског друштва, 18 стр. 365 (1953).
- 7) Н. Туфегџић, Acta pharmaceutica Jugoslavia, 2, 43—52 (1952).
- 8) Н. Туфегџић, Архив за фармацију, 2, 14—16 (1951).





## O genezi alumo-silikata u boksitima\*)

od

M. Karšulina

Ocijenjivanje vrijednosti boksita kao sirovine za proizvodnju glinice vrši se obično na osnovu rezultata kemijske analize ove rude. Kvalitet boksita ovisi ne samo o količini  $Al_2O_3$ , već i o postotku  $SiO_2$ , kojim je određen i način raščinjavanja, no i rentabilitet prerade, pogotovo ako se preradba vrši po Bayer-ovom postupku. Tehnološka praksa pokazala je, da se boksiti s različitih nalazišta, i u slučaju da im je analitički određen  $SiO_2$  otprilike podjednak, kod raščinjavanja po Bayer-ovom postupku ponašaju veoma različito. Uzrok ove pojave treba tražiti u mineraloškom sastavu i u fizikalno-kemijskoj strukturi boksita, te se unazad desetak godina istraživanja boksitnih ruda vrše prvenstveno u ovom smjeru.

Prema boji boksitnih ruda, uvjetovanoj sadržajem oksida i hidroksida željeza, razlikujemo crvene i bijele boksite. No ova razlika nije uvjetovana samo postotkom  $Fe_2O_3$  u boksitima. Mnogobrojne analize pokazale su, da crveni boksiti sadrže u pravilu mnogo manje kremične kiseline (do 15%) nego je to slučaj kod bijelih boksita (od ca 18 do 38%  $SiO_2$ ) i upravo ova razlika sadržaja kremične kiseline ukazuje na razliku okolnosti pod kojima je došlo do stvaranja boksitnih ruda. Ovdje već želim istaknuti, da je sva analitički određena kremična kiselina u boksitima vezana u obliku hidratiziranih alumo-silikata. Dok je međutim u tipičnim crvenim boksitima kremična kiselina vezana u molekuli kaolinita (bruto-formula:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), to  $SiO_2$  u bijelim boksitima dolazi bilo kao kaolinit, bilo kao pirofilit ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), ili pak u obliku minerala montmorilonitne grupe (idealizirano:  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + xH_2O$ ). Nastajanje ovih različitih filitičkih hidratiziranih alumo-silikata u bijelim boksitima u bitnoj mjeri zavisi o geološkim prilikama, koje su vladale kod geneze ovih boksita, tj. nastajanje ovih silikata ovisno je od termodinamskih parametara koncentracije, tlaka i temperature, kojima treba pribrojiti kao kinetički momenat i reakciono vrijeme.

Da bi postigli uvid u komplicirane prilike koje vladaju kod nastajanja boksita, pristupili smo god. 1939 istraživanju naših boksita. Isprva su ova istraživanja bila ograničena u glavnom na kemijsko-analitički rad, a tek od god. 1945 raspo-

\*) Sastavljeno po predavanju, održanom na II. Savjetovanju kemičara N.R. Srbije u Beogradu, 6—9. X. 1952.

Ilagali smo s potrebnom aparaturom, koja je omogućila ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava boksita. Kod sistematskih ispitivanja naših boksita s raznih nalazišta, od Istre pa sve do N. R. Crne Gore, služili smo se metodama obične termičke analize, diferencijalno-termičke analize, strukturne analize pomoću rentgenskih zraka (Debye-Scherrer), te nadalje, već prema nastaloj problematici, metodama određivanja veličine čestica, viskoziteta i drugim fizikalnim (mehaničkim) metodama. Htio bih i ovdje naglasiti, da i kod istraživanja strukture boksita ne dostaju jedna ili dvije metode ispitivanja, već se tek primjenom što većeg broja eksperimentalnih metoda postizava željeni uvid u odnosni problem.

Nakon publikacije prvih rezultata naših istraživanja o boksitima<sup>1)</sup> naišao sam slučajno na monografiju Jean-Codefroy de Weisse-a, koja je izašla pod naslovom „Les bauxites de l'Europe centrale“ god. 1948 u Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles, No. 58, Vol. 9, No 1 (Lausanne). U ovoj publikaciji obrađuje de Weisse u prvom redu geologiju boksita u sistemu Dinare, kao i mađarske boksite. Zatim daje pregled laboratorijskih metoda rada kao i rezultate istraživanja, a u trećem dijelu publikacije osvrće se kritički na teorije o genezi boksita i to naročito na teoriju o postanku boksita, koju je postavio F. Tučan. ae Weisse (loc. cit. str. 131 i dalje) je mišljenja, da proces prelaza terra rossa-boksit uslijedi tako, da dolazi do migracije silicija uz istodobno fiksiranje aluminijskih iona. U potvrdu vjerojatnosti ovakove transformacije crljenice u boksit navodi de Weisse dijagrame C. W. Correns-a<sup>2)</sup> o topivosti hidroksida (oksidhidrata) željeza, aluminijskih i silicijevih iona u ovisnosti o koncentraciji vodikovih iona. Ovi dijagrami međutim nisu relevantni za problem geneze boksita, jer predstavljaju samo topivosti pojedinih iona; istraživanja Ch. Slonim-a i Z. Herrmann-a<sup>3)</sup> pokazala su međutim, da se Al- i Si-ioni u otopinama međusobno stabiliziraju, te da se uslijed ove stabilizacije bitno mijenja područje topivosti pojedinih iona.

Ne želeći tretirati pitanje nastajanja hidratiziranih aluminosilikata sa stanovišta nauke o minerogenezi pokušat ću da razjasnim nastajanje aluminosilikata u boksitima na osnovu podataka o laboratorijskoj sintezi ovih minerala, kao i na osnovu mineralnih supstanci, na koje sam naišao na boksitnom nalazištu kod Trubjele (N. R. Crna Gora). Kod toga ću se osvrnuti samo na bitne činjenice, jer bi iscrpivo obrađivanje, naročito problema laboratorijske sinteze minerala, prelazilo okvir ove rasprave.

R. Schwarz-u i A. Brenner-u<sup>4)</sup> uspjelo je god. 1923. da u laboratorijskom mjerilu sintetiziraju kaolinitu sličnu supstancu i to taloženjem otopina soli aluminijskih i natrijevih silikata kod  $p_H \sim 4,9$ . Nastali produkt sušen kod 105° imao je isti bruto-sastav kao i kaolinit, no kako je bio rentgenski amorf, te topiv u kiselinama, označili su R. Schwarz i A. Brenner dobi-

veni produkt „prokaolinom“. *W. Noll*<sup>5)</sup> ustanovio je kasnije, da „prokaolin“ starenjem, tj. djelovanjem vodene pare uz pritisak, prelazi u produkt, koji je po rentgenskoj strukturi i po svojstvima identičan s kaolinitom. Isprva smatrali su *R Schwarz* i *A. Brenner*, da je prokaolin nastao uslijed neutralizacije naboja koloidno-disperznih čestica aluminijeva hidroksida i kremične kiseline, no kasnije su prihvatili mišljenje *C. W. Correns*-a i *W. v. Engelhardt*-a,<sup>6)</sup> da sinteza prokaolina predstavlja ionsku reakciju. Ispitujući naime opravdanost stare hipoteze o kaolinizaciji glinena (feldspata), *C. W. Correns* i *W. v. Engelhardt* nedvornno su dokazali, da ta kaolinizacija može uslijediti samo reakcijom između iona aluminija i silicija, a nikako otapanjem alkalija i kremične kiseline, nakon čega bi kaolinit preostao kao netopiv ostatak.

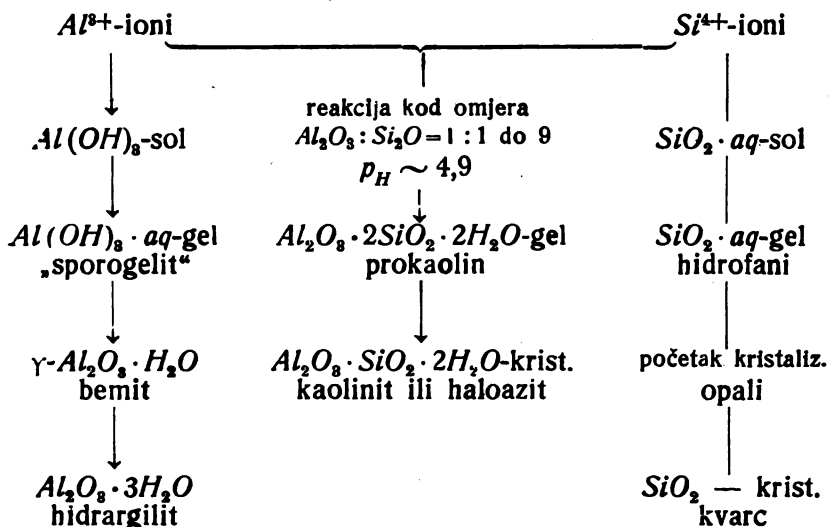
Kasnije, god. 1951, uspjelo mi je zajedno s *VI. Stubičan*-om<sup>7)</sup> da sintentiziramo hidratizirani alumo-silikat haloazit (bruto sastav:  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ ) i to polazeći od sistema *R. Schwarz*-a i *A. Brenner*-a, cijepljenjem otopine *Al*- i *Si*-iona s malom količinom prirodnog haloazita. Ova sinteza pak naročito je zanimljiva u vezi problema nastajanja alumo-silikata u boksitima. Istražujući naime god. 1947 i 1948 nalazišta boksita u N. R. Crnoj Gori, naišao sam kod Carevog Mosta na modru, piritoznu glinenu supstancu, koja se pojavila u istražnom potkopu, a graničila je na bijeli boksit. Kemijska analiza ove gline dala je sastav  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , no rentgenogram pokazao je jednoznačno, da ne predleži kaolinit, već meta-haloazit. Kod Trubjele pak naišao sam na mineralni agregat, koji na osnovu kemijske, diferencijalno-termičke i rentgensko-strukturne analize sastoji od hidrargilita, metahaloazita i jedne prozirne, staklaste i rentgenski amorfne supstance.<sup>8)</sup> Kemijska analiza staklaste supstance pokazala je slijedeći, varirajući sastav:  $Al_2O_3$  40–46%,  $SiO_2$  19–24%,  $H_2O$  30–41%. Ekspozirana hidrotermalnim uslovima, i to kod 300° (100 atm.) kroz 60 sati, staklasta supstanca djelomično prelazi u bemit, što je u skladu sa zapažanjem *W. Noll*-a,<sup>9)</sup> da kod omjera  $SiO_2 : Al_2O_3 < 2 : 1$ , kremična kiselina inhibira hidrotermalnu sintezu kaolinita. Slična prozirna i tvrda staklasta masa, koja sastoji iz  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $H_2O$ , nastaje kod taloženja iz otopina *Al*-sol i *Na*-silikata kod  $p_H \sim 4,9$ , i to onda kada otopini nije dodan prirodni haloazit kao cjepivo. Dodatak cjepiva bitno mijenja izgled taloga, koji je tada zrnat i neproziran, haloazit.

Naišli smo dakle u prirodi, u neposrednoj blizini boksita na agregat usko združenih minerala, tj. hidrargilita ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), meta-haloazita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) i amornog, staklastog gela alumo-silikata. Povezujući taj nalaz sa ovdje iznesenim eksperimentalnim činjenicama, koje se odnose na međusobnu stabilizaciju *Al*- i *Si*-iona, te na osnovi reaktivnosti sistema  $Al^{3+} \text{ — } Si^{4+} \text{ — } H_2O$ , izradili smo shemu geneze alumo-silikata u boksitima. Ističem, da se ova shema odnosi samo na

kemijske i fizikalno-kemijske momente, koji ravnaju nastajanjem odnosnih minerala, a nisu uzeti u obzir geološki faktori minero- i petrogeneze. Podlogom sheme služi teorija geneze boksita Krša, koju je postavio *F. Tučan*<sup>10</sup>, a sama shema u izvjesnim detaljima i potvrđuje teoriju.

Polazeći od netopivog ostatka nakon otapanja vapnenca, dakle od crljenice, uzimamo da djelovanjem vode i u vodi otopljenih kiselina, dolazi do stvaranja *Al*- i *Si*-iona. Promjena aciditeta uslovljuje daljnju sudbinu sistema, bilo u pogledu fiksiranja, bilo u pogledu migracije pojedinih iona. Ako na pr. aciditet raste, to će se fiksirati *Si*-ion kao gel kremične kiseline, dok *Al*-ion ostaje pomičan. Kod pada aciditeta pak biti će situacija obrnuta, dakako samo u slučaju ne suviše visokog  $p_H$ . Ove promjene aciditeta odnose se na  $p_H \sim 4,9$ , tj. onaj aciditet, kod kojega nastaje istodobno taloženje u sistem  $Al^{3+} - Si^{4+} - H_2O$ , te kod kojega nastaje talog  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  u omjeru 1:2. Dalje imademo s jedne strane fiksiranje *Al*<sup>3+</sup>-iona kao oksidhidratnog gela, koji starenjem konačno preko bemita i bajerita prelazi u stabilni spoj hidrargilita, a s druge strane pak fiksiranje silicija, i to preko kremičnih kiselina do *SiO*<sub>2</sub>-aq-gela, koji starenjem preko hidrofana i opala konačno kristalizira kao kvarc. Dolazi li kod  $p_H \sim 4,9$  do stvaranja prokaolina, to ovaj uslijed procesa starenja prelazi konačno u kristalizirani kaolinit. No, već nezatne promjene aciditeta utječu na prokaolin, i to u smislu njegovog otapanja. Poraste li na pr.  $p_H$  od 4,9 na 6 ili 7, to će se aluminij fiksirati u obliku *Al(OH)*<sub>3</sub>, a silicij može da migrira. U tom slučaju rezultat će sistem koji sastoji pretežno od oksidhidrata aluminija, a količina silicija bit će relativno mala; imat ćemo dakle prilike na koje nailazimo kod naših boksita na granici tercijara i krede. Shema I prikazuje promjene u sistemu  $Al^{3+} - Si^{4+} - H_2O$ , no u njoj nisu uzeti u obzir ioni željeza etc., koji dakako čitav mehanizam kompliciraju. Iako još ne raspoložemo rezultatima istraživanja oko stabiliteta sistema  $Al^{3+} - Fe^{3+} - Si^{4+} - H_2O$ , to ipak možemo zaključiti, da će prilike taloženja željeza biti slične onima kod aluminija, a na to ukazuje već i činjenica, da se u spomenutim boksitima, uz oksidhidrate aluminija, nalaze fiksirane i znatne količine hidroksida i oksida željeza. Konačno treba u vezi geneze hidratiziranih alumo-silikata u boksitima tercijara istaknuti značaj koncentracije iona i aciditeta na molekularno stanje ionskih otopina aluminija i silicija. Kod aluminijeva iona se to odnosi u prvom redu na stepen koordinacije, tj. da li predleže  $[Al(H_2O)_4]^{3+}$ - ili  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ -ioni, a kod ionskih otopina silicija mogu da dolaze uz prilično nestabilnu orto-kremičnu kiselinu još i kremične kiseline sa cikličkom, lančastom, vrpčastom i lisnatom strukturom. O molekularnom stanju otopina ovisit će, da li će uz prilike taloženja nastati amorfni produkti neodređenog sastava, ili prokaolin, ili haloazit.

Spomenuli smo, da se tzv. bijeli boksiti u pogledu sastava bitno razlikuju od crvenih boksita i to ne samo u pogledu znatno veće količine  $SiO_2$  već i obzirom na samu vrst alumosilikata u bijelim boksitima. Istraživajući mineralni sastav ličkih boksita, *F. Tućan*<sup>11)</sup> naišao je na nalazištu boksita kod Skočaja na veoma čist kaolinit, dok boksit kod Mazina



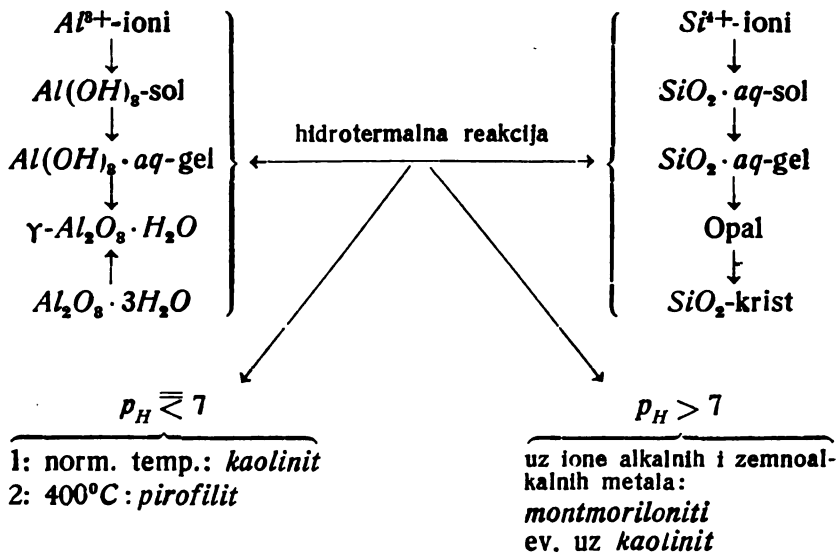
Schema I: prikaz mogućih promjena u vodenim otopinama  $Al$ - i  $Si$ -iona.

Usporedi analogije: spogelit-prokaolin-hidrofani, te : bemit-kaolinit-opali.

pak sadrži znatne količine pirofilita ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ). *F. Tućan*<sup>12)</sup> genetski je nadalje povezo kaolin koji dolazi kod Zagrovića s ličkim boksitima. Na osnovu ovih veoma značajnih nalaza *F. Tućan*-a, te ustanovivši, da glina iz Zagrovića osim iz kaolinita sastoji iz montmorilonita i bemita, istraživao sam boksite iz okoline Knina, koji tamo dolaze u formaciji triasa, a ima ih također i na granici krede i tercijara. Ustanovili smo da je  $SiO_2$  u potonjim vezan u obliku kaolinita, a da u boksitima iz triasa dolazi u molekuli montmorilonita. Uzduž linije Skočaj-Mazin-Knin dolazi dakle kremična kiselina vezana u kaolinitu, u pirofilitu i u montmorilonitu, a ovo nam jasno indicira fizikalno-kemijske uslove, koji su vladali za geneze ovih hidratiziranih alumo-silikata u boksitima.

Iz radova *W. Noll*-a<sup>9)</sup> kao i drugih istraživača proizlazi naime jasno, da ovi minerali mogu nastati uz hidrotermalne uslove, tj. izravno iz oksida aluminija i silicija uz pritisak vodene pare. Tako na pr. nastaje kaolinit iz  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $H_2O$  kod slabo kisele ili neutralne reakcije. Po *W. Noll*-u (loc. cit.) za sintezu kaolinita nije potrebna visoka temperatura, već je za tu sintezu potreban samo dovoljno visoki pritisak vodene pare; temperatura utječe samo na brzinu sinteze. Sinteza piro-

filita iz oksida naprotiv moguća je samo uz dovoljno visoki pritisak i uz temperaturu od oko  $400^{\circ}$ , a sinteza uslijedi pri slabo kiseloj ili neutralnoj reakciji sistema. Montmorilonit pak nastaje u alkalnoj reakciji i to u prisutnosti iona alkalnih ili zemno-alkalnih metala i to također kod visokog pritiska vodene pare i kod temperatura počevši od  $300^{\circ}$  na više. U principu uslijede i ove hidrotermalne reakcije iz ionskih otopina, jer je silicijev dioksid kod porasta temperature, uz dovoljan pritisak vodene pare, u znatnoj mjeri topiv. U hiperkričkom području prelazi  $SiO_2$  porastom temperature u sve većoj mjeri u „plinsku“ fazu, a kod temperatura iznad  $650^{\circ}$  je taj prelaz gotovo kvantitativan. Kod  $650^{\circ}$ , uz hidrotermalne uslove, raspada se dakle svaki alumosilikat, i to u korund ( $\alpha - Al_2O_3$ ) i u  $SiO_2$ . U vezi pitanja geneze hidratiziranih alumo-silikata u boksitima pod hidrotermalnim uslovima rezultira iz gore rečenog, da će pod tim uslovima u znatnoj mjeri uslijediti fiksiranje kremične kiseline na  $Al_2O_3$  (odnosno  $Al(OH)_3$ ), a to odgovara analitičkim podacima, dobivenim kod boksita iz triasa. Shema II prikazuje gore iznesene prilike nastajanja alumosilikata u boksitima uz hidrotermalne uslove. Ističem, da se naziv „hidrotermalno“ odnosi na fizikalno-kemijsku definiciju reakcionih sistema, i da nije istovjetan s hidrotermalnim procesima geologa.



Shema II: prikaz hidrotermalnih reakcija u sistemu  
 $Al$ -ion ( $Al_2O_3$ ) —  $Si$ -ion ( $SiO_2$ ) —  $H_2O$ .

Ovdje iznesene sheme geneze hidratiziranih alumo-silikata u boksitima Dnare nisu i ne mogu još biti definitivne. No one su izrađene na osnovu mnogobrojnih analiza i mjerenja drugih autora kao i na osnovu vlastitih ispitivanja, te mogu da služe kao radna hipoteza. Tek proširenjem ovih razmatranja na uslove

stabiliteta iona željeza, titana, vanadija, kroma i drugih elemenata postignut će se dublji uvid u problem oko nastajanja alumosilikata u boksitima, a time i u problem o postanku boksita Krša uopće.

Rezultati naših istraživanja, o kojima smo ovdje izvjestili, odnose se također i na tehnološke probleme i to napose vrijedi za primjenu bijelih boksita u keramici. Kemijskim i fizikalno-kemijskim metodama ustanovljeno je, kako smo već napomenuli, da bijeli boksiti sastoje uglavnom iz kaolinita i bemitita. Dodajemo li bijelom boksitu toliko kvarca, da predleži omjer bemitnog  $Al_2O_3$  naprama dodanom  $SiO_2 = 1:2$ , to rezultira ukupni omjer  $Al_2O_3:SiO_2 = 1:2$ , dakle omjer kako ga imamo u kaolinitu. Dodajemo li nadalje ovom, na kaolinitnu formulu nadopunjenom boksitu, glinenac i kvarc u takovim količinama da konačno rezultira omjer kaolinit: glinenac: kvarc = 50:25:25, to nakon pečenja ove mase kod  $1350^\circ$  dobivamo crijep, koji je i po strukturi i po svojstvima identičan tvrdom porculanu. Rentgenografski pak ustanovili smo, da je pečenjem crijepa nastao mulit, i to u istoj mjeri, kao što bi to bio slučaj da smo kod sastavljanja mase upotrebili čisti kaolinit. Ovo stvaranje mulitne faze svakako je od velike važnosti kod upotrebe bijelih boksita kao sirovine za proizvodnju vatrootalnog materijala.

#### I z v o d

Kemijskom i fizikalno-kemijskom analizom ustanovljeno je, da je u boksitima Dinare kremična kiselina vezana u obliku kaolinita, haloazita, pirofilita i montmorilonita, i to ovisno o nalazištu boksita.

Na osnovu podataka o mineralnom sastavu naših boksita, istraživanja o sintezi hidratiziranih alumo-silikata u laboratoriju, kao i na temelju teorije o postanku boksita od *F. Tučana*, izrađene su sheme o nastajanju alumo-silikata u boksitima.

Poznavanje strukture boksita važno je ne samo za teoretska pitanja u vezi problema geneze boksita, već je važno i kod rješavanja problema tehnološke prakse.

Iz Instituta za kemiju silikata Jugosl.  
Akademije znanosti i umjetnosti  
u Zagrebu

Primljeno 18. oktobra 1953 g.

## Über die Genesis der Alumo-Silikate in Bauxiten

von  
M. Karšulin

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung jugoslavischer Bauxite des Dinara-Systems wurde mittels chemischer, thermischer, differential-thermischer, röntgenographischer, sowie auch mittels anderer physikalischer Methoden untersucht.

Es wurde festgestellt, dass in den Bauxiten die gesamte, analytisch als  $SiO_2$  bestimmte Kieselsäure gebunden, in Form von hydratisierten Alumo-Silikaten, vorliegt, u. zw. je nach der



Lagerstätte, entweder als Kaolinit, oder Halloysit, bzw. als Pyrophyllit oder Montmorillonit.

Unter Bezugnahme auf die Resultate der Laboratoriums-Synthesen hydratisierter Alumo-Silikate, insbesondere der Synthesen des Kaolinitis, des Halloysits und der Montmorillonite, auf Grund der Versuchsergebnisse betreffend die Stabilität des Systems  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , sowie auch auf Grund der Terra-Rossa-Theorie der Genesis der Bauxite (*F. Tučan*), wurden Schemata der Bildung von Alumo-Silikaten in Bauxiten aufgestellt. Demnach entstehen die hydratisierten Alumo-Silikate in den Bauxiten des Tertiärs infolge von Ionen-Reaktionen in wässrigen Lösungen von Al- und Si-Ionen, u. zw. bei einer Azidität von  $p_H \sim 4,9$ . Die Alumo-Silikate in den triasischen Bauxiten hingegen wurden hydrothermal (im physiko-chemischen Sinne) gebildet.

Aus dem Institut für Silikatchemie der  
Jugosl. Akademie der Wissenschaften  
in Zagreb

Eingegangen am 18 Oktober 1953.

#### Literatura

- 1) *M. Karšulin, A. Tomić i A. Lahodny*, Rad Jugosl. Akademije **276**, 125 (1949); radnja je predana dne 22. VI. 1948, a zaprimljena na sjednici II. Odjela dne 18. IX. 1948.
- 2) *C. W. Correns*, Chem. d. Erde, **13**, 92 (1940-41); vidi također *W. v. Engelhardt*; *ibid.*, **13**, 35 (1940-41).
- 3) *Ch. Slonim i Z. Herrmann*, Chem. obzor, **8**, 134 (1933).
- 4) *R. Schwarz i A. Brenner*, Ber., **56**, 1433 (1923).
- 5) *W. Noll*, Natwiss., **20**, 366 (1932).
- 6) *C. W. Correns i W. v. Engelhardt*, Natwiss., **26**, 137 (1938); Chem. d. Erde, **12**, 1 (1938).
- 7) *M. Karšulin i Vl. Stubičan*, Kolloid-Ztschr., **124**, 169 (1951).
- 8) *M. Karšulin i A. Bezjak*, predavanje najavljeno na XII. int. kongresu za čistu i primjenjenu kemiju, New York 1951.
- 9) *W. Noll*, N. Jhb. f. Mineralog., Blg. Bd, **70**, A, 65 (1935); Tscherm. Mitt. **45**, 175 (1934); Natwiss., **20**, 366 (1932); **23**, 197 (1935); Fortschr. d. Mineralog., **17**, 65 (1932); **19**, 46 (1935); Chem. d. Erde, **10**, 129 (1936); Ztrbl. Mineralog., 1934, A, 80.
- 10) *F. Tučan*, N. Jhb. Mineralog., Geol., etc. Blg. Bd. **34**, 401 (1912); Zentralbl. Mineralog., Geol., etc. **21**, 668 (1913).
- 11) *F. Tučan*, Rad Jugosl. Akademije, **249**, 46 (1934).
- 12) *F. Tučan*, Rad Jugosl. Akademije, **246**, 37 (1933).



# MAGNOHROM

INDUSTRIE HOCHFEUERFESTE MATERIALIEN

*Rankovicevo*

DRABANTWORT MAGNOHROM - RANKOVICEVO - TELEFON Nr. 80

**WIR BIETEN IHNEN AUS UNSERER PRODUKTION BESTE SINTERMAGNESITE AN:**

STAHLWERKSINTER } eisenarm/eisenreich  
STEIN SINTER }

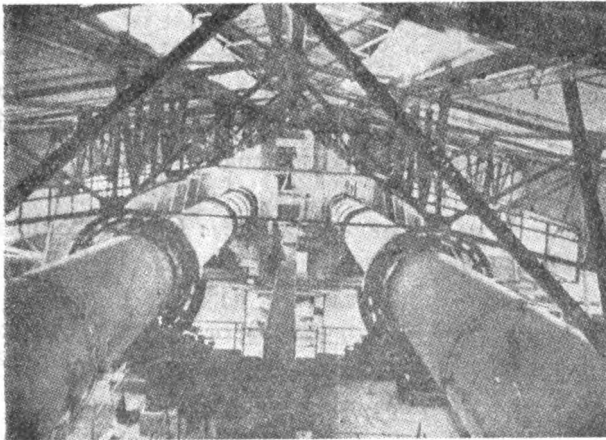
**MEHLE und MÖRTELE** in gleicher Beschaffenheit und in allen Körngrößen nach Vereinbarung.

EINE MEHRZAHL DER STAHL- und METALLURGISCHEN INDUSTRIEN HABEN MIT ERFOLG UNSERE SINTERMAGNESITE ANGEWANDT.

DIE QUALITÄT unserer Sintermagnesitsorte hat sich überall bestens bewährt:  
EISENARM AUSSERDEM LIEFERN WIR MAGNESITSTEINE, CHROMMAGNESIT- UND CHROMSTEINE

*Wir stehen Ihnen zur Verfügung in allen ausführlichen Auskünften.*

**VERLANGEN SIE BITTE UNSERE ANGEBOTE UND EINE PROBELIEFERUNG**



Moderne Dreh-  
ofenanlage, Jahres-  
kapazität 7 0.000  
Tonnen

EXPORT IN ALLE LÄNDER

У ИЗДАЊУ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

*може се добити*

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

ЈУБИЛАРНИ БРОЈ

1897 — 1947

који садржи двадесет научних радова, од којих су седам радова страних научних сарадника: *Achmatowicz, O.; Javillier, M.; Ivanoff, D. et Ivanoff, Tch.; Kollhoff, I. M.; Aubel, E. et Asselineau, J.; Ružička, L. Champetier, G.*

---

Цена једном примерку, на белој хартији, 400 динара.  
Цена једном примерку, на обичној хартији, 250 динара.  
Само за чланове Српског хемиског друштва цена је 250,  
односно 150 динара.

Поручбине вршити непосредно на адресу: Српско хемиско друштво, Булевар Револуције 73; тел. 44-133

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, Београд, код Народне банке ФНРЈ, број 102—Т—116.

*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.*

**S O M M A I R E Vol. 18  
No. 6—7**

	Page
<i>Pavle Bugarinović</i> : Refractory Industry in Serbia and its Perspectives regarding the Serbian Raw Materials . . . . .	381
<i>M. Karšulin</i> and <i>A. Lahodny</i> : Determination of Hydrargillite Content in Bauxites . . . . .	341
• <i>Ž. Vasiljević</i> : The Clays of Arandjelovac Basin (Serbia) . . . . .	349
<i>Dušan Stangačilović</i> : The Clays of Serbia . . . . .	365
<i>Milutin A. Jovanović</i> : Differential Thermal Analysis of the Arandjelovac Clays . . . . .	379
<i>Nada Urlić-Pejčić</i> : Investigation of the Behaviour of Refractory Materials on Burning and Cooling . . . . .	389
<i>Alexandre Lecco</i> and <i>Alexandre Grizo</i> : Clay Deposits of Lazina near Arandjelovac (Serbia) . . . . .	395
<i>A. Grizo</i> , <i>M. Jovanović</i> and <i>Marija Tecilazić-Stevanović</i> : The Influence of the Electrolyte on the Viscosity and Plasticity of Arandjelovac Clays . . . . .	408
<i>S. Končar-Djurđević</i> , <i>N. S. Belić</i> , <i>N. K. Nikoliš</i> and <i>M. D. Stevanović</i> : Drying of Clays from Arandjelovac, I, II, III . . . . .	415
<i>Branislava Vasiljević-Bošković</i> : Bleaching Power of Some Serbian Clays . . . . .	447
<i>K. Brun</i> , <i>M. Kacjan</i> and <i>Marija Križnar</i> : Arandjelovac Clay as a Material for the Production of Electro-porcelain . . . . .	451
<i>N. Tufegdžić</i> : Serbian Clays and Bentonites for Pharmaceutical Use	455
<i>M. Karšulin</i> : Über die Genesis der Alumo-Silikate in Bauxiten . .	461

**Comité de Redaction:**

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. Ing. *A. Horovic*,  
 Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ. бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

**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, 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.

R6544

Књига 18

1953

Свеска 8

**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

1953

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

## С А Д Р Ж А Ј

	Страна
<i>Н. А. Пушкин</i> : Бинарни системи састављени из халогенида силицијума, титана, калаја, арсена, антимона и бизмута са разним органичким једињењима . . . . .	469
<i>Борђе Стефановић и Мирјана Хранисављевић</i> : О реакционим способностима <i>N, N</i> -бисуретана . . . . .	481
<i>Ђурило Јелачић</i> : Селективна дестилација као метода за добијање кадмијума из цинковог праха . . . . .	491
<i>Ђурило Јелачић</i> : Могућности добијања индијума из производа цинкарне у Цељу . . . . .	507

### 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 инж. **А. Хоровиц**, дипл. фарм. **Б. Рашајски**

## **Винарни системи састављени из халогенида силицијума, титана, калаја, арсена, антимона и бизмута са разним органским једињењима**

од

Н. А. Пушина

Способност за стварање молекулских једињења са једном истом органском супстанцом код халогенида различитих елемената, па чак и најближих хомолога, различито је изражена. Тако, на пример, док титантетрахлорид даје карактеристична адициона једињења са органским нитро-једињењима, нитри-лима, кетонима и фенолима, дотле његови најближи хомолози, силицијумтетрахлорид и калајтетрахлорид, немају ту способност<sup>1)</sup>. Зато нас је интересовало питање како се понашају халогениди разних елемената према претставницима разних група органских једињења.

У овом раду наведени су резултати испитивања 16 винарних система састављених из халогенида силицијума, титана, калаја, арсена, антимова и бизмута, с једне стране, и угљоводоника (нафталина, фенантрена, стилбена), нитроједињења (нитробензола, нитротолуола, нитроанизола) и амина (анилина, ксилидина, азобензола), с друге стране. Овај је рад израђен у заједници са разним сарадницима, чија су имена наведена код појединих система.

Сви поменути системи проучени су методом термиске анализе. У свим случајевима, где је то било могуће, регистроване су потпуне криве хлађења појединих смеша. Ниске температуре мерене су помоћу термоелемената. Одређиване су не само температуре издвајања првих кристала, већ и температуре топљења кристализованих смеша. Пошто су горе поменути халогениди врло осетљиви према дејству влаге, апаратура је била тако подешена, да су смеше за време испитивања биле потпуно изоловане од додира са спољним ваздухом.

У таблицама означавају:

$t_1$  — температуру издвајања првих кристала из растопљене смеше;

$\delta$  — температуру потпуног топљења кристализоване смеше;

$t_2$  — температуру потпуног очвршћавања смеше;

$z$  — трајање еутектичке кристализације изражено у минутима за 1 грам смеше.

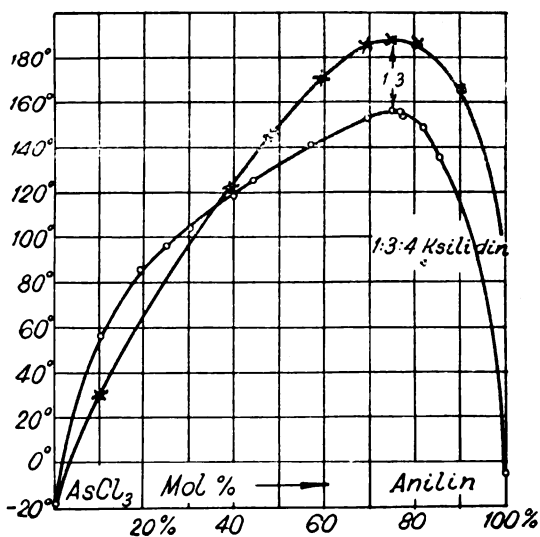


- 1) Арсентрихлорид + анилин
- 2) Арсентрихлорид + 1, 3, 4-ксилидин (у сарадњи са *Ј.Велицки*)

*Пушин* и *Хрушановић*<sup>2)</sup> су показали да се при растварању дифениламина и арсентрихлорид у првом стадијуму ствара еквимолекулско једињење ових супстанци, које при даљем загревању издваја хлороводоник и прелази у познато једињење 10-хлор-9,10-дихидрофенарсацин или тзв. „адамсит“. Сличну појаву запажамо при мешању арсентрихлорида с анилином и ксилидином. Реакција је праћена излучивањем знатне количине топлоте и стварањем тешко топљивих једињења. При поновном загревању смеше се обоје љубичасто, постају непрозирне и разлажу се, при чему се издваја хлороводоник и настају нова једињења.

Растопљене смеше арсентрихлорида и амина јако се прехлађују, тако да се кристализација врши споро и поред пелцовања готовим кристалима одговарајућег једињења. Смеше, које су богате арсентрихлоридом, нарочито тешко кристалишу.

Резултати испитивања ова два система налазе се у таблицама 1 и 2, а графички су претстављени на слици 1.



Сл. 1

Таблица 1

Арсентрихлорид + анилин  
( $AsCl_3 + C_6H_5NH_2$ )

Мол % анилина	0	10	19,25	30	40	44	57	69,5	75	76,8	77,5	82	85,5	100	
$t_1$	-19	+56	85	96	104	118	125	140	151,5	156	155	154,5	143	135	-6

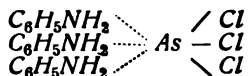
Таблица 2

Арсентрихлорид + 1, 3, 4-ксилидин  
 $[AsCl_3 + 1, 3, 4 - C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)]$

Мол % ксилидина	0	19	(вискозне	39	48	59	69	75	80	90	
$t_1$		-19	+29	смеше)	122	145	70	85	187	185	165

Дијаграми топљења оба система слични су међусобом у том погледу, што имају јасно изражен максимум при концентрацији од 75 мол % одговарајућег амина. Из тога следује, да тешко топљива молекуларна једињења, која гради арсентрихлорид с анилином и 1, 3, 4-ксилидином, имају састав  $AsCl_3 \cdot 3 C_6H_5NH_2$  и  $AsCl_3 \cdot 3 (CH_3)_2C_6H_3NH_2$  и припадају типу 1:3, при чему се једињење с анилином топи на  $156^\circ$ , а једињење с ксилидином на  $187^\circ$ . У погледу њиховог састава ова једињења су аналогна једињењима, која арсентрихлорид ствара са орто-, мета- и пара-толуидином.

Из састава добијених једињења види се, да арсен учествује у њима са координационим бројем 6. Према томе, структура једињења арсентрихлорида, например, с анилином може се претставити овом формулом:



- 3) Силицијумтетрахлорид + азобензол (у сарадњи са *Н. Вавићевом*)
- 4) Калајтетрахлорид + азобензол (у сарадњи са *Л. Михајловићевом*)
- 5) Арсентрибромид + азобензол (у сарадњи са *Л. Марићем*)
- 6) Бивмут-трибромид + нитробензол (у сарадњи са *И. Пархоменковом*)

Резултати испитивања набројених система налазе се у таблицама 3, 4, 5 и 6, а на слици 2 претстављени су графички.

Таблица 3

Силицијумтетрахлорид + азобензол  
 $(SiCl_4 + C_6H_5N = NC_6H_5)$

мол % азобензола	0	9,5	19,5	29,5	39	47,5	60	69,5	80	87	95	100	
$t_1$		-68,7*	+21	37	43	46,5	50	55	59	62,5	64,5	66,5	68

Таблица 4

Калајтетрахлорид + азобензол  
 $(SnCl_4 + C_6H_5N = NC_6H_5)$

мол % азобензола	0	9,5	20	39,5	49	58,5	65,5	74	88	94,5	100	
$t_1$		-33	+10	23,5	40	46	52	54,5	58	63,5	66	68
$t_2$		-	-33	-	-	-	35	-	-	-	-	-

\* Тачку топљења  $SiCl_4$  ми нисмо одређивали, већ смо се послужили вредношћу  $-68,7^\circ$  коју даје *Roth*.

Таблица 5

Арсенрибромид + азобензол  
( $AsBr_3 + C_6H_5N=NC_6H_5$ )

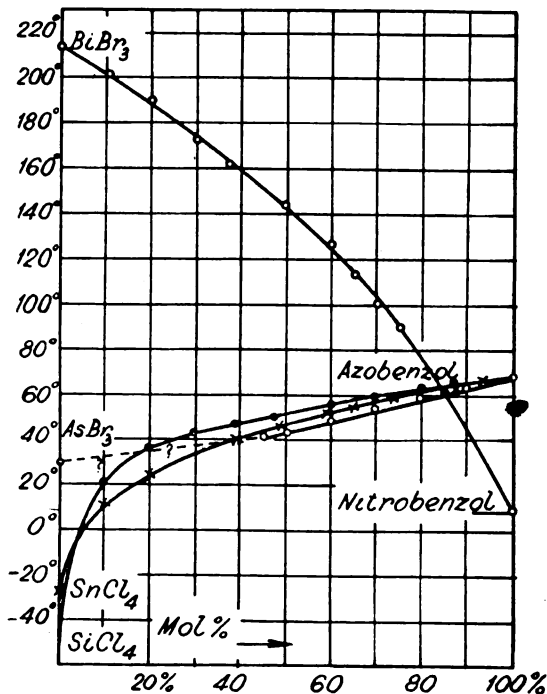
мол % азобензола	0	45	50	60	70	80	90	100
$t_1$	30	42	43	48	53,5	58	63	68

Таблица 6

Бизмут-трибромид + нитробензол  
( $BiBr_3 + C_6H_5NO_2$ )

мол % нитробензола	0	10,5	20	30	37,5	49,5	61	65	70	75	85	100
$t_1$	214	201	190	172	162	144	127	113	100	90	61	9
$t_2$	143	133	125	116	98	—	—	—	—	—	—	—
$t_3$	—	—	—	—	-5	-4	—	—	-2	+3	5	—

Дијаграми топљења система  $SiCl_4$  и  $SnCl_4$  са азобензолом и  $BiBr_3$  са нитробензолом састоје се из једне криве, која спаја тачке топљења чистих компонената. Из дијаграма се види да ни  $SiCl_4$  ни  $SnCl_4$  не граде једињења са азобензолом, највероватније због тога, што су базне особине код азобензола изражене веома слабо. Да је то тако, може се закључити, између осталог, и из чињенице да азобензол не



Сл. 2

даје једињење ни са фенолима, ни са киселинама чак толико јаким као што је трихлорсирћетна киселина<sup>8)</sup>. Утолико је чудноватије да  $TiCl_4$ , који се налази, према периодном си-

стему елемената, између  $SiCl_4$  и  $SnCl_4$ , према испитивањима *Dermer*-а и *Fernelius*-а<sup>4)</sup> издваја из раствора азобензола у угљениктетрахлориду жут талог састава  $3TiCl_4 \cdot 2C_6H_5N = NC_6H_5$  (тип 3:2). Тај тип се врло ретко јавља међу органским молекулским једињењима. Ако овај талог заиста претставља одређено једињење, то његово стварање треба тумачити карактеристичном способношћу титантетрахлорида за стварање молекулских једињења<sup>5)</sup>.

На кривој хлађења чистог бизмуттрибромида запажена су два застоја пада температуре: један на  $218^\circ$ , а други на  $151^\circ$ . Први застој је температура кристализације бизмуттрибромида; он је близу температурама топљења чистог бизмуттрибромида, које се наводе у литератури и то:  $215^\circ$ <sup>6)</sup>,  $220,4^\circ$ <sup>7)</sup>,  $217,5^\circ$ — $218,5^\circ$ <sup>8)</sup>. Други застој, очигледно, претставља температуру претварања једне кристалне модификације ( $\beta$ ) бизмуттрибромида у другу кристалну модификацију ( $\alpha$ ), која је стабилна на температурама нижим од  $151^\circ$ , према томе и на обичној, собној, температури. Такво претварање код *BiBr\_3* запазили су у своје време *Marino* и *Becarelli*<sup>9)</sup>, који за њега дају температуру од  $153^\circ$ . Услед тога, при хлађењу смеше бизмуттрибромида са нитробензолом на кривим хлађења запажена је не само кристализација  $\beta$ -модификације из растопљене смеше, већ и претварање  $\beta$ -модификације у  $\alpha$ -модификацију, и то код смеша различитог састава. Температура претварања једне модификације у другу означена је у табlici 6 са  $t_3$ . Као што се види из дијаграма (сл. 2) бизмуттрибромид са нитробензолом не даје молекулско једињење.

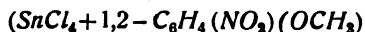
Дијаграм топљења система арсентрибромида с азобензолом, по свој прилици, разликује се од претходно размотрена три дијаграма. Он је испитан само делимично, и то у границама 45—100 мол % азобензола. У интервалу 50—100 мол % азобензола температуре издвајања првих кристала из растопљених смеша запажају се лако и тачно. Међутим, у интервалу 0—45 мол % азобензола, изгледа, наступа разлагање смеша или још нека реакција, која смета одређивању тачке топљења. Због тога су у табlici 5 и на дијаграму 2 наведени само делимични резултати испитивања овог система.

7) Калајтетрахлорид + о-нитроанизол (у сарадњи са *J. Убовићевом*)

Резултати испитивања овог система налазе се у табlici 7, а графички су претстављени на сл. 3.

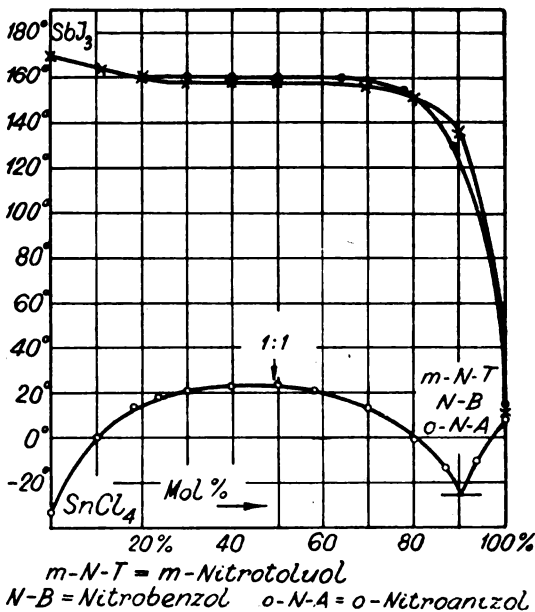
Таблица 7

Калајтетрахлорид + о-нитроанизол



мол % о-нитроанизола	0	10	18	23,5	30	40	50	58	70	80	87	94	100
$t_1$	—33	0	14	17,5	20,5	23	23,5	21,5	14	-0,5	-13,2	-10	+8
$t_2$	—	—	—	34	—	—	—	—	—	-25	-28	—	—

Дијаграм топљења система  $\text{SnCl}_4 + o$ -нитроанизол састоји се из две гране. Једна грана иде од тачке топљења чистог калајтетрахлорида до еутектичке тачке, која одговара концентрацији од 89 мол %  $o$ -нитроанизола и температури од  $-25^\circ$ . Друга грана иде од ове еутектичке тачке до тачке топљења чистог  $o$ -нитроанизола. На првој грани запажа се добро



Сл. 3

изражен максимум при концентрацији од 50 мол % сваке компоненте. Постојање максимума на дијаграму топљења доказује да компоненте стварају еквимолекулско једињење, које се топи на  $23,5^\circ$ . Према томе састав овог једињења одговара формули  $\text{SnCl}_4 \cdot o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)$  (тип 1:1) и потпуно је аналоган саставу једињења, која аналог калајтетрахлорида, титантетрахлорид, ствара са нитробензолом, нитротолуолом и другим нитроједињењима<sup>10)</sup>.

- 8) Антимонтријодид +  $o$ -нитробензол (у сарадњи са У. Вороионовом)
- 9) Антимонтријодид +  $m$ -нитротолуол (у сарадњи са Ј. Убовићевом)

Резултати испитивања ових система дати су у таблицама 8 и 9, док су графички претстављени на сл. 3.

Таблица 8

Антимонтријодид + нитробензол  
( $\text{SbJ}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ )

мол % нитробензола	0	11	20	30	40	50	70	80	90	100
$t_1$	170	165	161	158	158	158	156	151	137	9
$t_2$	—	—	—	5	5	5	8,5	8,7	8,5	—

Таблица 9

Антимонтријодид + *m*-нитротолуол  
[ $SbJ_3 + 1,3 - C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ ]

мол % <i>m</i> -нитротолуола	0	10,5	20	30	40	50	60	64	78	89	100
$t_1$	170	165	162	161	160,5	160	—	160	154	130	15
$t_2$	—	—	—	—	7	10	15	11	12	10	—

Дијаграми топљења оба система међусобно су врло слични и сваки се састоји из једне криве, на којој се могу разликовати три дела. Први се део благо спушта од тачке топљења чистог антимонтријодида приближно до 25 мол % друге компоненте. Други део код оба система има готово хоризонталан правац, тј. паралелан је оси концентрације. Овај се део пружа код оба система приближно до 75 мол % друге компоненте. Међутим, потребно је напоменути, да се ни у првом ни у другом систему у интервалу 25—75 мол % одговарајућег нитроједињења, упркос спољњем облику криве топљења, не запажа стварање два слоја, који се не мешају. Код трећег дела (75—100 мол % сваког нитроједињења) крива се стрмо спушта ка тачки топљења чистог нитроједињења.

На основу таквог карактера дијаграма топљења закључујемо да у овим системима компоненте не стварају одређена једињења, као ни чврсте растворе.

- 10) Силицијумтетрахлорид + нафталин (у сарадњм са *H. Вавићевом*)
- 11) Титантетрахлорид + нафталин (у сарадњи са *Љ. Николићевом*)
- 12) Антимонтријодид + нафталин (у сарадњи са *Ј. Велицки*)
- 13) Арсентрихлорид + стилбен (у сарадњи са *Ј. Велицки*)

У таблицама 10, 11, 12 и 13 дати су резултати испитивања ова четири система, а на сл. 4 они су претстављени графички.

Таблица 10

Силицијумтетрахлорид + нафталин  
( $SiCl_4 + C_{10}H_8$ )

мол % нафталина	0	10	19,5	30	40	50	60	70	81	85	100
$t_1$	—68,7*	+23	40	50	57	63	66,5	69,5	73	74	80

Таблица 11

Титантетрахлорид + нафталин  
( $TiCl_4 + C_{10}H_8$ )

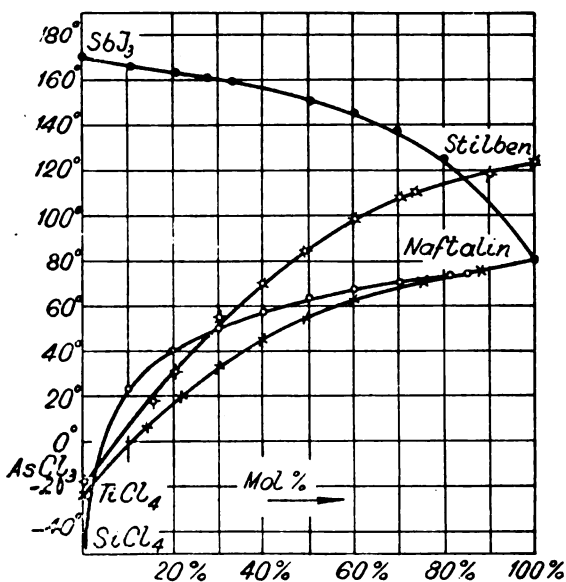
мол % нафталина	0	14	21,5	30,5	40	50	60	75	88	100
$t_1$	—23	+7	20	34	46	55	63	71	76	80
$t_2$	—	—	—26	—	—	—	—26	—	—	—

\* *Koth*-ова вредност.

Таблица 12

Антимонтријодид + нафталин

		$(SbJ_3 + C_{10}H_8)$										
мол % нафталина		0	10,5	20,5	27,5	33	50,5	60	69,5	80	90	100
$t_1$		170	166	163,5	161	159	150,5	145,5	137	125	—	80
$t_2$		—	—	—	—	77	71	72	73	74	76	—



Сл. 4

Таблица 13

Арсентрихлорид + стилбен  
 $(AsCl_3 + C_8H_5CH=CHC_6H_5)$ 

мол % стилбена	0	15	20	30	39,5	49	60	70	73,5	90	100	
$t_1$	—	19	18	31	55	70	84	98	108	110	119	124
$t_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Дијаграми топљења система  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $SbJ_3$  са нафталином и  $AsCl_3$  са стилбеном састоје се из једне криве, која спаја тачке топљења чистих компонената. Из дијаграма се види, да компоненте не граде одређена једињења и да је растворљивост нафталина у  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$  и  $SbJ_3$  као и стилбена у  $AsCl_3$ , ако уопшта постоји, ванредно незнатна.

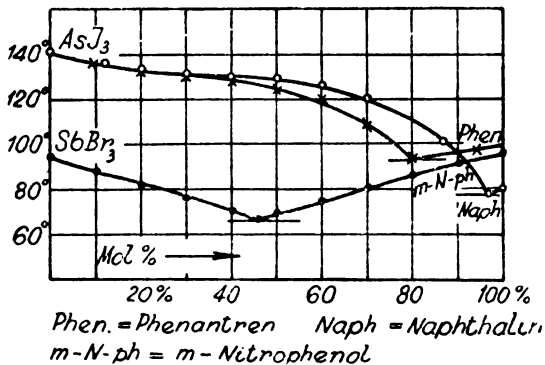
Чињеница да нафталин не гради једињења ни са  $TiCl_4$  ни са  $SiCl_4$ , као ни са  $SnBr_4$ <sup>11)</sup> и да бензол са  $TiCl_4$  такође даје само еутектичке смеше<sup>12)</sup> чини вероватном претпоставку, да хлориди елемената IV групе периодног система, за разлику од хлорида и бромида алуминијума и антимона, уопште не стварају једињења с угловодоницима.

За разлику од  $AsBr_3$ ,  $SbCl_3$  и  $SbBr_3$  који граде са нафталином одређена молекулска једињења састава ( $AsBr_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_{10}H_8$ <sup>13</sup>), ( $SbCl_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_{10}H_8$  и ( $SbBr_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_{10}H_8$ <sup>14</sup>) (тип 2:1),  $SbJ_3$ , као што се то види из дијаграма на слици 4, не гради једињење са нафталином. За упоређење интересно је нагласити, ја  $SbJ_3$  са дифенилом ствара једињење уобичајеног састава, тј. чија је формула ( $SbJ_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_6H_5 - C_6H_5$ <sup>15</sup>) (тип 2:1).

Што се тиче стилбена, као што видимо на сл. 4, он не гради једињење са  $AsCl_3$ . Међутим, како је показао *Vanstone*<sup>16</sup>), стилбен гради и са  $SbCl_3$  и са  $SbBr_3$  једињења горе поменутог састава, тј. ( $SbCl_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_{14}H_{12}$  и ( $SbBr_3$ )<sub>2</sub> ·  $C_{14}H_{12}$  (тип 2:1).

- 14) Арсен тријодид + нафталин (у сарадњи са *Т. Ворониновом*)
- 15) Арсен тријодид + фенантрен (у сарадњи са *Ј. Убовићевом*)
- 16) Антимон тријодид + *m*-нитрофенол (у сарадњи са *И. Пархоменковом*)

Резултати испитивања ових система налазе се у таблицама 14, 15 и 16, а на слици 5 претстављени су графички.



Сл. 5

Таблица 14

Арсен тријодид + нафталин  
( $AsJ_3 + C_{10}H_8$ )

мол % нафталина	0	2	20	30	40	50	60	70	86,5	97	100
$t_1$	141	135,5	133	131	130	129	126	120	101	78	80
$t_2$	—	73,5	73,5	74,5	75	75,5	76	76	76	78	—

Таблица 15

Арсен тријодид + фенантрен  
( $AsJ_3 + phenanthrene$ )

мол % фенантрена	0	10	20	30	40	50	60	70	80	94,5	100
$t_1$	141	135	132	130	128	124,5	119	108	94	95	100
$t_2$	—	87	88	90	91	92	93,5	93,5	94	93,5	—
$z$	—	0,2	0,4	0,6	—	—	1,9	2,9	4,2	0,9	—



Таблица 16

Антимонтрибромид + *m*-нитрофенол  
[ $SbBr_3 + m-C_6H_4(OH)(NO_2)$ ]

мол % нитрофенола	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t_1$	94	88	82	76,5	70,5	69	74,5	80	86	91	96
$t_2$	—	59	63	63	64	67	66	65	62	58	—

Као што показују дијаграми топљења ова три система сваки од њих се састоји из две гране, које се међусобно секу у еутектичкој тачки. Еутектичким тачкама одговарају следеће координате:

у систему  $AsJ_3$  + нафталин : 97 мол % нафталина и 78°  
у систему  $AsJ_3$  + фенантрен : 80 мол % фенантрена и 94°  
у систему  $SbBr_3$  + *m*-нитрофенол : 46 мол % *m*-нитрофенола и 67°.

Ни код ових система не запажа се стварање ни одређених једињења ни чврстих раствора. У кристалном стању сва три система претстављају само еутектичке смеше.

Ако упоредимо понашање арсентријодида према нафталину и фенантрени са понашањем његовог најближег аналога, арсентрибромида, видећемо да арсентрибромид са фенантrenom такође не даје одређено једињење<sup>17)</sup>. Међутим са нафталином  $AsBr_3$ , као и  $SbI_3$  и  $SbCl_3$  стварају одређена молекулска једињења раније поменутог састава (типа 2:1).

### И в о д

Методом термиске анализе испитани су дијаграми топљења 16 бинарних система састављених из  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AsJ_3$  и  $SbJ_3$  са нафталином,  $AsJ_3$  са фенантrenom,  $AsCl_3$  с анилином, 1, 3, 4-ксилидином и стилбеном,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$  и  $AsBr_3$  с азобензолом,  $BiBr_3$  са нитробензолом,  $SbJ_3$  са нитробензолом, *m*-нитротолулом и *m*-нитрофенолом и  $SnCl_4$  са *o*-нитроанизолом.

Овим испитивањима је доказано, да

1)  $AsCl_3$  с анилином и 1, 3, 4-ксилидином даје тешко топљива једињења састава  $AsCl_3 \cdot 3 C_6H_5NH_2$  са тачком топљења 156° и  $AsCl_3 \cdot 3 (CH_3)_2C_6H_3NH_2$  са тачком топљења 187° (тип 1:3).

2)  $SnCl_4$  са *o*-нитроанизолом ствара једињење еквимолекулског састава  $SnCl_4 \cdot o-C_6H_4(NO_2)(OCH_3)$  (тип 1:1) са тачком топљења 23,5°;

3) Сви остали горе наведени системи претстављају у кристалном стању механичке смеше;

4) За  $BiBr_3$  доказано је постојање друге кристалне модификације ( $\beta$ ) са температуром прелаза 151°.

Завод за физичку хемију и електрохемију  
Техничког факултета Универзитета  
у Београду.

Примљено, децембра 1948

## SUMMARY

Binary Systems Containing Different Organic Substances  
with Halogen Compounds of *Si*, *Ti*, *Sn*, *Sb* and *Bi*

by

N. A. Pushin

Sixteen binary systems:  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AsJ_3$  and  $SbJ_3$  with naphthalene,  $AsJ_3$  with phenanthrene,  $AsCl_3$  with aniline, 1, 3, 4-xylidine and stilbene,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$  and  $AsBr_3$  with azobenzene,  $BiBr_3$  with nitrobenzene,  $SbJ_3$  with nitrobenzene, *m*-nitrotoluene and *m*-nitrophenol and  $SnCl_4$  with *o*-nitroanisole were investigated by the method of thermal analysis.

It has been shown, that:

1)  $AsCl_3$  forms with aniline and 1, 3, 4-xylidine the compounds of high melting point, compositions of which are  $AsCl_3 \cdot 3C_6H_5NH_2$  (m. p.  $156^\circ$ ) and  $AsCl_3 \cdot 3(CH_3)_2C_6H_8NH_2$  (m. p.  $187^\circ$ ), belong to type 1:3.

2)  $SnCl_4$  forms with *o*-nitroanisole the equimolecular compound  $SnCl_4 \cdot o-C_6H_4(NO_2)(OCH_3)$  (m.p.  $23,5^\circ$ ) belong to type 1:1.

3) All the other investigated systems form in the crystalline state only mechanical mixtures.

4) The crystall modification of  $BiBr_3$  ( $\beta$ ) has the transition point at  $151^\circ$ .

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

Received, December, 1948

## Литература

- 1) *N. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin, u. T. Voroponova*, Lieb. Ann. **551**, 259.
- 2) *N. Puschin u. K. Hrustanović*, Ber. **71**, 798 (1938).
- 3) *R. Kremann, K. Zechner u. G. Weber*, Monatsh. Chem. **45**, 305 (1924); *R. Kremann u. K. Zechner*, Monatsh. Chem. **46**, 171 (1925).
- 4) *O. C. Dermer u. W. C. Fernelius*, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 83 (1834).
- 5) *N. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin u. T. Voroponova*, loc. cit.
- 6) *R. Lorenz u. W. Herz*, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **145**, 89 (1925).
- 7) *J. Kendall, E. D. Krittenden u. H. K. Miller*, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 975 (1923).
- 8) *Eggink*, Ztschr. physikal. Chem. **64**, 499 (1908).
- 9) *S. Marino u. R. Becarrelli*, Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. (5) **25**, I, 171 (1916); Chem. Zbl. III, 53 (1916).
- 10) *N. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin u. T. Voroponova*, loc. cit.
- 11) *H. A. Пушкин*, Гласн. хем. друш. Београд **17**, 145—151 (1952).
- 12) *Г. Шадников и Л. Кашианов*, Журн. Русс. физ.-хим. Общ. **60**, 117 (1928).
- 13) *Н. Пушкин и И. Кригер*, Журн. Русс. физ.-хим. Общ. **46**, 559 (1914).
- 14) *Б. Н. Менишуккин*, Изв. Петрогр. Политехн. Инст. **15**, 55, 95, 793 (1911).
- 15) *E. Vanstone*, Journ. Chem. Soc. London, **105**, 1491 (1914).
- 16) *Н. Пушкин и J. Желисавич*, Гласн. хем. друш. **7**, 73 (1936).

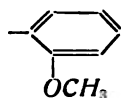
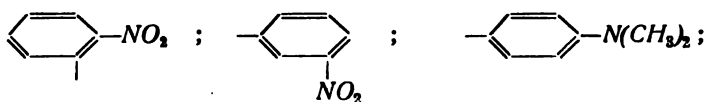
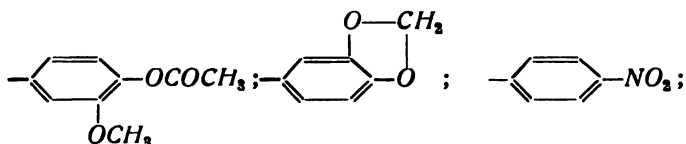
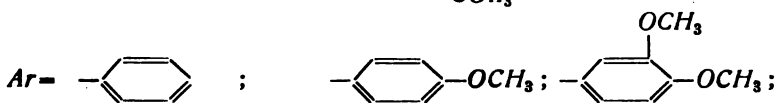
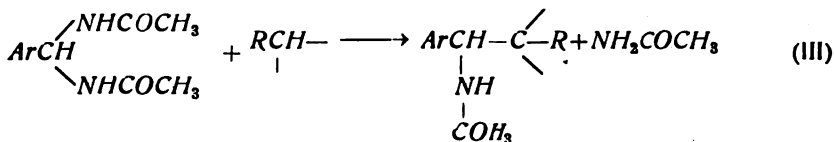
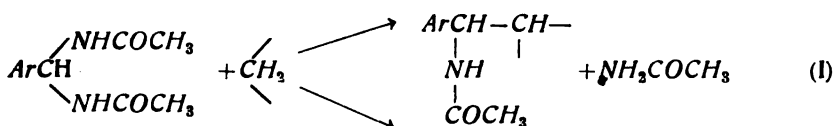


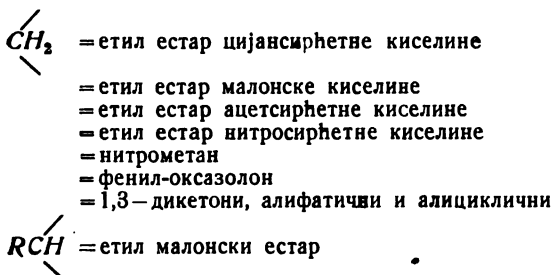
## О реакционим способностима *N,N*-бисуретана

од

Ђорѓа Стефановића и Мирјане Хранисављевић

У раније објављеним радовима једнога од нас (Б. С) и његових сарадника (1—6) и на основу још непубликованих резултата о реакционим способностима бисамида, утврдили смо да симетрични арилиден *N,N*-бисамиди реагују релативно лако и у добрим приносима с једињењима која садрже активну метиленску или активну метинску групу, према схеми:





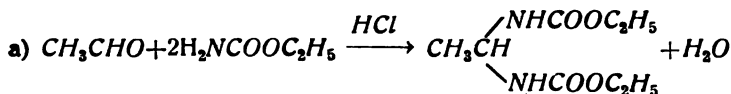
Да ли се реакција врши у смислу I или II зависи: 1) од једињења с активном метиленском групом; 2) од супституе-ната и њиховог положаја у арилиден остатку бисамида; 3) од експерименталних услова (температуре и растварача у коме се реакција врши).

Наши покушаји да ову реакцију уопшгимо тј. да је применимо и на алкилиден *N,N*-бисамиде засада нису дали позитивне резултате.

У вези горе наведених радова приступили смо проучавању реакционих способности *N,N*-бисуретана. Претпоставили смо да ће арилиден *N,N*-бисуретани слично реаговати као и арилиден *N,N*-бисамиди с једињењима која садрже ак тив ну метиленску групу, али да ће алкилиден *N,N*-бисуретани бити реактивнији од алкилиден *N,N*-бисамида и да ће као реактивнији ступати у реакцију с метиленским једињењима за разлику од алкилиден *N,N*-бисамида.

Да је ова претпоставка тачна могло би се закључити из огледа које су извршили *G. Bianchi* и *R. Schiff* (7). Ови аутори кондензовали су ацеталдехид с уретаном и ацетил-ацетоном и добили етилиден-уретан-ацетилацетон. Исто тако кондензовали су цимталдехид с уретаном и ацетилацетоном па и са ацетсирћетним естром и добили у првом случају цимтилиден-уретан-ацетилацетон, а у другом карбетокси-амино-цимтилиден-ацетсирћетни естар.

Исти аутори (7) добили су из бензалдехида, уретана и ацетсирћетног естра додатком неколико капи конц. хлороводоничне киселине, на хладноћи  $\alpha$ -( $\alpha$ -карбетокси-амино-бензил)-ацетсирћетни естар тј. идентичан производ који смо и ми добили, као што ће се доцније видети, директним загревањем бензилиден-бисуретана и ацетсирћетног естра. Ови аутори сматрају да је ова реакција општег типа, јер им је пошло за руком да кондензују на овај начин бензалдехид, цимталдехид, анизалдехид, салицилалдехид и ацеталдехид с ацетсирћетним естром, бензоилсирћетним естром и ацетилацетоном. *Bianchi* (8) објашњава механизам ове реакције при кондензацији ацеталдехида, уретана и ацетилацетона у присуству хлороводоничне киселине, на следећи начин:



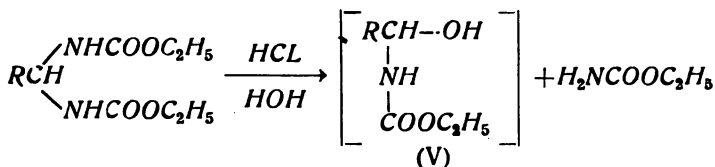


тј. према аутору у овим кондензацијама прво се гради бисуретан који је он изоловао и идентификовао. У свим огледима, по додатку хлороводоничне киселине смеси алдехида, уретана и карбонилног једињења, маса очвршћава после неколико минута услед грађења бисуретана, а затим постепено прелази у раствор у току неколико дана, да би после извесног времена поново очврсла у ново једињење тј. кондензациони производ типа (IV).

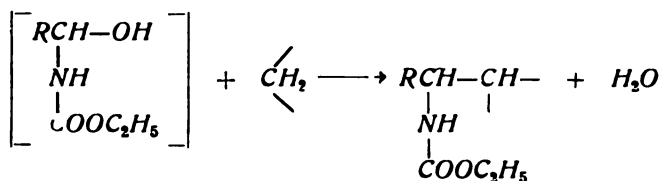
Како су поменути аутори извршили огледе само са ацетсирџетним естром, бензоилсирџетним естром и ацетилацетоном, ми смо покушали да по њиховој методи кондензујемо бензилиден-бисуретан с малонским естром, цијансирџетним естром и нитрометаном. У сва три случаја добили смо негативне резултате. Наиме, при додавању конц. хлороводоничне киселине, било смеси једног мола алдехида, два мола уретана и једног мола одговарајућег естра или нитрометана, било смеси еквимолекулурних количина<sup>1</sup> горњих компонената, реакција је увек текла у смислу грађења само бисуретана, али даља кондензација са присутним естром није наступила.

Настављајући проучавање механизма *Bianchi-Schiff*-ове реакције, покушали смо прво да добијемо кондензационе производе на два начина: директно из бисуретана, раствореног у мало алкохола и одговарајућег естра или само из бисуретана и одговарајућег естра додатком хлороводоничне киселине у количини коју аутори наводе. Огледи су показали да ни овде не долази до кондензације поменутих компонената.

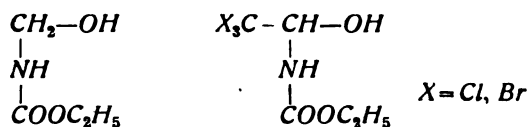
На основу ових огледа можемо рећи да ове реакције, под условима које је дао *Bianchi*, нису општег карактера, као да и механизам саме реакције није тако прост као што га је *Bianchi* објаснио (8). Изгледа да није једини интермедијарни производ бисуретан, већ да у тренутку када он почиње да се раствара, присутна хлороводонична киселина утиче на грађење новог производа тј. естра арил-метил-окси-карбаминаске киселине (V) који затим реагује са присутним дикарбонилним једињењем:



<sup>1</sup>) Према једном упуству за добивање етилиден-уретан-ацетилацетона (8) узима се на мол алдехида 1 мол уретана и 1 мол карбонилног једињења.



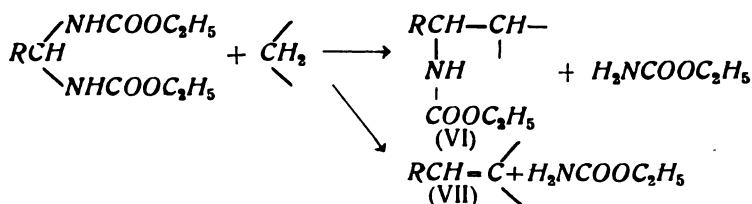
Наравно, ово остаје само претпоставка, јер нам засада није било могуће да једињења општега типа (V) која у овој реакцији постају, а из компонената које смо ми употребили (кисела средина), изолујемо, нити другим путем да наградимо. Истина, једињења типа (V) позната су већ од раније у литератури, али она чине посебне случајеве. Тако су описани метилолуретан, хлорал-уретан и бромал-уретан (9):

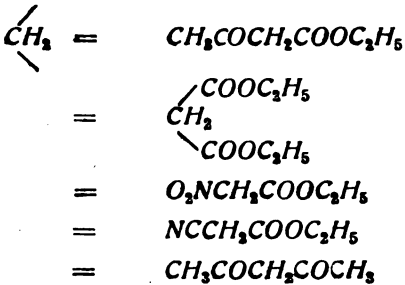
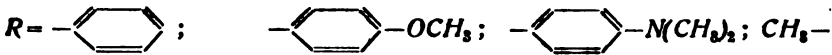


који се добивају кондензацијом уретана са формалдехидом односно са хлоралхидратом и бромалхидратом. У првом случају се кондензација врши у алкалној средини а у друга два у киселој.

Стављајући, пак, у реакцију бисуретане различитих ароматичних алдехида са ацетсирћетним естром, малонским естром, цијансирћетним естром и естром нитросирћетне киселине, утврдили смо да у случају ацетсирћетног, малонског и цијансирћетног естра дирекцијним загревањем, а у случају естра нитросирћетне киселине у анхидриду сирћетне киселине наступа реакција и добивају се естри карбетокси-амино-арилмонокарбонских киселина (VI), естри карбетокси-амино-арилдикарбонских киселина (VI), естри  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акрилних киселина (VII), и естри  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -карбетокси-амино-арил пропионских киселина (VI) с приносима од 30 до 85%.

Дакле, на основу реакционих производа добивених дирекцијним загревањем и у присуству анхидрида сирћетне киселине види се да с ацетсирћетним, малонским и нитросирћетним естром *N,N*-бисуретани реагују према схеми (VI), а са цијансирћетним естром према схеми (VII) што је аналого понашању бисамида:





За разлику од бензилиден бисацетамида који реагује с нитрометаном (2) дајући  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -ацетиламино- $\beta$ -фенил-етан, не може се кондензовати бензилиден-бисуретан с нитрометаном ни директним загревањем, ни у присуству анхидрида сирћетне киселине. У другим случајевима се показало да се у присуству анхидрида сирћетне киселине добивају исти производи као и методом директног загревања, само што су у неким случајевима приноси мањи (30-40%).

Огледи извршени са алкилиден-бисуретанима нису у свим случајевима дали позитивне резултате. Пропилиден-бисуретан и бутилиден-бисуретан не реагују с карбонилним једињењима ни директним загревањем ни према *Bianchi-Schiff*-овој методи. Насупрот овима, етилиден-бисуретан реагује с ацетилацетоном директним загревањем, као и по *Bianchi-Schiff*-овој методи дајући етилиден-уретан-ацетилацетон.

Студије о бисуретанима и њиховим реакционим способностима су предмет наших даљих истраживања.

#### Експериментални део

*Етил-естар*  $\alpha$ -( $\alpha$ -корбешокси-амино-бензил)-ацетсирћетне киселине (VI,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Добивен директним загревањем бензилиден-бисуретана и ацетсирћетног естра.

У балон од 100 *смт*, снабдевен с исправним кондензатором, стави се 20 *г* (0,075 мола) бензилиден-бисуретана справљеног по методи *C. Bischoff*-а (10) и 30 *смт* свеже предестилованог ацетсирћетног естра. Смеса се загрева 5-6 часова на 120°C (уљано купатило). Охлађеној смеси дода се 20 *смт* етра да би се сталожии неизреаговани бисуретан који се у етру не раствара и који се одвоји цеђењем. Из филтрата етар се предестилује па се дестилацијом са воденом паром удаљи вишак ацетсирћетног естра.

У води заостало уље после вишечасовног стајања на хладноћи очврсне, затим се вода декантује, па чврста супстанца раствори у алкохолу. Сирсвог производа добивено је 18,5 *г* (принос 80%) који се топи на 94°-95°C. После кристализације из 96% алкохола производ се топи на 96-97°C и



идентичан је са кондензационим производом награђеним по *Bianchi-Schiff*-овој методи (7).

*Етил-естар- $\alpha$ -карбешокси-амино-4-метокси-бензил*-ацетсирћетне киселине (VI,  $R = CH_2OC_2H_5$ ). Добивен директним загревањем анизилден-бисуретана и ацетсирћетног естра.

5 g (0,016 мола) анизилден-бисуретана добивеног по методи *C. Bischoff*-а (11) загрева се са 20 *сст* ацетсирћетног естра 5—6 часова на 130°C. Вишак ацетсирћетног естра удаљи се дестилацијом са воденом паром, уље се екстрахује етром, етар удаљи у вакуму и пошто му се дода неколико кубних сантиметара алкохола остави да кристалише на хладноћи. Добивено сировог производа 1,6 g (принос 28,07%), т.т. 84-85°C. После прекристалисавања из 96% алкохола има т.т. 87-88°C.

Анализа за  $C_{17}H_{28}O_6N$  израчунато:  $N$  4,15  
нађено 4,44

*Етил-естар-(карбешокси-амино-бензил)-малонске киселине* (VI,  $R = C_6H_5$ ). Добивен директним загревањем бензилден-бисуретана и диетил-естра малонске киселине.

20 g (0,075 мола) бензилден-бисуретана и 30 *сст* диетил-естра малонске киселине загрева се 5 до 6 часова на 150°C (уљано купатило). Када се реакциона маса охлади поступа се као и у огледу са ацетсирћетним естром. Добивено сировог производа 16,5 g (принос 65,12%), т.т. 62-63°C. После више прекристалисавања из етра добивен производ се топи на 68-69°C.

Анализа за  $C_{17}H_{28}O_6N$  израчунато:  $N$  4,15  
нађено 4,45

*Етил-естар- $\alpha$ -нитро- $\beta$ -карбешокси-амино-фенил-пропионске киселине* (VI,  $R = C_6H_5$ ). Добивен директним загревањем бензилден-бисуретана и етил-естра нитросирћетне киселине.

5,2 g бензилден-бисуретана (0,02 мола), 2,6 g етил-естранитросирћетне киселине (0,02 мола), 2 g анхидрида сирћетне киселине (0,02 мола) загрева се 2-3 часа на температури воденог купатила. При хлађењу се издвајају кристали који се цеђењем одвоје од неизреагованог етил-естранитросирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине и исперу са доста хладне воде. Добивено сировог производа 5,5 g (принос 86,2%), т.т. 89°C. После прекристалисавања из 9,6% етилалкохола производ има т.т. 98-99°C.

Анализа за  $C_{14}H_{18}O_6N_2$  израчунато:  $N$  9,03  
нађено: 9,24

*Етил-естар- $\alpha$ -цијан- $\beta$ -фенил-акрилне киселине* (VII,  $R = C_6H_5$ ). Добивен директним загревањем бензилден-бисуретана и етил-естра-цијансирћетне киселине.

10 g бензилиден-бисуретана (0,04 мола) и 4,5 g свеже дестилованог етил-естра-цијансирћетне киселине (0,04 мола) загрева се 6-7 часова на уљаном купатилу (150°C). При хлађењу реакционе смесе издвајају се кристали етил-естра  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -фенилакрилне киселине, који се цеђењем одвоје од неизреагованог цијансирћетног естра и исперу са мало хладне воде да би се удаљио уретан. Добивено сировог производа 5,6 g (принос 72,42%), т.т. 47°C. После кристализације из 96% етил-алкохола т.т. је 51°C. Тачка топљења је иста као и производа који је T. J. Carrick добио на други начин (12).

*Етил-естар- $\alpha$ -цијан- $\beta$ -4-метокси-фенил-акрилне киселине* (VII, R = CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Добивен директним загревањем анизилден-бисуретана и етил-естра-цијансирћетне киселине.

5 g анизилден-бисуретана (0,016 мола) и 2,9 g свеже дестилованог цијансирћетног естра (0,025 мола) загрева се 3-4 часа на 130-140°C. При хлађењу реакционе смесе издвајају се бледожуто обојени кристали, који се оцеде од неизреагованог естра и исперу са мало топле воде. Добивено је сировог производа 3 g (принос 76,92%), т.т. 81°C. После прекристалисавања из 96% алкохола т.т. је 84-85°C, што одговара т.т. датом у литератури за овај производ (13).

*Етил-естар- $\alpha$ -цијан- $\beta$ -4-диметил-амино-фенил-акрилне киселине* (VII, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Добивен директним загревањем *p*-диметил-амино-бензилиден-бисуретана и етил-естра-цијансирћетне киселине.

5 g *p*-диметил-амино бензилиден-бисуретана (0,016 мола) справљеног на доле описани начин, и 2,7 g цијансирћетног естра (0,024 мола) загревати 3-4 часа на 130-140°C. При хлађењу се из реакционе масе издвајају наранџасто обојени кристали. Даље се поступа као и у огледу са анизилден-бисуретаном. Принос сировог производа је 3,5 g (78,96%), т.т. 123-124°C. После кристализације из 96% алкохола тачка топљења је 125°C. Производ је идентичан са оним добивеним кондензацијом *p*-диметил-амино-бензалдехида и цијансирћетног естра (14).

Како *p*-диметил-амино-бензилиден-бисуретан није био раније познат ми смо га добили из бензалдехида и уретана у присуству анхидрида сирћетне киселине на следећи начин:

29,8 g *p*-диметил-амино-бензалдехида (0,2 мола), 35,6 g уретана (0,4 мола) и 20,4 g анхидрида сирћетне киселине (0,2 мола) загрева се са усправним кондензатором на воденом купатилу 4-5 часова. При хлађењу издвојени кристали се оцеде, исперу са мало етра и прекристалишу из 96% алкохола. Бели игличасти кристали имају т.т. 179°C. Принос сировог производа је 21,7 g (принос 35,11%).

Анализа за C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> израчунато: N 13,59  
нађено: 13,70

*Карбетокси амино-етилиден-ацетилацетон* (VI,  $R = CH_3$ ). Добивен директним загревањем етилиден-бисуретана и ацетилацетона.

4 g етилиден-бисуретана (0,02 мола) добивеног по методи *M. Necki*-а (15) и 4 g ацетилацетона (0,04 мола) загрева се 4 часа на температури од 110°C. Вишак ацетилацетона удаљи се дестилацијом у вакууму, а заостала маса при хлађењу очврсне. Добивено сировог производа 0,8 g (принос 38,46%), т.т. 72-73°C. После кристализације из алкохола т.т. је 77°C, што одговара подацима наведеним у литератури (8).

#### И в в о д

Ароматични *N,N*-бисуретани реагују директним загревањем с једињењима која садрже активну метиленску групу као што су ацетсирћетни естар, малонски естар и цијансирћетни естар. У случају естра нитросирћетне киселине реакција се врши у анхидриду сирћетне киселине.

Реакција тече на следећи начин: једињења с активном метиленском групом супституишу, већ према карбонилном једињењу, један или оба уретанска остатка бисуретана дајући при томе естре карбетокси-амино-арил-монокарбонских киселина, естре карбетокси-амино-арил-дикарбонских киселина, естре  $\alpha$ -цијан- $\beta$ -арил-акрилних киселина и естре  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -карбетокси-амино-арил-пропионских киселина. Ток реакције одговара *Bianchi*-евој формулацији *Bianchi-Schiff*-ове реакције, што значи да бисуретан и карбонилно једињење директно реагују. Насупрот овоме ми сматрамо да *Bianchi-Schiff*-ова реакција нема тако прост ток, него да се из бисуретана под утицајем хлороводоничне киселине граде естри арил-метилокси-карбаминаских киселина који даље реагују са карбонилним једињењима.

Хемиски институт  
Природно-математичког факултета  
у Београду

Примљено 14 маја 1953

## S U M M A R Y

### Reactions of bisurethanes

by

Gjorgje Stefanović and Mirjana Hranisavljević

Aromatic *N,N*-bisurethanes react by direct heating with compounds containing an active methylene group, such as acetoacetic ester, malonic ester and cyanoacetic ester. In the case of nitroacetic ester the reaction proceeds in the presence of acetic anhydride.

The reaction occurs in the following manner: the compound with an active methylene group substitutes one or both urethanes groups of the bisurethanes, which depends on the

carbonyl compound. The esters of carbethoxy-amino-aryl-mono-carboxylic acids, of carbethoxy-amino-aryl-dicarboxylic acids-of  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -aryl-acrylic acids and of  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -carbethoxy, amino-aryl-propionic acids are obtained.

This reaction proceeds according to *Bianchi's* formulation of the *Bianchi-Schiff's* reaction i.e. by direct reaction of the bisurethanes with the carbonyl compound. In our opinion the course of the *Bianchi-Schiff's* reaction is not so simple. We consider that under the influence of hydrochloric acid the esters of aryl-methyl-oxy-carbamic acids are primarily formed which react subsequently with the carbonyl compound.

The Chemical Institute of the  
Faculty of Sciences in Belgrade.

Received 14 May, 1953.

#### Литература

- 1) *Gj. Stefanović* и *J. Bojanović*, J. Org. Chem., 17, 816 (1952)
- 2) *Gj. Stefanović*, *J. Bojanović* и *K. Sirotanović*, J. Org. Chem., 17, 110 (1952)
- 3) *Gj. Stefanović* и *M. Stefanović*, J. Org. Chem., 17, 114 (1952)
- 4) *Gj. Stefanović* и *Z. Nikić*, J. Org. Chem., 17, 1305 (1952)
- 5) *Б. Стефановић*, *В. Ванђел* и *Ј. Бојановић*, у штампи
- 6) *Б. Стефановић*, *С. Михајловић* и *М. Стефановић*, у штампи
- 7) *G. Bianchi* и *R. Schiff*, Gazz., 41, II. 83 (1911)
- 8) *G. Bianchi*, Gazz., 42, I, 499 (1912)
- 9) *A. Einhorn* и *A. Hamburger*, Ann., 361, 130 (1908); *O. Diels* и *C. Seib*, Ber., 42, 4065, (1909); *C. Bischoff*, Ber., 7, 632 (1874)
- 10) *C. Bischoff*, Ber., 7, 634 (1874)
- 11) *C. Bischoff*, Ber., 7, 1080 (1874)
- 12) *J. T. Carrick*, J. pr., (2), 45, 501 (1892)
- 13) *R. Hussain Siddequi* и *Salah Ud. Din.*, C.A. 36, 5470 (1942)
- 14) *R. Merckx*, C.A. Vol. 45, 579 (1911)
- 15) *M. Necki*, Ber., 7, 160 (1874)



## Селективна дестилација као метода за добијање кадмијума из цинковог праха

од

Ђирила Јелачића

Задњих година је у цинкарни у Цељу приступљено испитивању могућности добијања кадмијума. Ова смо испитивања вршили током 1950—1951 године, те ћемо овде описати методу коју смо разрадили за добијање овог метала, пошто по нашем сазнању овакав поступак није нигде примењиван.

Мада је последњих деценија главни извор за добијање кадмијума у топионицама цинка полетина, тј. прашина која се добија при пржењу цинковог концентрата, у којој се, захваљујући испарљивости кадмијумових једињења (оксида и сулфида, као и самог метала) овај метал може концентровати, код нас овај продукт за сада не долази у обзир за добијање кадмијума, јер фракција полетине најбогатија у кадмијуму изгубљена је са гасовима који одлазе у атмосферу, пошто цинкарна нема уређај за филтрирање тих гасова, те онај део који застане по свом саставу не одговара условима који се траже од материјала који треба подврћи лужењу и издвајању кадмијума, због сувише велике количине сулфидног сумпора (око 5%) и гвожђа (око 10%) као и малог процента кадмијума (око 1,5%). Услед немања поменутих филтрова отпада и понављано агломерирање полетине, јер би се највећи део кадмијума при томе опет изгубио у гасовима. Огледи које смо вршили у том правцу дали су негативне резултате.

Тако је засада као једина сировина за добијање кадмијума остао цинков прах, који је као што је познато, некад био једини извор за његово добијање.

Најпре смо утврдили просечан састав различитих фракција дестилације цинковог праха. У табlici 1 дати су резултати. Тежине се односе на дневну продукцију 8 пећи типа Doga Delatra (са по 204 реторте) које редовно функционишу у топионици цинкарне.

Т а б л и ц а 1

Фракција од	Тежина праха	% Cd	kg Cd	Однос Треча: Межице
прва два часа	259 kg	3,40	8,8	1 : 1
прва три часа	606 "	2,34	14,2	1 : 1
прва три часа	688 "	1,60	10,8	3 : 1
прва четири часа	1254 "	1,74	21,3	3 : 2

У цинкарни у Цељу увек се прерађује смеша концентрата из Трепче и Межица. Док Трепча садржи 0,16% *Cd*. Межице садржи 0,26% *Cd*. Отуд је прах богатији у кадмијуму када у шаржи има више Межице.

За првих четири часа дестилације (која иначе траје око 20 часова) добије се око 30% од укупне количине произведеног праха, али у ту фракцију доспе око 70% кадмијума од оне количине која иначе предестилеше у цинков прах, што је логична последица ниже температуре редуције кадмијумовог оксида и ниже тачке кључања елементарног кадмијума. Годишње се може добити око 400 тона цинковог праха прве фракције, дестилације од 4 часа, са око 6 тона кадмијума. Мада смо у току овог дела нашег испитивања констатовали, да количина добијеног цинковог праха као и количине кадмијума у њему варирају у доста широким размерама, могли смо благодарећи већем броју узетих проба добити просечне вредности које доста верно одражавају ход целог процеса.

Просечан састав цинковог праха врве фракције дестилације од 4 часа је: 1,37% *Cd*, 1,74% *Pb*, 0,03% *Fe*, 0,01% *S*, 0,003% *Tl*; арсена, антимоана, бакра и кобалта нема, бизмута и никла у траговима. Види се да се у цинковом праху појављују у знатнијој количини само још олово и кадмијум.

Старе методе прераде овог материјала у циљу добијања кадмијума, фракциону дестилацију или растварање у сумпорној киселини и цементацију кадмијума, одбацили смо као нерентабилне, јер је у првом случају принос у кадмијуму и сувише мали (30—40%), а у другом случају цинков прах претворен је у сулфат цинка чија је вредност три пута мања.

Били смо стога принуђени да разрадимо поступак који би за наше прилике био повољнији од поменутих. Овде морамо напоменути да је у Шлеској, која је била пре Првог светског рата главни продуцент кадмијума, узиман цинков прах знатно богатији кадмијумом (4 и 6, па и 8% *Cd*)<sup>3)</sup> него што је наш Радећи у том правцу ослањали смо се на већу реактивност цинка у односу на кадмијум, те смо тражили средство које би, уз ниску цену коштања, селективно деловало на цинк остајући индиферентно према кадмијуму.

Патентирана метода<sup>2)</sup> стапања цинковог праха у затвореном бубњу спољним загревањем уз сајгеровање лако топљиве цинкове легуре богате кадмијумом није нам била у детаљима позната, те је нисмо узели у обзир.

Познато је да цинков прах при кувању с водом издваја мерљиве количине водоника<sup>4)</sup>. Напротив кадмијум-оксид при загревању у струју водоника на температури од 290—300° редукује се до метала, који сублимише<sup>5)</sup>. Различито понашање водене паре према цинку односно према кадмијуму може се искористити при рафинацији овог последњег увођењем

водене паре у растопљени кадмијум који је запрљан цинком, при чему се квантитативно добија чист кадмијум, пошто водена пара оксидише цинк већ при слабо црвеном сијању<sup>6</sup>). Сличан поступак се искоришћује и при рафинацији олова ради одвајања од цинка. Најзад *Kleinert*<sup>7</sup>) је вршио огледе разлагања појединих легура олова с антимоном, калајем, цинком као и легуре кадмијума с цинком, оксидишући воденом паром другу компоненту, при чему је за разне метале употребио различите температуре; тако је калај могао одвојити од олова оксидацијом на температури изнад 700°, антимон изнад 800°, цинк већ на 450°, при чему би олово које реагује с воденом паром тек изнад 1000° остајало у металном облику.

Кухање цинковог праха с водом на 100° није дало резултате. Међутим при кувању у аутоклаву, почев оо температуре од 150° настаје нагло развијање водоника, што се познаје по притиску који се нагло пење изнад вредности које би одговарале за воду загрејану до те температуре. На температури од 200° убрзо смо добијали притисак од 50 атмосфера (уместо 14) те смо били присиљени да испуштамо нагомилани водоник. На тој температури реакција је била завршена после 30–45 минута (радили смо са око 200 грама цинковог праха, који смо загревали у великом вишку воде). По завршеном процесу нашан бисмо у аутоклаву оксид цинка. Под микроскопом могли смо међу пахуљицама оксида цинка запазити и по које метално зрнце цинка, које се из неких разлога није променило. У разблаженој сумпорној киселини овај се оксид тренутно растварао остављајући мало сунђерастог метала који је претстављао смешу олова, кадмијума и нешто цинка. У раствору није нађен кадмијум. Добијени раствор смо одмах одвајали од талоба (цела операција растварања и цеђења није трајала више од 3–4 минута), да кадмијум уколико би се растворио у сумпорној киселини не би стигао да се издвоји на преосталом металном цинку, јер за цементацију треба прилично времена — неколико часова. Стога можемо сматрати да на температурама од 150 до 200° вода одиста делује селективно, оксидишући само метални цинк.

Међутим употреба високих притисака није практично решење. Стога смо прешли на рад под обичним притиском, проводећи преко загрејаног (на 400–500°) цинковог праха водену пару. Оглед је вршен у стакленој цеви. Убрзо би се на њеном хладнијем делу појавило метално огледало од сублимата кадмијума. Сличан оглед је извршен и са смешом хемиски чистог цинка и чистог оксида кадмијума, при чему је добијен исти резултат — сублимат металног кадмијума. Ови огледи су показивали само квалитативно ход процеса, не дајући могућност да се суди о приносу, пошто су вршени у непомичној цеви у којој није могла целокупна количина праха да дође у контакт са паром. Да би смо били у могућности да оценимо евентуални принос у кадмијуму, морали



смо вршити огледе у обртној цеви, уствари у малој ротационој пећи. Прву такву пећ израдили смо мањих димензија — 30 *cm* дужине, 6 *cm* пречника. Загревана је Бунзеновом грејелицом. Пара је добивана из аутоклава. Излазна цев била је загнурана у воду испод које је хватан дестилат. Обртала се ручно. Рађено је са шаржом од 250 *g* цинковог праха који је садржавао 1,37% *Cd*. Принос у кадмијуму у четири огледа износио је 80%, 65%, 63% одн. 76%. После ових претходних огледа направили смо другу ротациону пећ већих димензија: дужине 1 *m* и пречника 15 *cm*, која је могла да прими 10 *kg* цинковог праха. Загревана је споља грејачем у облику цеви с рупицама. Пара је долазила из котла и преко предгрејача од алуминијума (сама пећ је била гвоздена) загревана на 500°. Дестилат је хватан у кондензаторима — вертикалним цилиндрима, од којих је први хлађен ваздухом, а други водом. Пећ је окретана електромотором.

У описану пећ стављено је 10 *kg* цинковог праха са 1,35% *Cd*. За неколико минута пећ се угреје до изнад 100°. Тада се пусти на 500° загрејана водена пара и пећ стави да ротира. Материјал се угреје за 20 минута до 600°. Тада се пламен испод пећи мора угасити. Пропуштањем водене паре температура се одржава око 1 часа на 600—700° услед егзотермичности процеса. Зона највише температуре постепено се помера од улаза паре у пећ ка њеном излазу, што се лепо види по померању црвеног усијања по површини пећи. После извесног времена температура почиње да опада, те се грејач мора поново упалити. На почетку процеса из пећи излази само водоник; пара је, лакле, потпуно разложена. Касније водоника има све мање, а у хладњацима се врши кондензација водене паре. Оглед смо обично обустављали после 5—6 часова.

Шаржа	10.000 <i>g</i>	1,35% <i>Cd</i>	135 <i>g</i> <i>Cd</i>	
Дестилат у I колони	480 "	7,0% "	33,6 "	24% приноса
Дестилат у II колони	130 "	18,8% "	24,4 "	19% "
Свега предестилисало	610 "		58,0 "	43% "

Остатак у пећи претставља нечист оксид цинка који је делимично агломериран у виду доста чврстог слоја по зидовима пећи, а делимично је остао у облику праха. Да би се испитао ход процеса анализирани су узорци остатка узети са разних места пећи, и то на почетку пећи (где улази пара), из средине пећи и са краја пећи при излазу. Посебно је анализиран агломерат, а посебно прах:

	Почетак пећи	Средина пећи	Крај пећи
ситан прах	0,07% <i>Cd</i>	0,07% <i>Cd</i>	0,13% <i>Cd</i>
агломерат	0,30% <i>Cd</i>	0,05% <i>Cd</i>	0,54% <i>Cd</i>

Ситан прах на улазу пећи стално је на удару паре и из њега је скоро сав кадмијум истеран. Али на крају пећи количина кадмијума је у праху нешто већа, али још увек само 10%, од почетне количине.

Из агломерата кадмијум је испарио у мањој мери, нарочито при крају пећи. На тај начин је око 10–15% кадмијума остало у пећи, док је испарило око 85%. Међутим ми смо ухватили у дестилатима само 44%: остатак је отишао са гасовима, који нису филтрирани, а могли смо у излазним гасовима, ма да су били потпуно хладни, доказати кадмијум, који је у виду најфиније магле био ношен гасовима и таложио се на сваки предмет који је био принет излазној цеви.

Да бисмо могли испитати тачно време трајања дестилације кадмијума, као и време трајања оксидације цинка, хладњаке смо заменили изврнутим левцима који су као звона били загњурени својим доњим рубом под воду. Тако смо могли по жељи у току самог процеса узимати сакупљени дестилат и различите фракције дестилата посебно анализирати. Исто тако могли смо мерити количину кондензоване воде што нам је омогућило да судимо о току оксидације цинка. На почетку у дестилату није било воде услед тога што је била потпуно разложена, али се касније појављивала у све већој мери:

Ход дестилације	Тежина у g	% Cd	Cd у g	Принос % Cd	Темпе- ратуоа	Тежина кон- дензоване воде у g
Шаржа	10.000	1,35	135		15°	
I фракција	(0–2 h)	22	24,7	4	550–700	0
II "	(2–4 h)	60	14,2	8,5	500–583	1900
III "	(4–5 h)	245	1,1	2,7	490–570	2100
IV "	(5–6 h)	135	0,73	1	550–560	1500

Озај оглед показује да се, практично, дестилација кадмијума завршава једновремено с оксидацијом цинка и то после 4 часа дестилације. Заиста негде после 3 часа дестилације почиње издвајање водоника да се смањује, тако да је већ у току хватања друге фракције дестилације сакупљена извесна количина воде услед кондензовања неразложене водене паре, док је у току прве фракције дестилације сва пара била разложена на водоник. У току скупљања III фракције издвајање водоника је практично престало, те сада имамо два пута више воде него за исто време у претходној фракцији. У последњој фракцији има мање кондензоване воде јер смо смањили довод паре. Из овог излази да је оксидација цинка углавном завршена после 4 часа. Али видимо да је за то време предестиловала главна маса кадмијума, те је добивен концентрат са 24 и 14% Cd, док је у току последња два часа (фракције III и IV) кадмијум доспео ту чисто механичким путем заједно са паром коју смо на махове пуштали у јачем млазу па је понела прилично праха са собом. То се види и по томе да је сад у тим фракцијама концентрација кандијума чак и нижа но што је у полазној сировини, у цинковом праху.

Остатак после свршене дестилације — оксид цинка — је исто тако делимично агломерован по зидовима као и код претходних огледа. Услед тога што је код овог огледа тем-

пература била нешто нижа но код претходног, у пећи је остало нешто више кадмијума. Узорци оксида цинка узимани су као и у претходном случају са почетка, из средине и са краја пећи. У агломерату се увек нађе помало стопљеног метала, који претставља легуру цинка са повишеним садржајем у кадмијуму — уствари се ту одиграва процес сјајеровања, те смо и тај метал подељен по крупноћи на зрна испод 3 *mm* и на крупније комадиће исто тако анализирали:

Ситан прах	на почетку пећи	1900 g	0,15% Cd	2,8 g Cd
	на средини пећи	2800 "	0,02 " "	0,6 " "
	на крају пећи	1700 "	0,09 " "	1,5 " "
Агломерат	на почетку пећи	800 "	0,30 " "	2,4 " "
	на средини пећи	1700 "	0,71 " "	12,1 " "
	на крају пећи	400 "	0,28 " "	1,1 " "
Ситан метал		60 "	2,55 " "	1,5 " "
Крупан метал		34 "	7,29 " "	2,5 " "
Укупно је у пећи остало				24,5 или око 20%

И у овом случају видимо да је у ситном праху који је у бољем додиру с воденом паром заостало знатно мање кадмијума него у агломерату. Ипак је око 80% кадмијума испарило. У овом огледу успело нам је ипак да ухватимо само незнатан део кадмијума, јер су гасови имали само врло кратак пут да превале, те су у крупним клобуцима излазили из левкова који су били свега неколико сантиметара загњурени под водом.

На тај начин је утврђено да је технички сасвим могуће претворити цинк у неиспарљив оксид, а кадмијум оставити у металном облику и испарити га, те добити дестилат са 20 до 30% кадмијума, са приносом који би ишао до 80%. Овај је процес у нашим огледима трајао 4 часа. Ми смо са истом апаратуром, али променивши само реторту, замењујући је другом исте дужине, али два пута већег пречника, извршили оглед дестилације са 40 *kg* цинковог праха, при чему смо и у овом случају дестилацију завршили за 4 часа, што показује да трајање дестилације није пропорционално шаржи, те смо могли рачунати да и са шаржама од неколико стотина килограма неће бити потребно знатно дуже време.

Даље смо утврдили да је за добар принос у кадмијуму потребна температура од око 600 до 650°.

Дестилација кадмијума иде паралелно с оксидацијом цинка и завршава се кад и она последња. Ово долази отуд што се захваљујући оксидацији цинка постиже на месту оксидације довољно висока температура да кадмијум с тог места буде отеран. Када је у том пределу оксидација завршена, пара доспева даље, оксидише цинк и кадмијум испарава и помера све даље испред жаришта оксидације, док

не доспе у хадњак где се кондензује. Међутим како се кондензује при релативно ниској температури, и то при врло ниској концентрацији, он се издваја у виду врло ситних честица које се неће у потпуности таложити већ ће бити носене гасовима и, уколико се ови не филтрирају, биће изгубљени. Пошто смо радили без филтара наши губици нису били никад мањи од 30%.

Пошто топлота оксидације потпомаже дестилацију кадмијума, то би овај моменат могао у великој погонској пећи да игра пресудну улогу. Уместо ротационе пећи која би се загревала споља могла би се узети добро изолована пећ која би се грејала изнутра, напунила прахом, затворила, пустила да ротира и пропуштала прегрејана водена пара. При неким одређеним димензијама пећи топлота сагоревања цинка била би довољна да покрије губитке у топлоти и да обави дестилацију кадмијума.

Постављајући питање величине погонске пећи ми смо се руководили овим чињеницама:

1) За загревање пећи у току дестилације треба да послужи топлота оксидације цинка воденом паром.

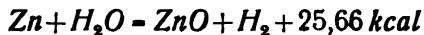
2) Пећ треба да је добро изолована, како би се губици топлоте што више смањили, јер се у току процеса топлота не може доводити пошто се пећ не загрева споља.

3) Да би се спречило да воденом паром механички повучен прах не запрља дестилат, треба ставити предложак у коме би температура била довољно висока, да се кадмијум не би кондензовао.

4) Гасови морају бити пропуштани кроз филтар.

5) Да би се процес обавио до краја потребно је, да се без спољњег загревања искоришћујући топлоту оксидације цинка постигне и одржи довољно дуго температура потребна за дестилацију кадмијума.

Оксидација цинка воденом паром врши се према једначини:



Благодарени великом вишку водоника кадмијум се у пећи неће оксидовати, већ ће као свака течност која се не меша с водом дестиловати у струју водене паре када збир напона његове паре и водене паре буде једнак атмосферском притиску. Тако би, на пример, за температуру од 600°, када је напон паре кадмијума једнак 70 *mm* живиног стуба, однос тежине кадмијума према тежини воде у гасовима, за случај да су засићени кадмијумовом паром, био 3 : 5. Разуме се како је концентрација кадмијума у цинковом праху мала, а брзина паре релативно велика, то она не може да се засити кадмијумовом паром те ће релативна количина кадмијума у дестилату бити много мања. Услед тога што се при разлагању паре издваја велика количина водоника, то настаје и

делимична редукција оксида кадмијума који се такође налази у цинковом праху, те на тај начин један део кадмијума може бити из његовог оксида рекуперираан. Дестилација кадмијума обавља се на почетку процеса уствари у струји водоника, а не водене паре, што у погледу на сам процес дестилације нема никакве принципијелне разлике, пошто је количина молекула остала непромењена. Међутим, док је водоник у великом вишку свакако ће предестилovati и нешто цинка. За температуру од  $600^{\circ}$  однос количине цинка према количини водоника био би максимално 3:7, уствари, много мање, јер већ врло мале количине водене паре у великом вишку водоника оксидују цинк. Тако је, на пример, за температуру од  $1000^{\circ}$  равнотежа између цинка, оксида цинка, водене паре и водоника достигнута, када парцијални притисак водене паре износи  $0,76 \text{ mm}$  тј. претставља само један хиљадити део од укупног притиска. Ипак, ако је у струји водоника нешто цинка испарило са површине зрна, то ће та пара, макар се она у даљем кретању према излазу пећи и оксидовала, ипак доспети до кондензатора, исто онако као што у велц-процесу цинк у виду оксида излази из пећи захваљујући претходној редукцији до металног цинка. Доцније, када поред водоника почне да из пећи излази и водена пара, дестилација ће цинка престати.

При дестилацији би се оксидовало просечно око  $85\%$  цинка, пошто у цинковом праху има већ 5 до  $10\%$  оксида цинка, а после завршеног процеса заостаје исвестан проценат цинка неоксидисан. Са шаржом од  $1300 \text{ kg}$  колико у Цељу износи дневна продукција цинковог праха богатог кадмијумом оксидисало би се близу  $1100 \text{ kg}$  цинка, за шта је потребно око  $300 \text{ kg}$  водене паре. Ова количина паре је 15 пута већа од количине кадмијума који се налази у цинковом праху (око  $20 \text{ kg}$ ) те је више него довољна за његову дестилацију. Ових  $300 \text{ kg}$  паре дало би  $33 \text{ kg}$  водоника, с којим би на температури од  $600^{\circ}$  могло да предестилише  $15 \text{ kg}$  цинка. При вишој температури разуме се и веће количине цинка. Дестилат би услед тога садржавао приличан проценат цинка, који може бити још и већи зато што би нешто праха доспело у дестилат и механичким путем.

Пећ за  $1300 \text{ kg}$  праха требало би да има ове димензије:

Дужина пећи $3100 \text{ mm}$	Спољна површина пећи $14 \text{ m}^2$
Унутарњи пречник $900 \text{ mm}$	Тежина шамота $4 \text{ тоне}$
Запремина пећи око $2 \text{ m}^3$	Тежина гвозденог омотача $1,1 \text{ тона}$
Дебљина шамотне облоге $150 \text{ mm}$	
Топлотни капацитет шамотне облоге	$956 \text{ kcal}$
Топлотни капацитет гвозденог омотача	$134 \text{ kcal}$
Топлотни капацитет $1300 \text{ kg}$ цинка	$130 \text{ kcal}$
Укупни топлотни капацитет пуне пећи	$1220 \text{ kcal}$

За загревање  $1300 \text{ kg}$  цинковог праха до  $600^{\circ}$  треба око  $80.000 \text{ kcal}$ , за загревање пећи до  $300^{\circ}$ , колико ће се просечно загрејати цела пећ, око  $330000 \text{ kcal}$ . за дестила-

цију 20 *kg* кадмијума 4000 *kcal*, за дестилацију 15 *kg* цинка 6.000 *kcal*. За израчунавање губитка употребили смо образац *Reclet*, те смо нашли да би пећ губила око 15.300 *kcal* на час тј. близу 100.000 *kcal* за 6 часова колико смо рачунали да ће процес трајати. С обзиром на топлотну изолацију пећи остали би губици били мали, те би приближна количина топлоте потребна за загревање пећи и одржавање потребне температуре у току од 6 часова износила око 510.000 *kcal*.

Оксидацијом цинковог праха (80%) тј. оксидацијом 1040 *kg* цинка добило би се 410.000 *kcal*, Претходним загревањем пећи до просечне температуре од 200° унето би било још око 220.000 *kcal*, што би укупно износило 630.000 *kcal*.

Ми смо у Цељу располагали једном мањом ротационом пећи, коју смо преуредили тако да је могла да послужи за прве огледе. Она је била мањих димензија но што је наш рачун предвиђао. Капацитет је био свега 500—600 *kg* праха. Димензије су биле ове: дужина 2600 *mm*, унутарњи пречник 620 *mm*, дебљина шамотне облоге 180 *mm*. За загревање ове пећи до 300° потребно је било 276.000 *kcal*, за загревање 500 *kg* праха до 600° 30.000 *kcal*. Топлотни губици у току од 6 часова треба да износе 55.000 *kcal*, за дестилацију кадмијума и цинка око 4.000 *kcal* — свега 365.500 *kcal*. Да бисмо покрили ове потребе у калоријама требало је претходним загревањем празне пећи унети разлику између потребних 365.500 *kcal* и 153.500 *kcal* које ће дати оксидација 400 *kg* цинка (80% од узете количине) тј око 212.000 *kcal*. Дакле, пећ треба просечно да буде загрејана до 230°, а у унутрашњости пећи мора владати најмање температура од 460°.

Код мање пећи услови за одржавање потребне температуре су мање повољни. Због тога смо у току огледа имали доста тешкоћа, јер нисмо успевали да у довољној мери загрејемо пећ. За што боље одржавање топлоте морали смо после првог огледа да пећ обложимо омотачем од стаклене вуне, јер се показало да је наш шамот проводи много боље топлоту но што смо рачунали, јер је био сав натопљен металним оксидима од неких ранијих огледа.

Ротациона пећ била је покретана мотором од 5 к. с. Брзина ротирања износила је 5 обртаја у минути. Пара пре улаза пролазила је кроз спиралу загрејану на 600° и улазила је у пећ под притиском од 0,2 до 0,3 *atm*. Други крај пећи био је у вези с кутијом са предлошком после које су се налазиле две вертикалне колоне, једна за другом, и најзад филтри у облику дугуљастих врећа са отвором окренутим на ниже. Њихова укупна површина износила је 4,5 *m*<sup>2</sup>. Комора са којом су филтри били повезани загревана је воденом паром да се вода не би кондензовала и овлажила филтре. Цео систем за кондензацију налазио се на шинама, тако да је био лако покретан и пећ се на тај начин могла ради пражњења отворати. Цинков прах се у пећ уносио кроз нарочити

отвор који се налазио на облој страни пећи. Пажњење се вршило кроз врата која су затварала цилиндар са стране. Пажњење кондензатора се вршило одоздо.

Отворена пећ је загревана помоћу грејача који се увуче у пећ. Када је пећ довољно загрејана, грејач се извади, бочна врата херметички затворе и кондензатор се прикључи. У исто време док се врши прикључивање кондензатора пећ се пуни цинковим прахом. Обе се ове операције завршавају некако истовремено. Отвор за прах се затвори и пећ пусти да ротира неколико минута, после чега се пушта прегрејана пара и предгрејач загрева.

Најпре ћемо дати резултате једног од првих огледа, при којима још није била постигнута довољно висока температура, што се одразило на ниском приносу у кадмијуму, јер код тих огледа могли смо да пратимо кретање кадмијума у самој пећи у току дестилације. Касније његов распоред у пећи није нам изгледао толико карактеристичан. У току процеса мерили смо температуру паре при улазу у пећ, температуру паре у првом делу пећи (1), на средини пећи (2), на крају пећи (3) и при излазу из пећи (4). Пошто је пећ била загревана 6 часова она је затворена и тај је тренутак обележен са 0. По затварању пећи кроз бочни отвор убачен је цинков прах и отпочело се са дестилацијом.

Време	Притисак паре у <i>mm</i> живиног стуба	ТЕМПЕРАТУРА				ПРИМЕДБА	
		паре	(1)	(2)	(3)		(4)
0			400°	485°	440		Пред убацивање цинка
1h	120 <i>mm</i>	580	310	325	835	335	Услед хладне шарже темп. опала
2h	120 <i>mm</i>	590	380	380	360		Темп. ниска, зато појачао пару
3h	200 <i>mm</i>	560	450	445	440	580	При излазу темп. виша; у средини је пећ топлија но поред зидова.
4h	300 <i>mm</i>	545	460	430	460	430	
5h	210 <i>mm</i>	555	395	420	430	380	
6h	190 <i>mm</i>	540	370	390	410	340	Реакција се ближи крају

Паре је утрошено око 300 *kg*. За оксидацију 450 *kg* праха утрошено је 100 до 120 *kg*. Из овог прегледа видимо, да није постигнута максимална температура од 600 до 650°. Само за кратко време температура у унутрашњости пећи достигла је 580°.

Из 450 *kg* цинковог праха са 1,35% *Cd* (6 *kg Cd* добивено је :

	У предлошку	I колона	II колона	Испод филтра
<i>kg</i> дест.	30	2,5	0,4	0,5
% <i>Cd</i>	3,40	14,9	21,0	25,0
<i>kg Cd</i>	1,02	0,37	0,08	0,1

Укупно је добивено само 1,55 *kg* кадмијума, тј. само 25%. Разлог је, сувише ниска температура.

За правилно разумевање тока процеса било је потребно анализирати остатак у пећи из појединих зона. И у овом случају остатак је био делом агломеран по зидовима пећи, делом је остао у облику ситног праха. Сем тога било је у њему нешто ситнијих и нешто крупнијих зрна истопљеног цинка, богатог кадмијумом, који су постали сајгерованем. Ми смо анализирали партије из предњег краја пећи, из средине и задњег краја. Агломерат који је показивао слојевитост анализиран је и по слојевима који су били паралелни унутрашњој облози, при чему смо издвојили горњи, средњи и доњи (до самог зида пећи) слој. Овај последњи био је сивкаст, што значи да није био потпуно оксидован.

	Почетак пећи		Средина пећи			Крај пећи		
	% Cd	% Zn (мет.)	% Cd	% Zn (мет.)	% Zn (зрна)	% Cd	% Zn (мет.)	% Zn (зрна)
Ситан прах	траг.	0,96	траг.	0,96	нема	траг.	1,05	нема
Агломерат:								
Горњи слој	0,35	0,64	0,03	0,47	нема	0,11	1,40	нема
Средњи слој	0,35	0,64	0,25	0,70	0,48	0,67	3,04	5
Доњи слој	1,07		4,82	18,7	10	3,04	34,30	10

Доњи слој агломерата на почетку пећи потпуно је оксидован. Овде је водена пара у сталном вишку; она је поред цинка оксидисала и кадмијум. Метална зрна су исто тако богатија кадмијумом, јер су настала стапањем лакше топлјиве легуре кадмијума и цинка, а одржала су се у металном облику, јер су услед своје компактности знатно мање реактивна, те се не оксидишу у току процеса дестилације. Ситан прах који је стално изложен утицају водене паре изгубио је сав кадмијум. Исти је случај и са горњим слојем агломерата. Међутим средњи слој који је компактнији слабије пропушта гасове, те се у њему задржава више кадмијума и остане нешто неоксидисаног цинка. До доњег слоја пара продире знатно теже, бар у деловима близу излаза; стога је ту цинк много мање оксидисан: температура је ту сувише ниска, те не само да кадмијум није испарио, већ је концентрација чак и већа од првобитне концентрације у цинковом праху; ту се кадмијум који је долазио из јаче загрејаних делова пећи кондензовао. Температура излазних гасова била је знатно виша од температуре зидова пећи.

У наредном огледу постигли смо вишу температуру, те је и принос у предстилисаној кадмијуму био бољи.

Време	Притисак паре у <i>mm</i> живиног стуба	Температура паре	Температура			Предложак
			1	2	3	
0 h			380	510	470	
1	200	580	430	585	490	140
2	210	650	430	600	550	512
3	230	550	440	560	550	480
4	230	530	430	540	480	300
5	250	580	410	510	460	340



Употребљено је око 500 *kg* цинковог праха са 1,4%,  
*Cd* = 5,7 *kg*.

Анализа дестилата:

	У предлошку	I II Колона	Испод филтрова
Тежина	23 <i>kg</i>	20 <i>kg</i>	3 <i>kg</i>
% <i>Cd</i>	1,03	12,1	23,2
Тежина <i>Cd</i>	0,25 <i>kg</i>	2,42 <i>kg</i>	0,7 <i>kg</i>
Принос $\nu$ %	4,4	42,5	12,3

Анализа остатка:

Зоне пећи	Почетак	Средина	Крај
Ситан прах	траг.	траг.	траг.
Агломерат	траг.	траг.	0,08%

Доњи слој агломерата који је дебљи само при крају 0,84%.

Метална зрна из агломерата садрже око 5% *Cd*.

Захваљујући вишој температури принос је бољи. Иначе је слика као у претходном огледу: ситан прах и горњи делови агломерата скоро не садрже кадмијума, који је у већим количинама заостао једино у доњем слоју агломерата и у металним зрнима. У дестилату кадмијум се највише концентрише у области која је најудаљенија од пећи, тј. испод филтрова јер ту скоро више нема механичких примеса, које би повећале проценат цинка на рачун кадмијума. Ови се огледи извршени у децембру 1950 године. Касније је пећ поправљена, измењени су и поправљени извесни делови те се с огледима наставило априла и маја 1951 г.

Извршени су огледи са 150 *kg* цинка у праху. Постигнута је температура од свега 520°. У дестилат је прешло 25% од унетог кадмијума. Са шаржом од 300 *kg* постигнута је температура од 620°, која се није могла цело време одржати. У дестилат је прешло 38% *Cd*. Из овог следује да мање количине цинка нису у стању да довољно дуго одрже потребну температуру за дестилацију кадмијума.

Код наредног огледа вршеног са шаржом од 500 *kg* постигнута је температура од 650 до 680°, која се одржала 2 и по часа, после чега је температура почела нагло да опада — знак да је оксидација близу краја. Дестилација је прекинута после 4 и по часа. У току прва два часа пара је сва разложена, тако да је кадмијум дестиловао у струји водоника. При крају процеса водоника је све мање, а пара се почиње кондензовати у хладњацима. Сличну слику дали су и остали огледи; разлике у температури зависиле су од степена претходног загревања пећи, брзине струјања паре и величине шарже. При томе се показало да је лакше одржавати потребну температуру са већом шаржом.

Дајемо резултате неких од ових огледа:

а)	Тежина	% Cd	Kg Cd	Принос у Cd
Унето у пећ	500	1,47	7,35	
У предлошку	23	0,52	0,12	1,7
У колонама	32	13,00	4,16	55,5
Испод филтрова	8	27,90	2,23	80,3
Укупно предестилисало			6,39	85,8

б)	Тежина	% Cd	Kg Cd	Принос у Cd
Унето у пећ	500	1,27	6,35	
У предлошку	50	0,36	0,18	2,8%
У I колони	10	13,42	1,34	21,1
У II колони	15,5	13,77	2,13	32,8
Испод филтрова	7	18,27	1,28	20,2
Укупно предестилисало			4,75	74,1

Како је за рентабилност процеса од великог значаја како ће бити искоришћен преостали оксид цинка, односно, да ли би тај материјал могао да замени у извесним случајевима цинково бело, то смо оксид самлели, тако да смо добили материјал уједначеног састава и издвојили метална зрна. Тако смо могли да тачно знамо колико је кадмијума остало у шаржи.

	Тежина	% Cd	Kg Cd	Zn (металан)	Укупни Zn дат као ZnO
Унето у млин	515 kg				
Самлевени прах	488	0,20	0,97	5,9%	97,46
Несамлевени остатак	27				

Остатак је самлевен и просејан на сито од 0,5 mm, те је добивено 13 kg цинковог праха, мало оксидисаног, са 1,32% Cd (0,17 kg): 14 kg крупних зрна металног цинка и чврсто агломерираног оксида. Та су зрна стопљена, те су дала: 6 kg металног цинка са 2,71% Cd (0,16 kg) и 8 kg згуре, која је враћена у топионицу цинка.

Кадмијум из неоксидисаног цинковог праха вратио би се у идућу партију дестилације, те би био тако искоришћен. Исто тако и кадмијум из металног цинка могао би да послужи за цементацију кадмијума при даљој преради, тако да би у овом случају било искоришћено још око 0,3 kg кадмијума, те би укупно искоришћење при дестилацији било око 80%. Изгубљен би био кадмијум који се налази у оксиду цинка из пећи и предлошка, у овом случају 0,97 + 0,38 = 1,15 kg, односно око 20%.

Оксидацијом цинковог праха са 89,6% металног цинка добивен је материјал са 5,9% металног цинка, тако да је оксидовано 83,4% одн. 417 kg, што је дало 163.770 kcal. При томе је 500 kg дало 602 kg оксидисаног материјала. У пећи и предлошку остало је око 570 kg оксида цинка, који је после мљења дао око 540 kg продајног артикла.

Сличне резултате дали су и други огледи, од којих наводимо два примера:

а)	Тежина	% Cd	Kg Cd	Принос у Cd
Унето у пећ	500 kg	1,30	6,50	
У предлошку	53	1,14	0,34	5,2%
У I колони	11,7	12,94	1,52	23,4
У II колони	8,8	13,64	1,18	18,1
Испод филтрова	8,8	15,86	1,40	21,5
Остатак:				
Самлевени ZnO	500	0,26	1,30	20
Неоксидован цинков прах	20	1,14	0,22	3,4
Метални цинк од исто- пљеног цинка	6,2	2,25	0,14	2,1
Згуре	9	није анализирано		око 7%
Укупно је предестилисано			4,10	63,1
Може се још искористити Cd			0,36	6,0
Дефинитивно изгубљено			2,04	31,4
б)				
Унето у пећ	500 kg	1,08	6,05	
У предлошку	40	0,73	0,29	4,8%
У колонама	19	16,76	3,18	52,55
Испод филрова	6	18,60	1,12	18,5
У дестилат је прешло			4,30	71,15

Остатак није био самлевен, али уколико би се прерадио укупна количина кадмијума која би се могла искористити претстављала би преко 75% од његовог садржаја у цинковом праху.

Ако за базу рачуна узмемо просечне вредности из описаних огледа, онда се може поставити овај материјални биланс:

500 kg цинковог праха са 1,2–1,5% Cd – 6 до 7,5 kg Cd просечно даје:

520 kg оксида цинка као продајног артикла

25 kg цинка у облику сулфата цинка (из мокре прераде дестилата)

15 kg неизмењеног цинковог праха, који се враћа у процес

5 kg металног цинка са 2–3% Cd који ће послужити за цементацију

15 kg згуре са око 8% Zn која се враћа у топионицу

4–5 kg кадмијума као готовог продукта.

Цинков оксид који је споредан продукт ове прераде, али чија је вредност знатно већа од металног кадмијума може се употребити у индустрији каучука као замена цинковој белој боји. Пробе које су вршене с тим материјалом у творници гуме у Борову дале су позитивне резултате. Исто тако овај оксид цинка могао би да се употреби у керамици као додатак глазури.

Просечан принос у кадмијуму био је у свим нашим огледима дестилације 73,5%. Овоме са може још додати 4% колико би се могло искористити из остатка, тј. укупно 77,5%. Како су при мокрој преради губици мањи од 10% од кадмијума који се налази у материјалу прерађиваном мокрим путем, то би укупни принос износио око 70% од количине садржане у цинковом праху:

На то би било утрошено:

500 kg цинковог праха  
 300 kg водене паре  
 600 m<sup>3</sup> генераторског гаса са око 1200 kal/m<sup>3</sup>  
 50 kg техничке сумпорне киселине  
 200 Kwh за млевење оксида цинка и електролизу  
 6 до 8 радних дана.

Мокра прерада дестилата не претставља никаквих тешкоћа, пошто је материјал за прераду релативно чист, јер садржи само цинка, кадмијума, олова (око 1%) и трагова гвожђа. Дестилат који претставља смешу металног кадмијума са делимично оксидисаним цинком оксидише се веома лако загревањем на ваздуху, јер је то веома фин прах. После оксидације материјал се раствори у сумпорној киселини, цеђењем одвоји од сулфата олова, па се из раствора кадмијум таложи на цинку. За ту сврху могао би се употребити цинк са неколико процената кадмијума који се добија претапањем остатка после млевења оксида цинка, тако да се искористи и кадмијум који он садржи. Цементирани кадмијум се опет оксидише загревањем на ваздуху на 300 до 400° те се оксид кадмијума, који сад садржи само мало цинка, раствара у сумпорној киселини и електролизира. Анода је од олова са 1% сребра, катода ја од алуминијума на коме се кадмијум таложи, али са кога га је лако скидати. Претапање катодног кадмијума врши се под слојем натријумхидроксида. Електролиза се врши под напоном од 3 волта, густина струје 150–200 A/m<sup>2</sup>. Ради добијања компактног метала без дендрита раствору се додаје нешто желатина.

Цинкарна у Цељу (Словенија)  
 и Институт за металургију  
 НР Србије, Београд

Примљено 11 маја 1953

## RESUMÉ

### La distillation sélective comme méthode d'extraction du cadmium de la poudre de zinc

par  
 Cyrille Jelatchitch

Au cours de nos études des possibilités de production du cadmium à l'usine de zinc à Celje (Slovenia) nous avons mis au point une méthode nouvelle que nous avons appelée distillation sélective. Le principe de cette méthode consiste à faire réagir la poudre de zinc contenant 1,5% de cadmium environ avec la vapeur d'eau à une température de 600° dans un four à rotation. Le zinc s'oxyde, la chaleur d'oxydation servant à entretenir la température nécessaire, en libérant l'hydrogène; l'oxyde de zinc n'étant pas volatile reste dans le four, tandis que le cadmium, qui dans ces conditions reste à l'état métallique distille avec la vapeur d'eau comme tout liquide ayant une température d'ébullition élevée et ne se mélangeant pas avec l'eau. Les va-

peurs de cadmium sont condensées dans les colonnes, après quoi les gaz sont filtrés en vue d'une récupération plus complète. Presque tout le zins reste à l'état d'oxyde et après broyage et tamissage peut remplaceur avantageusement le blanc de zinc dans l'industrie de caoutchouc ou dans la céramique. Le distillat qui contient 20% de cadmium environ est traité par voie humide — dissolution dans l'acide sulfurique, séparation du sulfate de plomb, cémentation du cadmium sur le zinc, redissolution et électrolyse. Au cours de la distillation la récupération du cadmium est de 75 à 80%, la récupération finale de 70% environ. C'est de cette façon que nous avons traité au cours d'une série d'expériences des quantités de poudre de zinc allant jusqu'à 500 kg par charge.

L'Usine de zinc à Celje (Slovène)  
et Institut de métallurgie de  
Serbie, Belgrade.

Reçu le 11 mai 1953

#### Литература

- 1) *Ullmann*, *Enz. d. techn. Chemie*, Cadmium.
- 2) *Енгл. пат. 480 932 7/7 1937*, *франц. пат. 826 618 11/9 1937*.
- 3) *Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie*, Bd. 32 Zink p. 57 (1924).
- 4) " " " " " 88 Cadmium p. 71 (1925).
- 5) " " " " " 33 " p. 4.
- 6) *Metall & Erz* 34, 54 (1937).

## Могућност добијања индијума из производа цинкарне у Цељу

од

Ђирила Јелачића

Од различитих цинкових концентрата који се прерађују у цинкарни у Цељу трепчански концентрат који претставља око 80% укупне количине прерађиваног материјала једини је који садржи релативно већи постотак (0,006%) индијума.

Током процеса редукције и дестилације цинка индијум већим делом дестилише заједно са цинком, тако да прелази у сирови цинк. При поновној дестилацији овог последњег у циљу добијања рафинисаног цинка индијум заједно с оловом заостаје у реторти, пошто оба метала имају знатно вишу тачку кључања него цинк. Ликвацијом (раслојавање отапањем) овог остатка који још увек садржи доста цинка индијум се распоређује између оба ова метала. Поновном дестилацијом цинка добивеног из ове ликвације добиће се остатак — олово са знатним постотком индијума (преко 5%). Ово олово — концентрат индијума, подвргне се рафинацији са оловохлоридом, при чему се образује шљака састављена од смеше хлорида олова, цинка, индијума и других метала, која се даље прерађује мокрим путем кувањем са разблаженом сумпорном киселином. Добијени раствор, процеђен од издвојеног сулфата олова, пречишћава се од малих количина калаја и антимона цементацијом ових метала на металном индијуму, затим се овај последњи цементира на цинку. Добијени сунђерасти индијум пресује се и претапа под водом у аутоклаву.

На овај начин могла би се постићи годишња продукција од око 150—200 kg метала финоће 99,9%.

У Цељу се прерађују концентрати цинка из Трепче (80—85%) и Межице (20—15%). Концентрати се одвојено прже у тзв. N. В.-пећима сличним Ведевој пећи, при чему се количина сумпора смањи са 30% на око 10%, а затим добивени претпрженци мешају у горњој пропорцији, те се уз додатак већ готовог агломерата агломеришу на агломерационом непокретном столу. Добијени агломерат са испод 1% сумпора иде на дестилацију. Температура у дестилационој пећи достиже 1250°, али је у реторти само 1100°. Процес дестилације траје 20 часова, после чега се реторте празне и

припремају за нову шаржу, тако да пун циклус траје 24 часова. Кондензатори се празне два пута: после 8 часова од почетка дестилације и после 20 часова, пред пражњење реторте, тако да имамо засебно сирови цинк из првог и другог вучења. Први је богатији кадмијумом, а други оловом, што је логична последица тачке кључања ових метала.

Главна нечистоћа сировог цинка је олово, чија концентрација достиже 2—3%. Поновном дестилацијом сировог цинка добија се тзв. „фини цинк“ са око 0,1% олова, док у реторти заостаје скоро читава количина олова и један део непредестилованог цинка. Овај материјал има око 30—40% олова и 70—60% цинка. Пошто је температура ове дестилације нижа — она је једнака односно мало виша од тачке кључања цинка (906°), то се теже испарљиви састојци, као што је олово, ту концентришу. У Океру (Немачка) цинк се добија дестилацијом по New Jersey-систему, а рафинише се преко корундових ректификационих колона. Одвајање цинка од олова и других теже испарљивих састојака је у том случају много савршеније, тј. предестиласани цинк је веће чистоте и добија се у већем привосу, што значи да у остатку има мало цинка. Тај остатак претставља углавном олово са 1,2—8% цинка, 0,6—1,2% индијума, док су други метали присутни у још мањим количинама. Из овог олова индијум се добија оксидацијом у пламеним пећима, при чему се, када је 30% олова оксидисано, сав индијум као оксид налази у глеђи. Ова се прерађује мокрим путем растварањем, у сумпорној киселини, најпре цинка, затим индијума. Из раствора индијум се издваја помоћу цинка, добијена спужва брикетира и топи под заштитним слојем  $NaCN^1$ ). Описана метода примењивана у Океру постакла нас је да и ми потражимо индијум у производима наше цинкарне и то пре свега у остатку после дестилације сировог цинка.

Најпре је одређен индијум у разним нашим концентрацијама. Цинков концентрат из Копаоника добивен је у лабораториској флотационој ћелији у Институту металургије НР Србије, док су остали добијени у одговарајућим рудницима:

	Трепча	Межице	Злетово	Копаоник
индијума у %	0,007	нема	0,0020	0,0033
	0,0063	нема		
	0,0045	нема		
концентрат олова	0,0005			

Види се да је носилац индијума трепчански концентрат, док се у межичком концентрату није могао индијум доказати. Анализе су вршене по методи *F. Enslin-a*<sup>2)</sup>.

\* \* \*

Како индијум-оксид није испарљив, то се могло очекивати, да ће индијум у потпуности остати у агломерату, као што је случај у Океру. При агломерацији ствара се увек прашина, која се, ношена гасовима, таложи у одводном каналу;

прашина потиче делом од непромењеног материјала, а делом од сублимације испарљивих састојака. Стога њен састав отступа од састава и претпрженца и агломерата, јер је она обогаћена нарочито оловом и кадмијумом, и то на рачун цинка, који под овим условима гради неиспарљив оксид. Анализа показује да је индијум у ту прашину тзв. полетину доспео механичким путем као саставни део фино спрашеног прженца, јер да је бар мало испарљив он би се морао колико толико концентрисати, као што чине олово и кадмијум, чија је концентрација удесетостручена према њиховом садржају у предпрженцу. Полетина, чију анализу дајемо, скупљена је у каналу током 10 месеци, тако да претставља средњу вредност тог материјала за тај период. Вредности треће колоне добивене су рачунским путем из вредности из колоне 1 и 2.

	предпржецац Межице	предпржецац Трепча	смеша Трепча- Межице 84 : 15	агломерат	полетина
Zn%	58,2	56,8	57,9	58,6	48,5
Pb%	3,2	0,5	0,9	0,6	10,1
Cd%	0,25	0,15	0,17	0,10	1,45
In%	нема	0,0068	0,0058	0,0060	0,005

Ови бројеви јасно показују да при условима агломерације не настаје испаравање индијума, те овај практично сав остаје у шаржи за редукцију и дестилацију.

Пошто можемо да сматрамо да је целокупан индијум из концентрата прешао у агломерат, то, да бисмо даље пратили његово кретање, узели смо одређену количину агломерата, додали му, као што је то иначе уобичајено, 50% антрацита и са том мешавином напунили једну дестилациону пећ (204 реторте). Анализирали смо како полазни агломерат, тако и поједине продукте добивене у току процеса, као и остатак после дестилације, тзв. рајмовку која претставља смешу кокса, пепела, шљаке, остатка непредестиливаног цинка и олова, сулфида, металног гвожђа итд.

	количина	% In	g In	% In према количини у агломерату
агломерат	8870 kg	0,006	532 g	100%
цинков прах	460 "	0,007	32 "	6,0
цинк (пово вучење: 0—9 h)	900 "	0,0157	141 "	26,5
цинк (друго вучење: 9—20 h)	2400 "	0,0104	247 "	46,4
остало у рајмовки	6000 "	0,0022	132 "	24

Ови бројеви показују да је предестилисало 79% In и то око 73% је прешло у сирови цинк у коме се просечно налази 0,012% In. Мада је уређај наше цинкарне друкчији од оног у Океру, јер се код нас ради по класичној методи хоризонталних реторти, док је у Океру реторта вертикална и процес континуалан, вредности се врло добро слажу са оним на-



ђеним у Океру, где је 73% индијума предестилисало, а његова просечна концентрација у цинку износила 0,014%.

Сличне вредности смо добили и у другом огледу:

	% <i>In</i>	% <i>Cd</i>
цинк, прво вучење	0,0104	0,0880
цинк, друго вучење	0,0082	0,0293

Процент кадмијума је у првој фракцији три пута већи него у другој, што је последица његове лакше испарљивости. Што се пак тиче индијума његова нешто већа концентрација у првом вучењу долази отуд, што се он лакше редукује од цинка, те мада је његова тачка кључања знатно виша од тачке кључања цинка, ипак је на температури од 1075°, која влада у реторти у првим часовима дестилације, његоба тензија паре од око 01 *mm*<sup>8</sup>) већ довољна да омогући његову дестилацију, те услед незнатне количине у шаржи он ће се у остатку у тој мери смањити да неће више моћи ни заситити простор са својом паром упркос њеног ниског напона, тако да ће његов проценат у излазним гасовима пред крај дестилације и поред повећане температуре стално опадати.

Сирови се цинк пречишћава од олова поновном дестилацијом. Ова се врши на тај начин, што се кроз задњи отвор реторте убацују повремено шипке цинка, који онда дестилише и прелази у кондензатор, а нове шипке се додају. Но како цинк садржи преко 2% олова, које углавном остаје у реторти, то се материјал у реторти повећава, тако да се свака 4 дана она мора празнити. Да се не би поново дестилисани цинк запрљао од олова у већој мери, дестилација се не врши до краја, тј. дотле да сав цинк предестилише, већ се прекине раније, када у остатку има још увек више цинка него олова. Како се ова два метала на нижим температурама не мешају, то је било најцелисходније анализирати одвојено слој цинка, а одвојено слој олова. Ради тога смо излили у графитне лонце извесну количину остатка из реторте и пустили да се лагано хлади. Добили смо два калуца, сваки састављен из два слоја, оштро ограничених: горњи слој је цинк, доњи олово.

Анализирали смо пробе узете из различитих слојева добивених калуца и то са горње површине цинка, из граничног слоја цинка и са дна слоја олова. Добили смо ове вредности:

	слој цинка		слој олова	
	површински	гранични	гранични	са дна
<i>Pb</i>	3,36%	5,90%	98,60%	96,40
<i>In</i>	0,259%	0,275%	0,276%	0,275%
<i>Bi</i>	0,0012%	0,0006%	0,0080%	0,0060%

Ови бројеви показују да је концентрација индијума већ знатно већа. Има се даље утисак да се индијум подједнако распо-

ђује између олова и цинка. Међутим каснији огледи су тај закључак оповргли. У овом случају приближно иста концентрација индијума у слоју олова као и у слоју цинка настала је услед сувише брзог хлађења метала када су изливани у лонце (око једног часа). Температура у реторти је таква да олово и цинк граде хомогену смешу у којој је индијум равномерно расподељен. При хлађењу олово и цинк се раздвоје, али индијум не стиже да се распореди према коефицијенту који одговара његовој растворљивости у овим металима. Из вредности добивених за бизмут очигледно је да је он много растворљивији у олову него у цинку, међутим ни он није ни изблиза распоређен према коефицијенту растворљивости, јер је тај однос далеко више померен у правцу знатно веће растворљивости у олову него што је то у овом случају.

Да бисмо тачно одредили однос у коме стоји концентрација индијума у олову према његовој концентрацији у цинку потребно је било доћи до те равнотеже индијума између олова и цинка полазећи са два супротна правца, наиме од легуре олова с индијумом коме бисмо додали чистог цинка, и обратно, од легуре цинка и индијума коме бисмо додали чистог олова. При постигнутој равнотежи у оба случаја требало би добити једнаке вредности за индијум. Оглед смо извршили на тај начин што смо легури олова са 1% индијума коју смо у лончићу истопили додали цинка (р. а.) а исто тако легури цинка са 1% индијума додали исту количину олова (р. а.), па смо обе пробе држали неколико часова у пећи на температури од 450° уз повремено мешање. Затим смо анализирали оба слоја цинка и оба слоја олова и нашли:

	оловна легура са 1% индијума којој је додат цинк	цинкова легура са 1% индијума којој је додато олово
слој цинка	0,30% <i>In</i>	0,29% <i>In</i>
слој олова	0,69% „	0,68% „

Подударност резултата у оба огледа показује да је достигнута равнотежа и да се индијум распоредио према коефицијенту растворљивости, јер су вредности у оба случаја практички исте. Однос у коме се индијум распоређује, тј. однос његове концентрације у олову према његовој концентрацији у цинку једнак је 2,3 : 1, што је и каснијим огледима утврђено. Према *F. Enslin*-у<sup>4)</sup> било је у остатку дестилације из ректификационих колона у слоју олова 0,5 до 1,2% *In*, а у слоју цинка само 0,05 до 0,1% тако да би по цитираном аутору тај однос био 10 : 1.

У току процеса добијања цинка концентрација индијума пастепено и аутоатски расте: компонентат Трепче — 0,006% *In*, сирови цинк — 0,012%, остатак од дестилације сировог цинка — 0,25% при чему је највећи скок учињен при поновној дестилацији сировог цинка. Сам овај процес намеће идеју како се даље индијум може концентровати:

цинк добивен ликвацијом остатка од дестилације сировог цинка знатно је богатији у индијуму. Његовом поновном дестилацијом добиће се продукат у коме је концентрација индијума још знатно већа. Оглед учињен са 450 g цинка који је садржавао 0,26% *In* то је потврдио. Цинк је испарен из шамотног лонца, а остало је 14 g метала са 5,5% *In*.

Сада је схема концентрације била јасна: подвргнути ликвацији остатак од дестилације сировог цинка, издвојени цинк дестилисати на исти начин као и сирови, тако да би се с једне стране добио нормални „фини“ цинк, а у остатку опет мешанца олова и цинка са већ знатним постотком индијума. Са тим остатком треба поступити као и у претходном случају, да би се на крају добила легура с великим садржајем индијума.

Цинкарна у Цељу прерађује месечно око 400 тона сировог цинка на „фини“ цинк, при чему остаје око 20 тона мешанца олова и цинка, тзв. „оловног цинка“ који би се сад даље прерађивао на индијум.

Ликвацију смо вршили у мањем котлу од ливеног гвожђа, капацитета од око 1,5 тоне. Прерађивали смо сваки пут по 3—4 тоне и то редом како је материјал стизао из одељења финог цинка. За око 6 недеља смо на овај начин прерадили око 21 тону материјала. При свакој ликвацији анализирали смо како олово тако и цинк. Добили смо ове вредности, из којих смо израчунали и однос концентрације индијума у олову према концентрацији индијума у цинку:

Ликвација	Слој цинка	Слој олова	Однос $In_{Pb} : In_{Zn}$
I	0,136% <i>In</i>	0,290% <i>In</i>	2,13
II	0,135% „	0,264% „	1,96
III	0,131% „	0,265% „	2,02
IV	0,140% „	0,280% „	2,00
V	0,130% „	0,270% „	2,08
VI	0,150% „	0,300% „	2,00

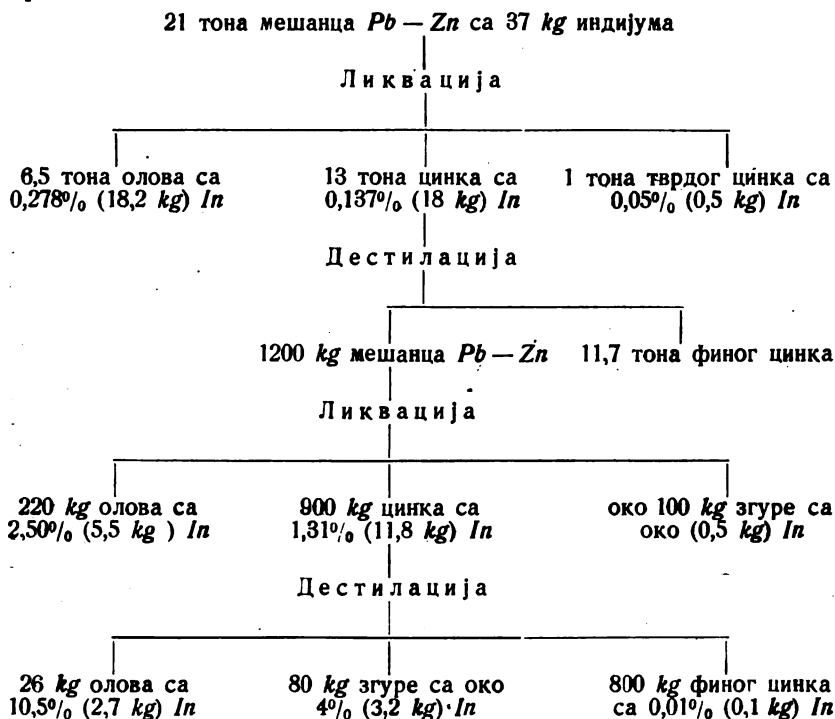
Просечна вредност износи 0,137% *In* у цинку и 0,278% *In* у олову, што даје као однос концентрације вредност 2,03, из чега би се могло закључити да услед додавања у току ликвације нових калуца „оловног цинка“ ради надокнађивања извађеног цинка индијум не стиже да се потпуно расподели према равнотежи. Овом прерадом добивено је укупно:

- 6,5 тона олова са 0,278% *In* односно 18,2 kg индијума
- 13 тона цинка са 0,137% *In*, односно 18 kg индијума
- 1 тона тврдог цинка са 0,05% *In*, односно 0,5 kg индијума

Ради даљег концентрисања индијума дестиловали смо у пећима за „фини цинк“ свих 13 тона цинка добивеног при ликвацији. У добивеном фином цинку индијум није нађен, тако да је овај продукат био потпуно нормалног састава. Остатак у реторти подвргнут је ликвацији при чему је добивено:

- 220 kg олова са 2,50% *In*, односно 5,5 kg индијума
- 900 kg цинка са 1,31% *In*, односно 11,8 kg индијума
- 100 kg згуре која садржи знатне количине гвожђа и која се не топи на 1000°; у њој заостаје нешто индијума.

Олово са 2,5% *In* претставља већ индијумов концентрат, који се хемиским путем може даље прерађивати. Добивених 900 *kg* цинка поново је дестилисано и то „до краја“, тј. тако да скоро сав цинк предестилише. Задња партија предестилованог цинка је с тога садржавала већ приличан постотак олова (0,35%) те не би задовољавала тражени стандард за „фини“ цинк, али овде се ради о мањим количинама овог материјала. У дестилату је сем тога нађено око 0,01% *In*. У реторти је остало 26 *kg* олова са 10,5% *In*, односно 2,7 *kg* индијума и око 80 *kg* згуре, која је претстављала смешу гвожђа, цинка, олова као и њихових оксида, а која је садржавала и знатан део оксидисаног индијума. Згура је настала услед тога што је употребљени цинк већ садржавао доста тврдог цинка односно приличну количину гвожђа. У тој згури веома неједнаког састава нашли смо у једном узорку 3,5, а у другом 4,4% *In*. Тако су настали велики губици у индијуму, јер згура није даље прерађивана. Ми смо намеравали да је прерадимо на тај начин, што бисмо је додали агломерату у шаржи за добијање сировог цинка. Под тим условима сви би се метали редуковали и индијум би већим делом, ношен цинковим паром, предестилисао и тако прешао у сирови цинк који би се даље прерађивао у фини цинк дајући остатак нарочито богат индијумом. Овај оглед нисмо нажалост стигли да учинимо. Остали низ огледа можемо претставити оваквом схемом:

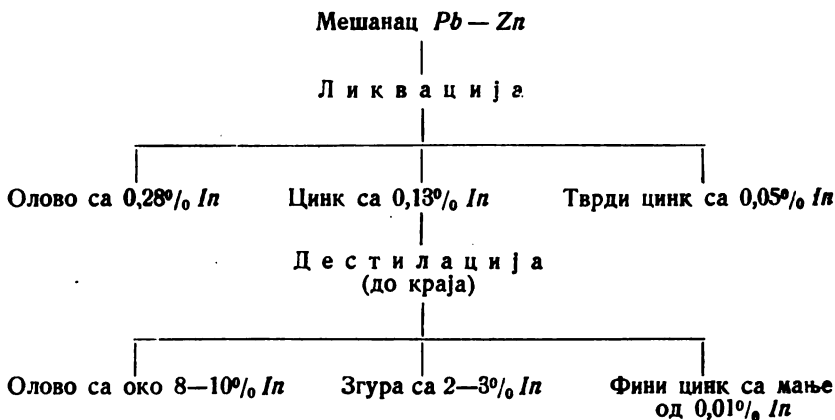


Као резултат наше прераде добивени су следећи производи интересантни у погледу индијума:

6,5 тона олова са 0,28% (18,2 kg) индијума  
 220 kg олова са 2,50% (5,5 kg) индијума  
 26 kg олова са 10,5% (2,7 kg) индијума  
 близу 100 kg згуре са око 4 kg индијума.

Губици износе око 6 kg (у шамоту реторте и фином цинку), што значи да је код ових првих огледа концентрисања индијума принос износио око 80%.

Међутим, овакав начин рада са вишеструком ликвидацијом и дестилацијом није погодан за редовну производњу. Било би једноставније, а и ефикасније, јер би губици у индијуму били мањи, ако би се радило по следећој схеми:

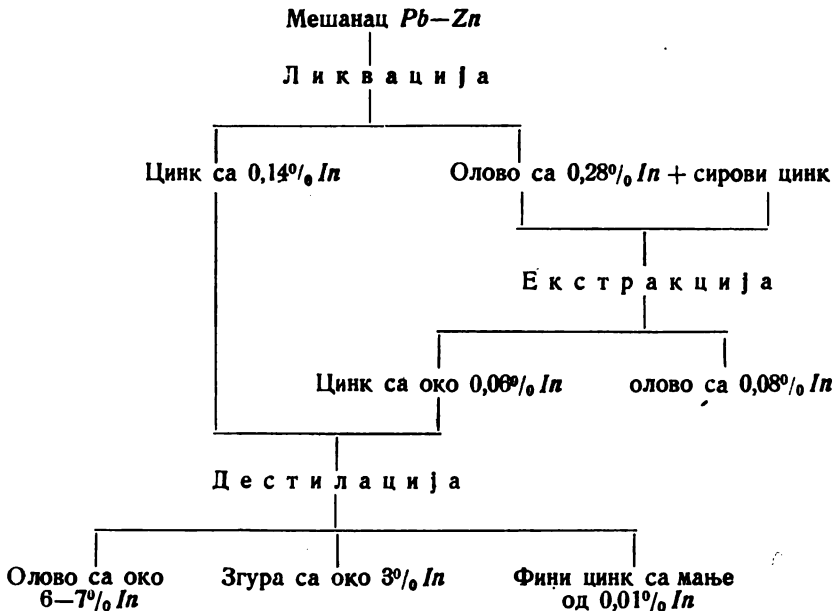


Згура би се вероватно могла прерадити, као што смо већ напоменули, мешањем са шаржом за добијање сировог цинка. Олово богато индијумом (до 10%) прерађивало би се по ниже описаној методи. Уколико би прерађивање олова са ниским садржајем индијума (0,28%) било и сувише компликовано, јер би се таквом прерадом добила велика количина шљаке са малим процентом индијума, индијум би се из овог материјала могао концентрисати екстракцијом помоћу цинка. Додатком извесне количине цинка растопљеном олову индијум би делимично прешао у цинк, па би се онда дестилацијом таквог цинка обогаћеног индијумом могао опет добити концентрат богат индијумом.

Извршили смо, даље, екстракцију индијума из једне партије олова од 700 kg, која је садржавала 0,262%  $In$ . Екстракција је извршена додавањем 700 kg сировог цинка, скидањем овог цинка после неколико часова контакта у растопљеном стању на температури која се кретала између 415° и 450° и поновним додавањем 700 kg цинка. Овако је додаван цинк три пута узастопце. Сваки пут је индијум делимично прелазео у цинк, те је његова концентрација у олову опала. Добивени су ови резултати:

	у олову	у цинку	однос
у почетку	0,262% <i>In</i>	0,011% <i>In</i>	
после I екстракције	?	?	?
после II "	0,102% "	0,054% "	1,90
после III "	0,085% "	0,039% "	2,18

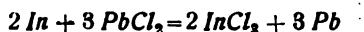
Одавде се види да је око  $\frac{2}{3}$  индијума који се налазио у олову рекуперисано додавањем три пута веће количине сировог цинка те је тако добивен цинк са просечно 0,058% *In*. Дестилацијом оваквог цинка „до краја“ могло би се као остатак добити олово са 4—5% *In* као и извесна количина згуре. Прерада оваквог олова на метални индијум вршила би се по ниже описаној методи. Ако би се усвојио овакав начин рада, схема концентрације индијума изгледало би овако:



Оваквим начином рада 60—70% индијума који се налази у сировом цинку који одлази на прераду у фини цинк прешло би у олово у концентрацији нарочито повољној за следећи начин прераде, не рачунајући ту и изванредан део индијума који би се добио из згуре.

Издвајање индијума из олова оксидацијом на температури од 800—900°, као што се ради у Океру, није нам изгледало најцелисходније већ и због тога што је потребно превести скоро трећину олова у оксид, а затим у сулфат, тако да би се морало радити са релативно великом количином раствора, што би захтевало компликованији уређај. При рафинацији олова примењује се  $\text{NaOH}$  и  $\text{PbCl}_2$ , при чему цинк, калај, арсен и антимон прелазе у шљаку. Како индијум заузима у електролитичном низу напона положај између олова и цинка ( $\text{Zn} - 0,77\text{V}$ ,  $\text{In} - 0,334\text{V}$ ,  $\text{Pb} - 0,12\text{V}$ ), то смо могли очекивати да ће се и индијум понашати на исти начин као

и наведени метали. У том погледу нарочито смо полагали наду у рафинацију са хлоридом олова, сматрајући да ће тај процес ићи по једначини:



тако да индијум оде у хлоридну шљаку заједно са цинком, а да олово из хлорида олова пређе у метал.

Први огледи које смо извели то су потврдили. Добивене производе смо делимично анализирали само квалитативно, што је било за оријентацију довољно. Рафинисање је вршено са  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{PbCl}_2$ , у челичним лончићима на температури од око 450 – 500°.

1) Рафинисање олова са 0,26%  $\text{In}$ :

а) Узето је 500 g олова. У 4 маха додавано је по 25 g  $\text{KOH}$ . Сваких пола часа скидана је шљака пре додавања нових партија  $\text{KOH}$  и засебно кувана с водом, цеђена; талог и раствор испитивани су квалитативно:

	1.		2		3		4	
	Zn	In	Zn	In	In		In	
у талогу	много	мало	нема	много	највише		врло	мало
у филтрату	много	нема	нема	нема	мало		нема	

Из ове квалитативне анализе види се да у шљаку прелази најпре електронегативнији цинк, тако да је већ после прве партије  $\text{KOH}$  прешао у шљаку, те га у осталим партијама шљаке нема. Индијум је прешао углавном у шљаку током другог и трећег додавања. После другог скидања шљаке у олову је било још 0,13%  $\text{In}$ , те је рафинисање настављено. Након скидања четврте шљаке у олову је остало мање од 0,01%  $\text{In}$

б) На исти начин рафинисано је олово које је садржавало 0,26%  $\text{In}$ , са  $\text{NaOH}$ , исто тако додавањем овог реагенса у четири узастопна оброка, при чему смо укупно употребили 22% од тежине узетог олова. Добивени су слични резултати, само с том разликом да је на крају у олову остало још 0,06%  $\text{In}$ . Рафинисање са  $\text{KOH}$  је према томе ефикасније.

2) Рафинисање олова са 2,50%  $\text{In}$ . Покушај рафинисања овог олова са  $\text{NaOH}$  није дао повољне резултате. Индијум је у незнатној мери прешао у шљаку, врло вероватно да је овде потребно знатно дуже време за реакцију. Ми се међутим нисмо задржали на овом огледу.

3) Рафинисање олова са 10,5%  $\text{In}$ .

500 g олова са 10,5%  $\text{In}$  рафинисано је у два маха са по 75 g хлорида олова. Након овог рафинисања у олову је остало само 0,04%  $\text{In}$ , што значи да је 99,6%  $\text{In}$  прешло у шљаку, која је потом рестварана у врелој води, охлађена течност цеђењем одвојена од  $\text{PbCl}_2$ , остатак олова сталожен као сулфат. Из филтрата издвојили смо антимо и калај са  $\text{H}_2\text{S}$ , после чега смо индијум цементирали на алуминијум уз

додатак 20g концентроване соне киселине на литар. Индијум смо пресовали, топили под слојем машинског уља, пошто су цементацијом издвојени метали јако дисперзни, те се лако оксидишу. При том претапању настали су прилични губици, јер се многобројне веома ситне капљице врло тешко спајају у компактан метал. Тада је добивено само 30 g индијума, тако да је принос био око 60%. Доста се индијума задржало и у талозима хлорида и сулфата олова. Код идућих проба рађених са већим количинама јавиле су се исте тешкоће: губици у индијуму су у талозима сулфата олова, као и при претапању добивеног метала.

У циљу бољег упознавања са технолошким процесом добијања индијума извршили смо још неколико покушаја издвајања индијума из олова у већим размерама:

1) 17 kg олова са 0,26% *In* (43 g) рафинисано је са 1,5 kg *NaOH* на температури од око 500—550°. После неколико часова шљака је скинута и кувана с водом. У филтрату се налазио вишак *NaOH* као и цинк у облику цинката. Талог садржи сав индијум. Овај талог, јако волуминозан услед знатне количине ферихидроксида, растварали смо у соној киселини, таложили калај и антимоноводоник-сулфидом и затим цементирали индијум на цинку. Добивено је 25 g индијума, тако да је и овде принос око 60%. Међутим, у олову је остало само 0,004% *In*, што значи да је у шљаку прешло 98% *In*. Губици су настали при скидању шљаке, при испирању талога као и при претапању индијума, што је више уследило услед несавршенства техничког уређаја.

2) 35 kg олова са 2,50% *In* (875 g) рафинисано је са 5 kg хлорида олова на температури од око 500—600°. Рафинација је трајала 3—4 часа. Шљака је гранулисана у води, кувана са сумпорном киселином, раствор цеђењем одвојен од сулфата олова, калај и антимоноводоник-сулфидом цементирани на индијуму, а овај последњи на цинку. У олову је после рафинације остало још 0,38% *In*, тако да је у шљаку прешло 80% *In*. На крају је добивено 500 g металног индијума, тако да је и овде принос око 60%. Губици се јављају при преради шљаке и талога сулфата олова.

3) 20 kg олова са 10,5% *In* (2 kg) рафинисано је са 6 kg хлорида олова на претходни начин. У олову је преостало 0,67% *In*, тако да је око 93% прешло у шљаку. Добивено је 1350 g тако да је принос био око 68%.

*Топљење пресованог индијума.* — Метални сунђерасти индијум пресован је у брикете, па су извршени огледи топљења под заштитним слојем машинског уља, калијум-цијанида и амонијум-карбоната. Тешкоћа стапања је у томе, што су ситне честице сунђерастог метала по површини увек оксидоване, те се тешко сливају у један калуп. Стога су у свим тим огледима настали врло велики губици, јер се фино ди-



сперзни индијум делимично задржавао у шљаки. Од 1850 g добивено је само 1050g компактног метала. Анализом је нађено:

Метала II аналитичке групе: <i>Ag, Cu, Sb, Sn, As, Cd</i>	нема
<i>Pb</i>	0,38%
<i>Fe</i>	0,08%
<i>Zn</i>	0,25%

Олово је доспело у индијум услед тога, што је за цементирање употребљен рафинисан цинк који садржи знатан проценат олова. Цементација је вршена на цинковим плочама које су по завршетку цементације толико истањене, да су се од њих откидале љуспице цинка који је тако доспео у издвојени индијум. Употребљујући за цементацију дебље блокове два пута дестилованог цинка коју је садржавао само 0,03% *Pb*, постотак олова и цинка могао би се знатно смањити. Уосталом могла би се вршити цементација и на алуминијумовом блоку у ком случају би њихово присуство било потпуно отклоњено.

На крају, после прикупљеног искуства, извели смо овај последњи оглед:

Узето је 7 kg олова са 2,50% *In* (175 g). Ово олово је загревано са 1,5 kg хлорида олова на температури од 500—600° и поступљено даље као код ранијих огледа. После рафинације олово је садржавало 0,02% *In*, што значи да је у шљаку прешло око 99% индијума који се налазио у олову. Прерада шљаке вршена је као и код претходних огледа. Добивено је 130 g *In* тако да је принос био око 70%. Пресован индијум је стопљен под водом у аутоклаву под притиском од 9 атмосфера. Добивен је калуп метала од 126 g, док је остала при томе чаура сунђерасте грађе од скрамице оксида потпуно чиста од метала, те је на овај начин губитак при претапању износио око 3%. Оваквим начином претапања повољно је решено и то питање које је нама задало доста тешкоћа.

Овде морамо да напоменемо да се у Америци индијум издваја из оловне легуре на сличан начин помоћу хлорида олова<sup>5)</sup> (в. и *Am. pat. 2433770/1947*), али како смо за њих сазнали тек доцније они нису имали уплива на наше испитивање, те их овде и не описујемо.

### И в о д

Индијум који се налази у сировом цинку који се даље прерађује на фини цинк може бити искоришћен, пошто се концентрише у остатку од дестилације на око 0,2%. Овог остатка наша цинкарна добија око 200 тона годишње. Ликвација овог материјала дала би око 50—60 тона олова са 0,25—0,30% *In* и до 150 тона цинка са око 0,13% *In*.

Из олова се индијум може најповољније добити екстракцијом помоћу цинка, који се има поново дестилисати.

Цинк од ливације и од дестилације, укупно око 250 тона са око 0,1% *In*, треба дестилисати „до краја“, при чему би се као дестилат добило 95% нормалног финог цинка и 5% цинка последњег вучења са повећаним постотком олова. У реторти преостало би олово са преко 5% *In*. За прераду овог остатка било би потребно око 1500 *kg* хлорида олова, око 500 *kg* сумпорне киселине, 200 *kg* два пута дестилисаног цинка и аутоклав за топљење цементног индијума. На овај начин могло би се добити 150 до 200 *kg* индијума годишње, финоће најмање 99,9.

Цинкарна Цеље и  
Институт за металургију НРС,  
Београд

Примљено марта 1953

## S O M M A I R E

### Sur la possibilité d'utiliser les produits de l'Usine de zinc à Celje (Yougoslavie) pour la production de l'indium métallique

par  
Cyrille Jelatchitch

Au cours des années de cette dernière guerre on a mis au point en Allemagne comme aux Etats Unis une méthode métallurgique de la production de l'indium, en utilisant comme matière première le plomb résiduel de la distillation du zinc dans les colonnes de rectification du procès connu sous le nom de procès de New Jersey. Nous avons entrepris l'étude des possibilités de la production de l'indium en employant comme matière première le metal résiduel des retortes de distillation du zinc brut, produit à Celje (Slovenie). Dans cette usine le zinc est produit par la voie pyrométallurgique, les fours de distillation étant à retortes horizontales. Le zinc brut obtenu contient plus de 2% de plomb et près de 0,01% de l'indium. Pendant la redistillation du zinc brut les deux métaux étant moins volatils que le zinc se concentrent dans le résidu des retortes. Ce résidu contient 30 à 40% de plomb et près de 0,2% d'indium. Apres liquation de ce materiel l'indium se repartit entre le zinc et le plomb de telle manière que sa concentration dans le plomb est près du double de celle dans le zinc. Nous avons poussé la concentration de l'indium plus loin encore en distillant le zinc obtenu au cours de cette liquation et qui contenait près de 0,14% d'indium. De la sorte on peut obtenir un résidu contenant près de 80–85% de plomb et jusqu'à 6–7% d'indium. Il est avantageux d'entreprendre une extraction de l'indium du plomb pauvre qui n'en contient que 0,25–0,30% au moyen du zinc qu'on ajoute au plomb fondu et dans lequel passe une partie de l'indium. Ce zinc est distillé a son tour, de sorte que dans le résidu il reste jusqu'à 4% *In*.

Ces plombs résiduels sont traités au moyen du chlorure de plomb, ce dernier réagissant avec l'indium d'après l'équation:

$3 PbCl_2 + 2 In = 2 InCl_2 + 3 Pb$ ; de la sorte l'indium passe dans la scorie qui est traitée à son tour par l'acide sulfurique dilué. On sépare la solution du sulfate de plomb, puis on précipite les métaux tels que l'antimoine et l'étain sur l'indium métallique et enfin ce dernier sur le zinc pur. L'indium spongieux est briqueté, fondu sous l'eau dans un autoclave et coulé en forme. Nous avons traité de la sorte quelques tonnes de ce résidu et obtenu près de deux kilogrammes d'indium métallique,

On pourrait obtenir de cette façon près de 150 à 200 kg d'indium par an d'une teneur de 99,9%.

Usine de zinc à Celje, Slovente  
et Institut de métallurgie  
de Serbie à Belgrade

Reçu, mars 1953.

#### Литература

- 1) Zeitschr. f. Erzbergbau u. Met. (Erzmetall) II. 14 (1949).
- 2) Metall u. Erz 37, 171 (1940).
- 3) J. chem. Soc. 141 (1943).
- 4) Metall u. Erz 37, 401 (1940).
- 5) Trans. Electrochem. Soc. 85, 77 (1944).

*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.*

## S O M M A I R E Vol 18

No. 8

	Page
<i>N. A. Pushin</i> : Binary Systems Containing Different Organic Substances with Halogen Compounds of <i>Si, Ti, Sn, Sb</i> and <i>Bi</i> . . . . .	469
<i>Gjorgje Stefanović</i> and <i>Mirjana Hranisavljević</i> : Reactions of bisurethanes . . . . .	481
<i>Cyrille Jalatchitch</i> : La distillation sélective comme méthode d'extraction du cadmium de la poudre de zinc . . . . .	491
<i>Cyrille Jelatchitch</i> : Sur la possibilité d'utiliser les produits de l'Usine de zinc à Celje (Yougoslavie) pour la production de l'indium métallique . . . . .	507

### Comité de Redaction:

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. Ing. *A. Horović*,  
Pharm. dipl. *B. Rašajski*.

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ. бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### **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, 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.

R 6544

Књига 18

1953

Свеска 9

---

**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

1953

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

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Панша С. Тушунџић и Милица Лилер</i> : Електрична проводљивост, вискозитет и густина течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама . . . . .	521
<i>Панша С. Тушунџић и Ђура Косановић</i> : Индекс преламања течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама .	541
<i>Александар Хоровиц и Душан Свешел</i> : Тиксотропија раствора меркури-сулфосалицилне киселине. I. Механизам стварања меркури-сулфосалицилне киселине . . . . .	555
<i>Александар Хоровиц и Драгослав Павловић</i> : Прилог познавању етера целулозе. III. Зависност вискозитета карбоксиметил-целулозе од степена супституције . . . . .	567
<i>Борђе Стефановић, Јелена Бојановић и Вера Ванђел</i> : Добивање симетричних бисамида . . . . .	579

### 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 инж. А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски

## Електрична проводљивост, вискозитет и густина течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама

од

Панте С. Тутунџића и Милице Лилер

У циљу упознавања структуре бинарних система и утицаја сложености молекула компонената на особине система испитали смо електричну проводљивост, вискозитет и густину течних система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином. Наше нарочито интересовање привлачи структура раствора у сумпорној киселини, због чега је у овим системима она била стална компонента. Понашање масних киселина према сумпорној киселини, у којој долазе до изражаја њихове базне особине у смислу Бренстедове теорије, колико је нама познато, није до сада систематски испитано, изузимајући донекле сирћетну киселину (1, 2, 3, 4), док је њихово понашање према базним материјама било већ предмет испитивања и то нарочито у погледу вискозитета (5, 6, 7, 8).

Електрична проводљивост ових система знатно превазилази електричне проводљивости појединих чистих компонената. Пошто вискозитет система јако варира са саставом и тиме, као што је познато, може да утиче на проводљивост система до те мере да доводи до неправилних закључака у погледу промене проводљивости, одређивали смо и вискозитет као особину која се при приказивању проводљивости мора узети у обзир, а и сама за себе врло изразито указује на промене у структури течних система. За одређивање вискозитета по Оствалду биле су потребне и густине система и оне су одређиване као трећа особина из чијих се промена са саставом могу такође добити подаци за разјашњење структуре ових смеша. Сва ова испитивања изведена су на два температурама (25° и 40°) у циљу упознавања утицаја температуре и ради добијања могућности за разматрање температурних коефицијената проводљивости којима неки аутори (4) придају, по нашем мишљењу, исувише велики значај за упознавање збивања у бинарним системима.



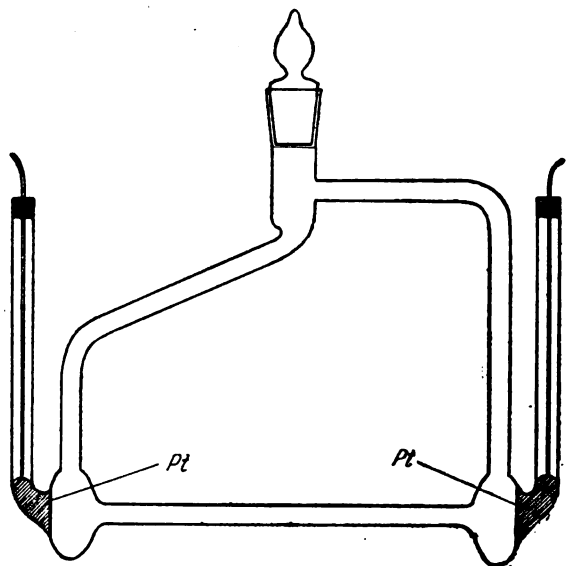
Чистоћи материја које су испитиване поклоњена је нарочита пажња. Чиста 100%<sub>0</sub>-на сумпорна киселина припремљена је по методи *J. Kendall*-а и *C. D. Carpenter*-а (9) и имала је тачку топљења 10,46° а електрична проводљивост  $\kappa_{25}^{\circ}$  износила је  $1,04 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , што је у пуној сагласности са подацима из литературе (10, 11, 12 и др.). Индекс преламања  $n_D^{20}$  имао је вредност 1,41824 (33). Чиста сирћетна киселина добивена је фракционом дестилацијом у апаратури са фракционом колоном по *Vigreux*-у, а завршно отклањање последњих остатака воде из киселине са тачком топљења од 16,4° – 16,5° вршено је помоћу триацетилборида по методи *W. C. Eichelberger*-а и *V. K. La Mer*-а (13). На овај начин приправљена киселина која је употребљавана за испитивање имала је тачку топљења од 16,55° – 16,60° и индекс преламања  $n_D^{20} = 1,37163$ . Пропионска киселина припремљена је фракционом дестилацијом под 18 mm Hg чисте пропионске киселине фирме *J. D. Riedel — E. de Haën*-а и имала је тачку топљења од – 20,8° и индекс преламања  $n_D^{20} = 1,38659$ , што би одговарало киселини са 99,8 мол %<sub>0</sub> (14). Бутерна киселина која је добијена фракционом дестилацијом под 18 mm Hg препарата purissimum фирме *Kahlbaum* имала је тачку топљења од – 5,2° и индекс преламања  $n_D^{20} = 1,39840$ , што је одговарало чистоћи киселине од 99,8 мол %<sub>0</sub> (14). Електрична проводљивост свих трију чистих масних киселина које су употребљене за испитивања била је мања од  $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Чување и узимање свих чистих супстанци вршено је на начин који је у принципу исти као онај који препоручује *A. Hantzsch* (10).

*Електрична проводљивост* је мерена по класичној Колраушовој методи помоћу жичног моста на мермерном бубњу фирме *Hartmann* и *Graup* и осцилатора *Philips* који даје наизменичну струју око 1000 Hz. Као индикатор положаја беструјности служила је телефонска слушалица везана преко појачивача EPS 186 и стабилизатора напона EPS 136. Отпорна кутија фирме *Trüb* и *Täuber* од 11110,5  $\Omega$  употребљавана је као познат променљив отпор. Темперирање раствора за одређивање специфичне проводљивости вршено је у термостату са водом са тачношћу од  $\pm 0,05^{\circ}$ . Употребљени термометар контролисан је на 0° смешом леда и воде и на 32,38° по прелазној тачки  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ . Установљена корекција узимана је у обзир и на 25° и на 40°. Проводљивост је одређивана у двама посудама које су конструисане за ова мерења (сл. 1), са електродама од глатке платине да би се избегла атсорпција. Њихови отпорни капацитети од 70, 25  $\text{cm}^{-1}$  односно 29,92  $\text{cm}^{-1}$  одређивани су са стандардним D/10 раствором калијумхлорида, справљеним по *G. Jones*-у и *B. C. Bradshaw*-у (15). Мерени отпори кретали су се већином у границама од 600 до

7000  $\Omega$  и тачност мерења је била око 0,1%. Код смеша са високим садржајем масних киселина мерени су отпори и од 100.000 до 200.000  $\Omega$ , при чему је тачност мерења била смањена до 0,5%.

Смеше су справљане по тежини мерењем у ваздуху са месинганим теговима, без корекције мерења на вакуум, непосредно у посудама за проводљивост, чија је конструкција врло погодна за то, јер омогућује лако и потпуно мешање.



Сл. 1

Проводљивост смеша сумпорна-сирћетна киселина опадала је око 0,5% од првобитно измерене вредности у току прва два часа после справљања смеше. После те мале промене проводљивост се није више мењала ни после стајања од 24 часа. Из тога разлога су мерења проводљивости ових смеша вршена после стајања од најмање 2 часа. Смеше сумпорне киселине са пропионском и бутерном киселином задржавале су стално своју почетну проводљивост.

*Вискозитет* смеша мерен је Оствалдовим вискозиметром на чијим крајевима су се налазиле цеви са калцијум-хлоридом ради заштите од влаге. Темперирање је вршено као и при одређивању проводљивости. При раду су употребљена два вискозиметра и то један за смеше малог вискозитета (чисте масне киселине и област малог садржаја сумпорне киселине) који је баждарен водом са временом истицања око 80 сек. и са вискозитетом воде према International Critical Tables (V, стр. 10) и други за вискозније смеше баждарен 60%-ним раствором сахарозе на 25° и 40° (16). Изра-

чунавање је вршено по формули  $\eta = Adt - \frac{Bd}{t}$ , где је  $A$  налажено из односа  $\frac{\eta_0}{d_0 t_0}$  (вредности за баждарни раствор), а  $B = \frac{1,12 \pi V}{8 \pi l}$  из димензија вискозиметра. Константе вискозиметра су на овај начин добивене са тачношћу од 0,3 %, из разлога што је време истицања за воду код првог вискозиметра било доста кратко и што раствори сахарозе које смо били принуђени да употребимо нису много препоручљиви за баждарење (17). Узимајући у обзир да је време истицања могло да се репродукује са тачношћу до 0,5 % и да запремину течности унесу у вискозиметар на 25° нисмо мењали при прелажењу на температуру од 40°, може се сматрати да су вредности вискозитета тачне до 1 %.

Смеше су справљане у засебној бочици са брушеним запушачем мерењем тежине у ваздуху са месинганим теговима.

*Густина* смеша одређивана је пикнометром са брушеним запушачем са капиларом, који се показао погодним за ова одређивања. Тешкоћу при овим одређивањима чинила је појава мехурова који се нарочито у вискозним смешама издвајају по зидовима посуде и тешко отстрањују. Дужим стајањем мехурови су већином могли да буду уклоњени и густине су могле да буду репродуковане са добром тачношћу. При раду са смешама великог вискозитета отстрањивање мехурова није било никада потпуно, тако да у тим случајевима грешке при мерењу густине износе  $\pm 0,0005$ , док је код мање вискозних смеша и чистих компонената густина могла бити одређена са тачношћу од  $\pm 0,0001$ .

Хемиско разлагање нижих масних киселина у чистој сумпорној киселини уз развијање гасова почиње према *Senderens* у *Aboulenc*-у (18) тек око 200°, те се стога тешко може претпоставити да је на температурама испод 100°, до којих су се смеше загревале при справљању, могло да дође до битнијег разлагања. Међутим и најмања разлагања, без утицаја на мерене особине, могла су да произведу мале запремине гасова који су у облику мехурића отежавали одређивања. Као један од узрока за појаву мехурова може се узети у обзир и смањена растворљивост гасова уопште у смешама у поређењу са њиховом растворљивошћу у појединим компонентама. Ова појава је опажена у случају растворљивости ваздуха и азотмооксида у систему сумпорна киселина — вода (19).

#### *Вискозитет система*

У погледу вискозитета испитиван је хомологи низ масних киселина до сада у више бинарних система, али увек само у односу на заједничку компоненту базног карактера (5, 6, 7, 8) према којој се оне понашају као киселине. У системима са водом (5), као и у системима са формаидом (6) опажена је појава све вишег максимума на изотермама вискозитета,

уколико се иде ка вишим киселинама. *Merry* и *Turner* (6) изводе на основу овог понашања општи закључак да је у системима у којима се као једна компонента смењују чланови неког хомологог низа, док друга компонента остаје иста, отступање од адитивности вискозитета утолико веће, уколико се у низу иде ка вишим члановима. Међутим, познији радови (7, 8) су показали да овај закључак нема општу важност, већ да напротив у неким системима идући ка вишим члановима низа масних киселина постаје максимум вискозитета све нижи, што значи да тежња ка стварању једињења бива све мања, тј. његова дисоцијација на компоненте све већа. Сличну појаву опазио је и *Курнаков* (20) код система калајтетрахлорида са разним естрима, у којима опада тежња ка стварању једињења са повећањем дужине алифатског ланца у естрима.

Вискозитет система сумпорна киселина — сирћетна киселина одређивали су *Drucker* и *Kassel* (1) на 15° и 76,5° и то свега за пет концентрација између 0 и 100 % сумпорне киселине. На основу њихових података интерполисали су *Hall* и *Voge* (3) изотерму за 25°. Наши подаци, приказани у табlici 1 углавном су сагласни са подацима наведених аутора (1). Вискозитет овог система одређивали су и *Briner*, *Hoekstra* и

Таблица 1

Вискозитет система сумпорна — сирћетна киселина у поазима

мол % $H_2SO_4$	$\eta_{25^\circ}$	$\eta_{40^\circ}$	$\frac{\Delta \eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^\circ}} \cdot 100$
0	0,01121	0,009136	1,23
10,10	0,04831	0,08193	2,26
19,40	0,1795	0,09778	3,03
29,69	0,5178	0,2484	3,47
39,69	0,9495	0,4320	3,63
43,16	1,062	0,4833	3,63
49,52	1,133	0,5223	3,59
54,10	1,066	0,5084	3,48
59,99	0,8696	0,4435	3,27
63,90	0,7157	0,3851	3,08
72,24	0,4470	0,2658	2,70
79,91	0,3118	0,1963	2,47
89,74	0,2418	0,1534	2,44
94,64	0,2327	0,1463	2,48
100,00	0,2419	0,1480	2,59

*Susz* за 25° (2) и дали су вредности „апсолутног вискозитета“ које су, међутим, веће око четири пута од наших вредности у поазима.

Вискозитет система сумпорна киселина — пропионска киселина и сумпорна киселина — *n* бутерна киселина, колико је нама познато, није до сада испитиван. Наши резултати мерења вискозитета ових система приказани су у таблицама 2 и 3.

Таблица 2

Вискозитет система сумпорна — пропионска киселина у поазима

мол % $H_2SO_4$	$\eta_{25^\circ}$	$\eta_{40^\circ}$	$\frac{\Delta \eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^\circ}} \cdot 100$
0	0,01000	0,00833	1,11
10,01	0,02659	0,01950	1,78
19,92	0,08583	0,05408	2,44
29,69	0,2330	0,1301	2,95
39,68	0,4959	0,2585	3,26
49,78	0,7640	0,3782	3,37
54,76	0,8034	0,3995	3,36
59,56	0,7780	0,3985	3,25
69,52	0,5362	0,2990	2,95
80,04	0,3289	0,2045	2,52
90,01	0,2499	0,1583	2,44
100,00	0,2419	0,1480	2,59

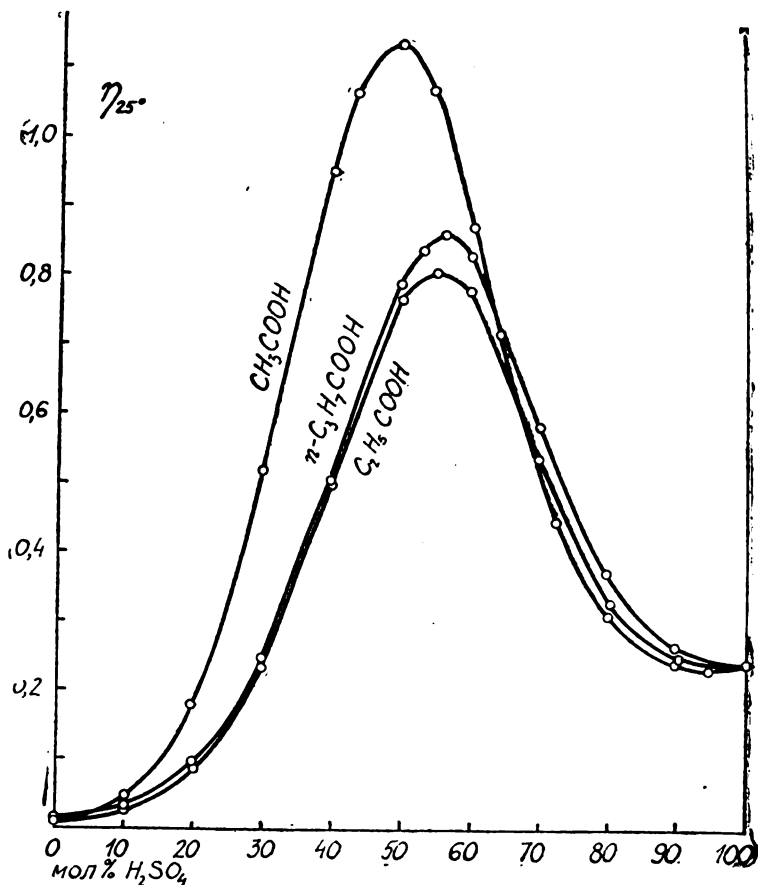
Таблица 3

Вискозитет система сумпорна — п-бутерна киселина у поазима

мол % $H_2SO_4$	$\eta_{25^\circ}$	$\eta_{40^\circ}$	$\frac{\Delta \eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^\circ}} \cdot 100$
0	0,01496	0,01172	1,44
10,09	0,03298	0,02351	1,91
19,74	0,09655	0,06065	2,48
29,80	0,2468	0,1881	2,94
39,56	0,5043	0,2627	3,19
49,63	0,7872	0,3966	3,31
52,85	0,8353	0,4217	3,30
56,13	0,8096	0,4383	3,26
59,72	0,8279	0,4318	3,19
69,84	0,5826	0,3355	2,83
79,56	0,3722	0,2290	2,57
89,62	0,2665	0,1681	2,46
100,00	0,2419	0,1480	2,59

Прилазећи испитивању понашања масних киселина у сумпорној киселини могла су се очекивати три случаја. Ако би се претпоставило да ће масне киселине с обзиром на њихове приближно једнаке јачине у води (константа дисоцијације  $K \approx 10^{-5}$ ) у подједнакој мери реаговати са сумпорном киселином, онда би због веће сложености молекула виших чланова низа вискозитет био све већи у системима са сваким даљим чланом низа. С друге стране, ако би се опадање јачине узајамног дејства ових масних киселина са базама (7, 8) протумачило опадањем њихове јачине у хомологом низу, не узимајући у обзир аномално понашање бутерне киселине, онда би у системима са сумпорном киселином, у којима долазе до изражаја њихове базне особине, напротив јачина узајамног дејства расла. И најзад, ако би дошао до изражаја утицај све већег броја С-атома у молекулу киселина, какав је опазно Курнаков (20), где се и поред електропозитивног утицаја алифатског ланца појављује са његовим порастом опадање јачине узајамног дејства, онда би се јавило опадање и вискозитета, без обзира на мале разлике у киселости или базности ових киселина.

Из упоређења изотерми вискозитета испитаних система (сл. 2) види се јасно знатно јаче дејство сирћетне киселине са сумпорном, него што је то случај са њеним хомологама. Код система са сирћетном киселином максимум вискозитета одговара моларном односу 1:1, из чега се намеће закључак о стварању једињења  $H_2SO_4 \cdot CH_3COOH$ , за које Kendall (21)



Сл. 2

наводи да је успео да га изолује кристализацијом и да му одреди тачку топљења  $-2,5^{\circ}$ . Заобљеност максимума вискозитета упућује на термичку дисоцијацију овог једињења на компоненте. С обзиром на велику разлику у вискозитету компонената могао би максимум да буде померен на страну сумпорне киселине као вискозније компоненте (22). Мало померање максимума на страну сумпорне киселине са повишењем температуре (сл. 6), које се појављује код сва три испитана система као последица даље термичке дисоцијације једињења, указује на то да би се на нижим температурама

овај максимум налазио у области испод 50 мол % сумпорне киселине. Стога би се могло претпоставити да постоји и једињење  $H_2SO_4 \cdot 2CH_3COOH$ . *Усанович* и *Наумова* (4) сматрају вероватним постојање тога једињења на основу истог правила о померању максимума вискозитета код ирационалних система и на основу разматрања о температурном коефицијенту проводљивости. Међутим, *Hutchison* и *Chandlee* наводе (23) да при растварању сумпорне киселине у сирћетној не долази до стварања јона  $SO_4^{''}$ , већ само јона  $HSO_4'$ , што говори против стварања овог једињења. Осим тога закључак *Усановича* и *Наумове* о стварању једињења  $H_2SO_4 \cdot 2CH_3COOH$  изведен је на основу максимума на кривој релативног температурног коефицијента проводљивости за који они тврде да се налази око 33 мол % сумпорне киселине. Уствари овај максимум и према самим њиховим, а и према нашим резултатима лежи око 40 мол % сумпорне киселине при свим температурама. Из ових разлога постојање једињења  $H_2SO_4 \cdot 2CH_3COOH$  не може се сматрати доказаним.

Код система сумпорна — пропионска киселина померен је максимум вискозитета на 55 мол % сумпорне киселине и знатно је нижи и поред веће сложености молекула пропионске киселине (сл. 2). Помереност максимума на страну вискозније компоненте указује на већу дисоцијацију створеног једињења  $H_2SO_4 \cdot C_2H_5COOH$ .

Изотерме система сумпорна — *n*-бутерна киселина леже целим својим током изнад изотерми са пропионском киселином, ма да је максимум на 25° померен на 56 мол % сумпорне киселине, што указује на још већу термичку дисоцијацију насталог једињења у овом систему (сл. 2). Стога се више вредности вискозитета морају приписати превази утицаја сложености молекула бутерне киселине над утицајем положаја равнотеже створеног једињења на изотерму вискозитета. С обзиром на јачу дисоцијацију посталог једињења требало би да постоји опадање максимума и оно се свакако појављује, али услед утицаја веће сложености молекула бутерне киселине лежи изотерма вискозитета за овај систем ипак изнад изотерме вискозитета система са пропионском киселином.

Из изотерми вискозитета сва три система види се јасно да се појављује суперпозиција два ефекта. С једне стране појављује се опадање узајамног дејства у смислу опажања *Курнакова* (20), без обзира на то што би свака следећа киселина у овом низу требало да има јаче базне особине од претходне, а с друге стране већа сложеност молекула бутерне киселине изазива већи вискозитет у систему са сумпорном киселином него ли пропионска, иако је створено једињење јаче дисоцирано на компоненте. Распадање асоцијата обеју компонената у сва три испитана система испољава се кроз конвексност изотерми вискозитета према апсциси са обе стране максимума (22).

### Специфична проводљивост система

Електрична проводљивост система који садрже масне киселине мање је испитивана од вискозитета, изузимајући систем сумпорна киселина — сирћетна киселина који је испитиван више пута. *Hall* и *Voge* (3) су поред овог система испитали и тернерни систем са водом на 25°. Резултати које смо ми добили (таблица 4) у врло доброј су сагласности са овим мерењима. Са нашим подацима у доброј су сагласности и резултати мерења *М. Кнежевића* (24) добивени на температурама од 18° и 40° са сирћетном киселином са тачком топљења од 15,7°, што одговара 99,5 %-ној киселини, изузимајући области максималних проводљивости где су оне знатно више од наших. Утицај влаге није био осетан, што се и могло очекивати на основу испитивања тернерног система са водом према *Hall*-у и *Voge*-у (3). Поред тога проводљивост овог система одређивали су на 0°, 10°, 20° и 30° *Усачовић* и *Наумова* (4), али се њихове вредности знатно разликују од вред-

Таблица 4

Специфична проводљивост система сумпорна-сирћетна киселина

мол % $H_2SO_4$	$\kappa_{25^{\circ}} \cdot 10^3$	$\kappa_{40^{\circ}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta \kappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\kappa_{25^{\circ}}} \cdot 100$	$\eta_{25^{\circ}} \cdot \kappa_{25^{\circ}} \cdot 10^3$
2,56	0,0236	0,0302	1,86	
5,60	0,1760	0,2290	2,01	0,0044
9,11	0,4896	0,6710	2,47	
13,26	0,7994	1,163	3,04	0,0616
18,82	1,058	1,641	3,72	
19,66	1,079	1,706	8,87	0,1975
23,32	1,124	1,854	4,32	
26,74	1,134	1,945	4,76	0,451
27,03	1,135	1,955	4,82	
29,94	1,128	1,985	5,06	
32,30	1,121	1,999	5,22	0,701
36,25	1,125	2,038	5,42	
39,37	1,135	2,071	5,50	1,061
43,69	1,226	2,234	5,48	
48,03	1,338	2,412	5,36	1,517
49,86	1,396	2,515	5,34	
54,10	1,704	3,000	5,07	1,817
60,58	2,407	3,976	4,34	
64,05	2,989	4,747	3,92	2,12
67,575	3,745	5,763	3,59	
71,44	4,691	6,960	3,22	2,18
76,54	6,008	8,657	2,94	
80,74	7,025	9,956	2,78	2,11
83,91	7,559	10,628	2,71	
85,72	7,718	10,797	2,66	
87,28	7,752	10,831	2,65	
87,78	7,740	10,838	2,67	
89,085	7,707	10,785	2,66	
90,62	7,465	10,442	2,66	1,79
93,41	6,812	9,563	2,69	
95,07	6,031	8,497	2,78	
97,04	4,675	6,575	2,71	
98,41	3,138	4,453	2,79	
100,00	1,04	1,71	4,29	0,252



ности *Hall*-а и *Voge*-а и наших, и њихова изотерма проводљивости за 20° лежи изнад наше криве за 25°. Разблажени раствори сумпорне киселине у сирћетној киселини били су предмет вишеструких испитивања (3, 25, 26, 27, 28). Проводљивост овог система мерили су на 25° и *Briner*, *Hoekstra* и *Susz* (2) и њихови резултати су за 10% и више нижи од наших.

Системи сумпорне киселине са пропионском и бутерном киселином, колико се могло установити, нису били до сада у погледу проводљивости предмет испитивања. Резултати које смо добили за ове системе приказани су у таблицама 5 и 6.

На изотермама проводљивости система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином очекивало се да ће се појавити утицај све веће сложености јона  $RCOOH_2^+$ , тј. опадање њихове покретљивости идући од сирћетне ка бутерној киселини, узевши у обзир и промене

Таблица 5

Специфична проводљивост система сумпорна-пропионска киселина

мол % $H_2SO_4$	$\kappa_{25^\circ} \cdot 10^3$	$\kappa_{40^\circ} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta\kappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\kappa_{25^\circ}} \cdot 100$	$\eta_{25^\circ} \cdot \kappa_{25^\circ} \cdot 10^3$
10,53	0,1351	0,1702	1,78	0,00892
18,31	0,5063	0,7139	2,73	0,0375
24,90	0,7703	1,161	3,38	
30,56	0,9114	1,441	3,88	0,228
33,53	0,9663	1,561	4,11	
38,94	1,0265	1,723	4,53	0,487
45,93	1,130	1,941	4,78	
51,94	1,308	2,247	4,78	1,037
57,96	1,625	2,726	4,52	
60,28	1,849	3,048	4,32	1,413
65,78	2,616	4,096	3,77	
70,85	3,652	5,431	3,25	1,847
74,93	4,592	6,659	3,00	
77,10	5,121	7,302	2,84	
81,97	6,252	8,837	2,76	1,918
87,22	6,994	9,798	2,67	
88,99	7,011	9,825	2,68	
92,42	6,781	9,475	2,65	1,662
94,55	5,911	8,314	2,71	
96,86	4,734	6,659	2,71	
98,29	3,065	4,345	2,78	
100,00	1,04	1,71	4,29	0,252

вискозитета у систему. Изотерме проводљивости стварно показују све ниже вредности проводљивости идући од сирћетне киселине ка бутерној (сл. 3). Ово може бити последица с једне стране смањене покретљивости јона  $RCOOH_2^+$ , а с друге стране и мањег броја јона, због све мање стабилности једињења сумпорне киселине и масних киселина, која тек својом електролитичком дисоцијацијом дају јоне као преносиоце електрицитета у овим смешама.

Таблица 6

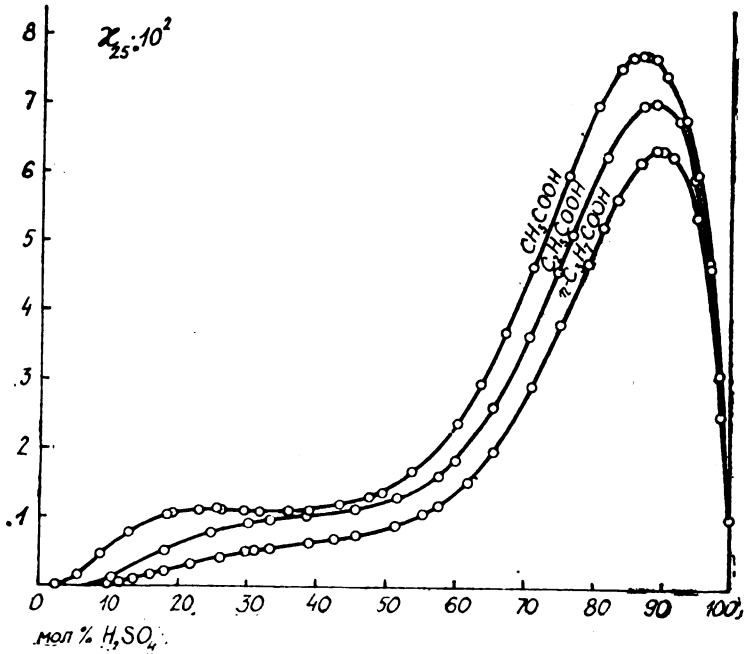
Специфична проводљивост система сумпорна — *n*-бутерна киселина

мол % $H_2SO_4$	$\kappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\kappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta \kappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\kappa_{25^0}} \cdot 100$	$\eta_{25^0} \cdot \kappa_{25^0} \cdot 10^2$
10,22	0,02902	0,03468	1,30	0,01015
12,11	0,05749	0,07304	1,80	
14,09	0,1029	0,1375	2,24	
16,50	0,1601	0,2231	2,62	
18,41	0,2158	0,3075	2,83	
22,21	0,3137	0,4644	3,20	0,0392
26,56	0,4219	0,6485	3,58	
31,48	0,5164	0,8245	3,98	0,1495
33,74	0,5546	0,8972	4,12	
39,41	0,6420	1,076	4,51	0,321
43,09	0,6970	1,181	4,63	
46,33	0,7573	1,296	4,75	
51,80	0,8924	1,525	4,73	0,785
55,83	1,064	1,811	4,68	
58,12	1,200	2,049	4,49	
62,37	1,541	2,500	4,14	1,187
65,95	1,990	3,099	3,72	
71,60	2,939	4,377	3,26	1,572
75,63	3,849	5,587	3,01	
79,43	4,727	6,737	2,83	
81,59	5,243	7,427	2,78	1,783
83,71	5,654	7,983	2,75	
87,08	6,189	8,694	2,70	
89,16	6,371	8,936	2,69	
90,18	6,344	8,921	2,71	1,680
91,70	6,272	8,803	2,69	
95,09	5,394	7,587	2,71	
96,52	4,747	6,691	2,78	
98,81	2,518	3,607	2,88	
100,00	1,04	1,71	4,29	0,252

Утицај вискозитета на изотерме проводљивости испољава се у знатном опадању проводљивости у смешама високог вискозитета, ма да максимум вискозитета ни у једном систему не одговара минимуму проводљивости (сл. 6). Максималне вредности проводљивости налазе се у систему са сирћетном киселином код 87,5 мол %, са пропионском код 89 мол %, а у систему са бутерном киселином код 90 мол % сумпорне киселине, тј. померене су ка све већем садржају сумпорне киселине, паралелно са померањем максимума вискозитета у истом смислу.

Много веће вредности проводљивости у области високог садржаја сумпорне киселине свакако треба приписати њеној великој константи диелектрицитета ( $\epsilon_{H_2SO_4}^{20^0} = 84$ , према *P. Walden*-у), како су то већ приметили *Hall* и *Voge* (3), због које је дисоцијација створеног једињења на јоне у области сумпорне киселине далеко већа, него у области масних киселина ( $\epsilon_{C_3H_7COOH}^{20^0} = 6,4$ ;  $\epsilon_{C_2H_5COOH}^{17^0} = 3,18$ ;  $\epsilon_{C_3H_7COOH}^{20^0} = 2,85$ ) (29). Изотерме  $\kappa \cdot \eta$  (сл. 4), код којих се приближно елиминише утицај вискозитета на покретљивост јона ("коригована проводљивост"), остају несиметричне са максимумом у области високог садржаја сумпорне киселине, што значи да велика

разлика у вискозитету између сумпорне киселине и масних киселина (сумпорна киселина је приближно 25 пута вискознија) није једино одговорна за несиметрију изотерма проводљивости, већ постоји свакако још један фактор, наиме велика константа диелектрицитета сумпорне киселине.



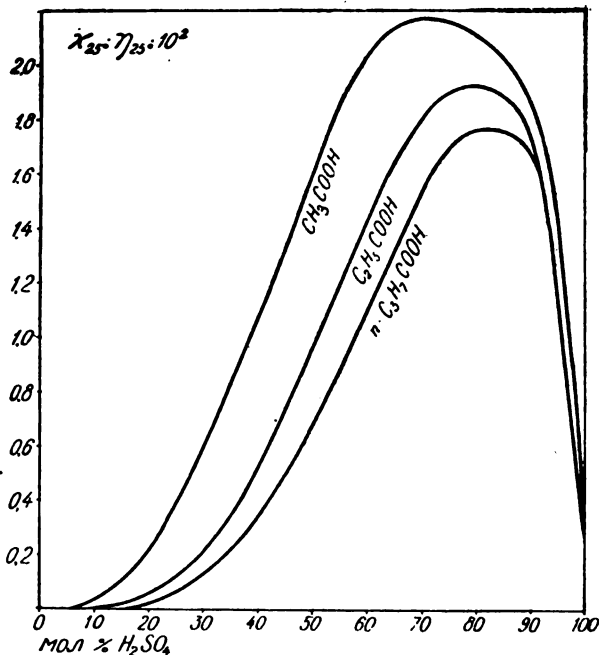
Сл. 3

Оваква разматрања о проводљивости претпостављају јонску миграцију као механизам провођења у овим смешама. Међутим, не треба губити из вида да је механизам провођења протонским скоковима врло вероватан у растворима у сумпорној киселини (30), те се можда и у овим смешама добар део електрицитета преноси на овај начин.

Релативни температурни коефицијент проводљивости  $C = \frac{\chi_{40^\circ} - \chi_{25^\circ}}{\chi_{25^\circ}} \cdot \frac{10^2}{\Delta t}$  одређивали су за систем сумпорна — сирћетна киселина пре нас *Усајович* и *Наумова* (4). Они долазе на основу својих резултата до мало оправданог закључка да ова крива има максимум на приближно 33,3 мол % сумпорне киселине. Наши резултати, међутим, јасно показују максималну вредност релативног температурног коефицијента на 42 мол % сумпорне киселине (сл. 6), а при пажљивом графичком приказивању њихових резултата добија се такође максимум на око 40 мол %.

Према нашим резултатима температурни коефицијенти проводљивости показују следеће максимуме (таблице 4—6, сл. 6):

сумпорна-сирћетна киселина на 42 мол % сумпорне киселине  
сумпорна-пропионска киселина на 49 мол % сумпорне киселине  
сумпорна-*n*-бутерна киселина на 50 мол % сумпорне киселине  
у сагласности са положајем максимума на кривама релативног  
температурног коефицијента вискозитета (табл. 1–3, сл. 6).



Сл. 4

### Густина система

Подаци за густину система сумпорна-сирћетна киселина  
који се налазе у литератури (1,2,4) углавном одговарају нашим

Таблица 7

Густина система сумпорна-сирћетна киселина и отступање  
густине од адитивности

мол. % $H_2SO_4$	$d_{40}^{25}$	$d_{40}^{40}$	$\Delta d_{25} \cdot 10^2$
0	1,0437	1,0276	0
10,10	1,1550	1,1390	3,5
19,40	1,2555	1,2394	6,5
29,69	1,3577	1,3417	8
39,69	1,4504	1,4343	10
43,16	1,4799	1,4641	10
49,52	1,5324	1,5165	10,5
54,10	1,5680	1,5527	10
59,99	1,6103	1,5944	10
63,90	1,6384	1,6228	9,5
72,24	1,6892	1,6748	8,5
79,91	1,7328	1,7183	6,5
89,74	1,7832	1,7685	3,5
94,64	1,8054	1,7909	2
100,00	1,8278	1,8187	0

результатима (таблица 7) Густине система сумпорна – пропионска киселина и сумпорна – *n*-бутерна киселина нису до сада одређиване. Наши резултати одређивања густина ових система и отступања од адитивности приказани су у таблицама 8 и 9.

Таблица 8

Густина система сумпорна-пропионска киселина  
и отступање густина од адитивности

мол % $H_2SO_4$	$d_{40}^{25^{\circ}}$	$d_{40}^{40^{\circ}}$	$\Delta d_{25^{\circ}} \cdot 10^3$
0	0,9884	0,9724	0
10,01	1,0700	1,0544	0,5
19,82	1,1587	1,1427	1
29,69	1,2478	1,2317	1,5
39,68	1,3387	1,3227	2
49,78	1,4290	1,4137	3
54,76	1,4710	1,4557	3
59,56	1,5121	1,4966	3
69,52	1,5930	1,5786	2,5
80,04	1,6758	1,6615	2
90,01	1,7528	1,7384	1
100,00	1,8278	1,8137	0

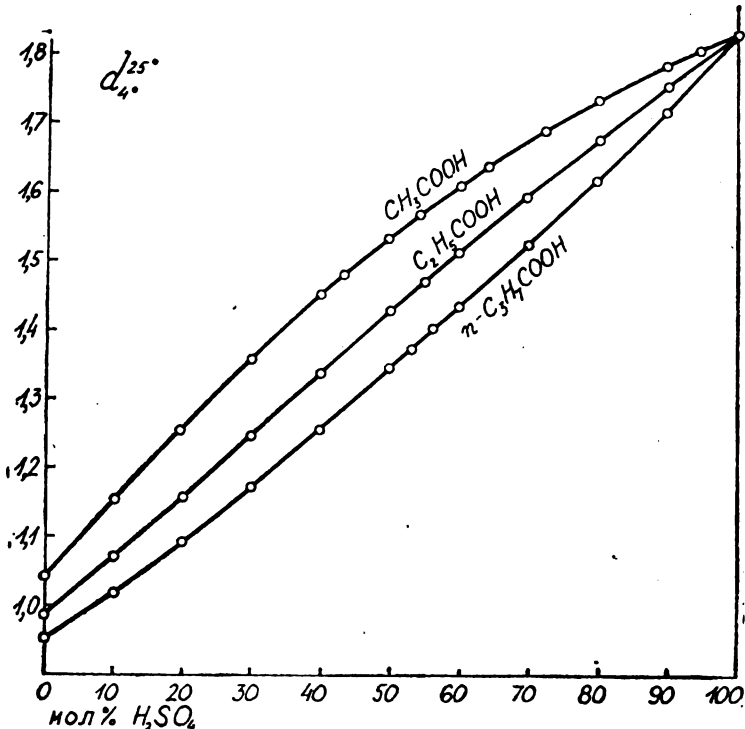
Таблица 9

Густина система сумпорна-*n*-бутерна киселина  
и отступање густина од адитивности

мол % $H_2SO_4$	$d_{40}^{25^{\circ}}$	$d_{40}^{40^{\circ}}$	$\Delta d_{25^{\circ}} \cdot 10^3$
0	0,9534	0,9391	0
10,09	1,0195	1,0049	-2,5
19,74	1,0953	1,0806	-3,5
29,60	1,1741	1,1592	-4
39,56	1,2571	1,2421	-4,5
49,63	1,3456	1,3301	-4,5
52,85	1,3734	1,3589	-4,5
56,13	1,4027	1,3876	-4,5
59,72	1,4347	1,4199	-4,5
69,84	1,5260	1,5117	-4
79,56	1,6166	1,6027	-3,5
89,62	1,7166	1,7024	-2
100,00	1,8278	1,8137	0

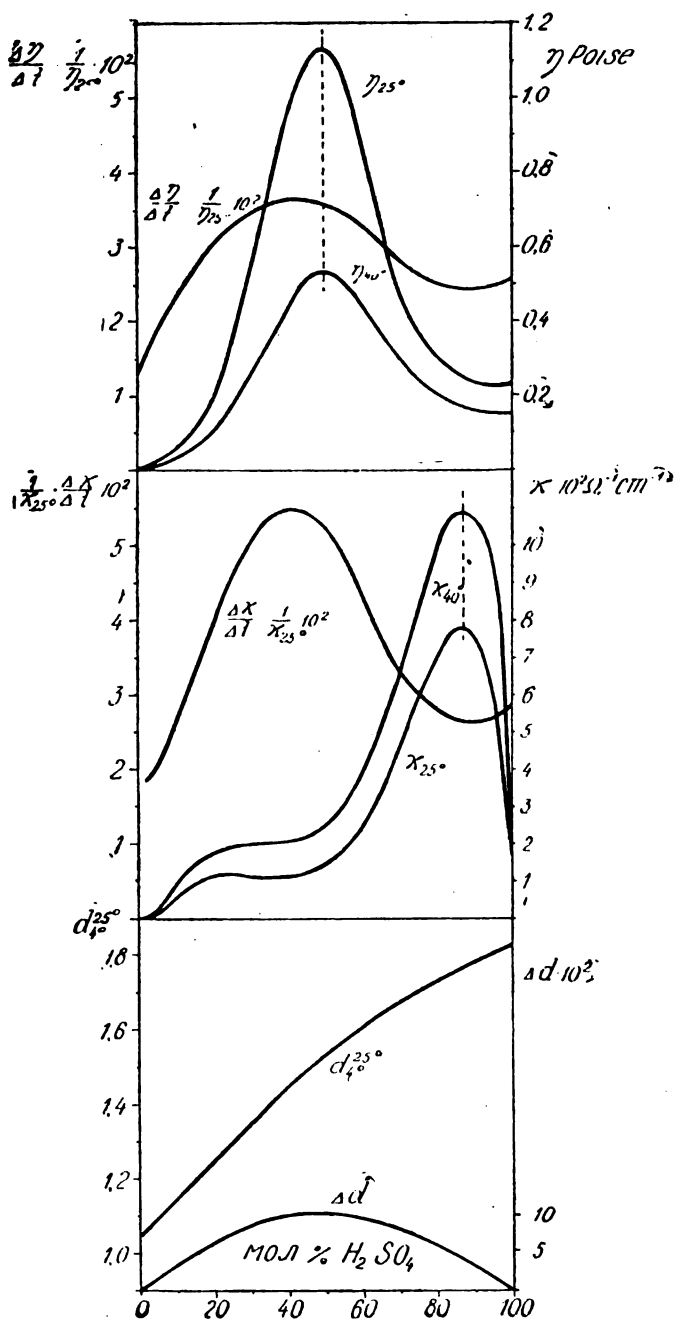
Из промена густине система са односом компонената могу се, као што је познато, изводити закључци о стварању једињења у систему, односно о распадању асоцијата компонената. Пошто су ниже масне киселине асоциране (степен асоцијације сирћетне киселине је 3,62) (31) и сумпорна киселина такође (степен асоцијације 32) (32), то се утицај распадања ових асоцијата суперпонира са утицајем стварања једињења у овим системима (слика 5). У систему са сирћетном киселином у коме долази до јаког узајамног дејства међу компонентама, изотерма густине знатно се помера ка вредностима вишим од адитивних, тј. указује на стварање једињења. Закључак о слабијем узајамном

дејству компонената у систему са пропионском киселином, који смо извели на основу изотерме вискозитета, налази своју потврду у изотерми густине, која, иако још конкавна према апсциси, знатно мање отстаје од адитивности. Утицај распадања асоцијата, који не долази до изражаја у систему са сирћетном киселином и донекле се може наслутити у систему са пропионском киселином, јасно преовлађује над утицајем стварања једињења у систему са бутерном киселином. Изотерма густине за овај систем постаје конвексна према апсциси (сл. 5)



Сл. 5

Из овога проистиче да изотерме густине не могу послужити као једина подлога за доношење закључака о збивању у системима, јер се, као што је показано, према изотерми густине система сумпорна – *n*-бутерна киселина не може запазити стварање једињења, а из промена густине система са сирћетном киселином распадање асоцијата. Њиховим упоређивањем са изотермама вискозитета види се да њихов ток зависи истовремено и од стварања једињења у систему и од распадања асоцијата. Максимално отстапање изотерме густине од адитивне праве налази се код система са сирћетном и бутерном киселином око 50 мол % сумпорне киселине, и то код прве у позитивном, а код друге у негативном смислу. Код про-



Сл. 6

пионске киселине померено је оно на 55 мол % сумпорне киселине, што значи да је утицај распадања асоцијата пропионске киселине у смислу смањивања густине већи у области са вишим садржајем пропионске киселине.

На основу изложених резултата и њихове дискусије долази се до општег закључка да константе дисоцијације ових киселина у води нису мера за јачину дејства које ће оне показивати било према базним, било према киселим супстанцама. Уколико је једињење које се ствара у систему релативно стабилно, опада његова стабилност у сваком случају идући ка вишим члановима низа. Ову појаву треба свакако приписати утицају стеричке сметње алифатског ланца, која се испољава и у опадању асоцијације самих масних киселина у хомологом низу. Повезивање ових двеју појава је логично кад се има у виду да је стварање водоничних веза, услед којих молекули масних киселина асоцирају, предходни стадијум у премештању протона, што претставља суштину њиховог узајамног дејства било са киселим, било са базним супстанцама. Овај рад, у датој интерпретацији постигнутих експерименталних резултата, по нашем мишљењу, претставља прилог посматрању утицаја стеричног ефекта молекула на облик дијаграма састав-особина бинарних система, чему је до сада у њиховом обрађивању поклањано мало пажње.

#### И в о д

Одређени су електрична проводљивост, вискозитет и густина система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином на 25° и 40° и израчунати одговарајући температурни коефицијенти.

На основу изотерми вискозитета утврђено је стварање једињења 1 : 1, које је све мање стабилно уколико се иде ка вишим члановима хомологог низа.

Специфична проводљивост испитаних система опада са повећањем алифатског ланца киселине. На ток изотерми проводљивости утичу како вискозитет, тако и константа диелектрицитета појединих компонената.

Максимуми релативног температурног коефицијента проводљивости сагласни су по положају са максимумима релативног температурног коефицијента вискозитета.

Изотерме густине показују јасно једновремени утицај и распадања асоцијата и стварања једињења у овим системима.

Опадање стабилности једињења, уколико се иде ка вишим члановима хомологог низа киселина, може се објаснити утицајем стеричке сметње алифатског ланца, што се испољава и у опадању асоцијације масних киселина у хомологом низу.

Хемиски Институт  
Српске Академије Наука  
Завод за физичку хемију  
и електрохемију  
Технолошког Факултета  
Београд

Примљено 4 априла 1953 год.



## ZUSAMMENFASSUNG

**Elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte flüssiger Systeme der Schwefelsäure mit niedrigen Fettsäuren**

von

Panta S. Tutundžić und Milica Liler

Es wurden die elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte der Systeme der Schwefelsäure mit Essigsäure, Propionsäure und *n*-Buttersäure bei 25° und 40° bestimmt und die entsprechenden Temperaturkoeffizienten berechnet.

Auf Grund der Viskositätsisothermen ist die Bildung von Verbindungen im Verhältnis 1:1 festgestellt worden, die mit den höheren Gliedern der homologen Reihe immer unbeständiger werden.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Systeme fällt mit steigender Kettenlänge der aliphatischen Säuren. Auf die Gestalt der Leitfähigkeitsisothermen sind sowohl die Viskosität, als auch die Dielektrizitätskonstante der Komponenten von Einfluss.

Die Maxima des relativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stimmen, ihrer Lage nach, mit den Maxima des relativen Temperaturkoeffizienten der Viskosität überein.

Die Dichteisothermen spiegeln deutlich den gleichzeitigen Einfluss des Zerfalls der Assoziate und der Bildung von Verbindungen in den untersuchten Systemen wieder.

Die Abnahme der Beständigkeit der Verbindungen mit immer höheren Gliedern der homologen Reihe der Fettsäuren, kann durch den Einfluss der sterischen Hinderung der aliphatischen Kette gedeutet werden, was auch in der Verkleinerung der Assoziation der Fettsäuren in der homologen Reihe zum Ausdruck kommt.

Chemisches Institut  
der Serbischen Akademie der Wissenschaften  
Institut für Physikalische Chemie u. Elektrochemie  
der Technologischen Fakultät  
Beograd

Eingegangen  
am 4. April 1953.

## Литература

- 1) K. Drucker, R. Kassel, Z. physik. Chem., 76, 367—84 (1911).
- 2) E. Briner, J. W. Hoekstra, B. Susz, Helv. Chim. Acta, 18, 693—700 (1935).
- 3) N. F. Hall, H. H. Voge, J. Am. Chem. Soc., 55, 239—46 (1933).
- 4) M. Усанович, А. Наумова, Жур. общей химии, 5, 712—18 (1935).
- 5) D. E. Tsakalotos, Compt. rend., 146, 1146—49 (1908).
- 6) E. W. Merry, W. E. S. Turner, J. Chem. Soc., 105, 748—59 (1936).
- 7) E. Angelescu, C. Eustatiu, Z. physik. Chem., A, 177, 263—76 (1936).
- 8) M. D želić, Rad jugoslav. akad. znanosti i umjetnosti, Knj. 263, Razr. priр.-mat. 82, 157—68 (1939).
- 9) J. Kendall, C. D. Carpenter, J. Am. Chem. Soc., 36, 2498—517 (1914).

- 10) *A. Hantzsch*, Z. physik. Chem., **61**, 257—312 (1908).  
 11) *F. Bergius*, Z. physik. Chem., **72**, 338—361 (1910).  
 12) *D. M. Lichty*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1834—46 (1908).  
 18) *W. C. Eichelberger, V. K. La Mer*, J. Am. Chem. Soc., **55**,  
 3638—34 (1933).  
 14) *R. R. Dreisbach, R. A. Martin*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2875—8  
 (1949).  
 15) *G. Jones, B. C. Bradshaw*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1780—1800  
 (1933).  
 16) *E. C. Bingham, R. F. Jackson*, J. Franklin Inst., **183**, 229—30  
 (1917); Bur. Stand. Bull., **14**, 58 (1917—18).  
 17) *J. C. Cragg, E. A. Evans*, J. Inst. Petroleum, **29**, 99—109 (1943).  
 18) *J. B. Senderens, J. Aboulenc*, Compt. rend., **185**, 1087—90 (1927).  
 19) *O. F. Tower*, Z. anorg. Chem., **50**, 382—88 (1906).  
 20) *N. S. Kurnakov*, Z. anorg. Chem., **135**, 81—117 (1924).  
 21) *J. Kendall, E. Brakeley*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1826—34 (1921).  
 22) *Н. К. Воскресенская*, „Вязкозиметрия двойных жидких систем“  
 у кнѣзи: *Н. С. Курнаков*, Введение в физико-химический анализ, Мос-  
 ква—Ленинград, 1940, 326 - 342.  
 23) *A. W. Hutchison, G. C. Chandlee*, J. Am. Chem. Soc., **53**,  
 2881—88 (1931).  
 24) *М. Кнежевић*, Дипл. рад, Београд, 1951 (необјављени резултати)  
 25) *J. M. Kolthoff, A. Willman*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007-13 (1934).  
 26) *B. W. Weidner, A. W. Hutchison, G. C. Chandlee*, J. Am. Chem.  
 Soc., **56**, 1285 - 87 (1934).  
 27) *W. C. Eichelberger, V. K. La Mer*, J. Am. Chem. Soc., **55**,  
 3635—38 (1933).  
 28) *A. Hantzsch, W. Langbein*, Z. anorg. allgem. Chem., **204**,  
 193—207 (1932).  
 29) *P. Drude*, Z. physik. Chem., **23**, 308 (1897); *P. Walden*, Z. physik.  
 Chem., **46**, 182 (1903).  
 30) *L. P. Hammet, F. A. Lowenheim*, J. Am. Chem. Soc., **56**,  
 2620—25 (1934).  
 81) *P. Walden, M. Centnerszwer*, Z. physik. Chem., A, **39**, 561 (1902).  
 32) *E. Astor, W. Ramsay*, J. Chem. Soc., **65**, 167—73 (1894).  
 83) *P. S. Tutundžić, Dj. Kosanović*, Bull. Soc. Chim. Belgrade, **18**,  
 541 (1953).



## Индекс преламања течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама

од

Панте С. Тутунџића и Ђуре Косановића

Током даљег проучавања структуре бинарних течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама и утицаја сложености молекула на особине система, испитан је индекс преламања бинарних система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском, *n*-бутерном киселином и водом, чију су електричну проводљивост, вискозитет и густину недавно испитали *П. С. Тутунџић* и *М. Лилер* (1).

Отступања индекса преламања од адитивности у течним бинарним системима указују на то да се при мешању две течности дешавају извесне промене у систему и да у тим случајевима долази до узајамног дејства компонената (2). Иако до сада није сасвим сигурно позната веза између индекса преламања и карактера узајамног дејства компонената бинарног течног система (стварања једињења, асоцијације, дисоцијације итд.) (3), ипак се, на основу облика изотерме индекса преламања — молекулски састав, величине отступања од адитивности и његовог смера, може у већини случајева извести закључак о каквим се променама, уколико оне настају, у датом систему ради. *А. Глазунов* (4) је дао прву класификацију изотерми индекса преламања бинарних система. Пошто се класификација *Глазунова* показала као непотпуна, дао је *В. Анос* (4) другу класификацију бинарних система по карактеру изотерми *n-c* (индекс преламања — моларни састав), поделивши их у четири групе. Како се обично при мешању двеју компонената одиграва у систему једновремено више разних промена које утичу на промену индекса преламања, то може доћи до неодређености у извесним групама класификације. Изотерме *n-c* конкавне према оси састава, карактеристичне за системе у којима се стварају једињена, могу даги и системи са асоцираним компонентама у којима се не стварају једињења, тако да није могућно разликовати ова два случаја само на основу изотерми *n-c* (5). Слично томе и изотерме конвексне према оси састава карактеристичне за системе са асоцираним компонентама не искључују стварање једињења (2). И поред наведених тешкоћа у класификацији система по изотермама *n-c*, може се одређивање индекса преламања

употребити као физичко-хемијска метода за проучавање течних бинарних система, и закључци изведени из оваквих испитивања слажу се у многим случајевима са резултатима који се добијају на основу осталих физичко-хемијских метода (4, 6, 7, 8).

Положај максимума који постоји често на изотермама  $n-c$  конкавним према оси концентрације код система у којима наступа стварање једињења, не одговара моларном односу једињења, него је померен на страну компоненте са већим индексом преламања (6). Због овога се на основу положаја максимума на изотермама  $n-c$  не могу изводити закључци о саставу једињења. *Пушин* и *Маџавуљ* (6,7) су показали да максимум на изотермама  $\Delta n-c$ , које приказују отступање од адитивности, одговара односу у коме се ствара једињење и да се положај овог максимума може користити за одређивање састава насталог једињења, што има своју важност само у извесним случајевима и са доста ограничења. Из промена температурног коефицијента са променом састава бинарних система исти аутори су извели закључак да функција  $dn/dt$  зависи од хемијске природе смеше и да се на основу кривих  $dn/dt-c$  могу доносити извесни закључци о саставу насталог једињења. Промене температурног коефицијента не могу се, међутим, користити у многим случајевима за упознавање природе смеше, зато што су оне врло често тако мале и неизразите да се на њима не могу заснивати никакви сигурни закључци.

Чисте материје које су употребљаване за ова испитивања припремане су по методама наведеним од стране *П. С. Тушунџића* и *М. Лилер* (1). Њихови индекси преламања одређени су на неколико температура и добивени резултати су упоређени са податцима из литературе.

*Сумпорна киселина*. Индекс преламања употребљене чисте сумпорне киселине у температурном интервалу од 20° до 40° имао је следеће вредности

$t^{\circ}$	20	25	30	35	40
$n_D$	1,41824	1,41720	1,41615	1,41510	1,41404

У овом истом интервалу је температурни коефицијент индекса преламања  $dn/dt = -0,000210$ .

Из литературе су познати само индекси преламања чисте сумпорне киселине које су одредили *A. Hantzsch* и *F. Düringen* (9) на 20°  $n_D^{20} = 1,41827$  и *Hess* (10) на 15°  $n_D^{15} = 1,42772$ , односно прерачунато на 20°  $n_D^{20} = 1,42617$ . Наша вредност на 20° у доброј је сагласности за вредношћу коју је добио *Hantzsch*, док се *Hess*-ова вредност знатно разликује. За температурни коефицијент индекса преламања сумпорне киселине нисмо нашли ни један податак у нама приступачној литератури.

*Сирћетна киселина* у температурном интервалу од 20° до 50° имала је индекс преламања

$t^{\circ}$	20	25	30	40	50
$n_D$	1,37173	1,36984	1,36795	1,36414	1,36033

У овом истом интервалу износио је температурни коефицијент индекса преламања  $dn/dt = -0,000380$ .

Индекси преламања сирћетне киселине и њихови температурни коефицијенти одређивани су до сада више пута и неке од тих вредности прерачунате на 20° наводимо ради упоређења:

	Le Blanc (11)	Eisenlohr (12)	Пушин Матавуљ (7)	Levitman Ermonenko (13)	Dreisbach Martin (14)	Timmermans (15)
$n_D^{20}$	1,37255	1,37300	1,3718	1,37190	1,37160	1,3739
$dn/dt \cdot 10^5$		-51 (18°-26°)	-40 (10°-40°)	-38,5 (10°-30°)	-33 (20°-25°)	-38

Из наведених вредности индекса преламања и температурног коефицијента види се да не постоји добро слагање. Наша вредност индекса преламања на 20° не отступа много од вредности *Dreisbach*-а и *Martin*-а и *Пушина* и *Матавуља* које су новијег датума, а вредност температурног коефицијента се слаже са вредностима *Timmermans*-а и *Levitman*-а и мало се разликује од вредности *Пушина* и *Матавуља*.

*Пропионска киселина* показивала је у температурном интервалу од 20° до 40° следеће индексе преламања

$t^{\circ}$	20	25	30	40
$n_D$	1,38659	1,38443	1,38225	1,37791

У овом интервалу била је вредност температурног коефицијента индекса преламања  $dn/dt = -0,000434$ .

Од вредности из литературе прерачунатих на 20° могу се навести следеће

	Zecchini (16)	Landolt (17)	Broughton (18)	Матавуљ Хојман (19)	Dreisbach Martin (14)
$n_D^{20}$	1,3868	1,38732	1,3870	1,3868	1,38650
$dn/dt \cdot 10^5$				-43,2 (20°-50°)	-44 (20°-25°)

Наша вредност за индекс преламања најбоље се слаже и у овом случају са вредношћу *Dreisbach*-а и *Martin*-а од које је виша, док је нижа од осталих вредности. Температурни коефицијент се добро слаже са вредношћу *Матавуља* и *Хојман*, а нешто је нижи од вредности *Dreisbach*-а и *Martin*-а.

*n*-Бушерна киселина. Индекс преламања *n*-бутерне киселине у температурном интервалу од 20° до 40° имао је следеће вредности

<i>t</i> <sup>o</sup>	20	25	30	40
<i>n</i> <sub>D</sub>	1,39809	1,39598	1,39388	1,38966

У овом интервалу имао је температурни коефицијент индекса преламања вредност  $dn/dt = -0,000421$ .

Ради упоређења наводе се неке од раније одређиваних вредности прерачунате на 20°

	Scheij (20)	Brühl (21)	Falk (22)	Dreisbach Martin (14)	Матавуљ (2)
<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,39906	1,39789	1,39789	1,39796	1,3979
$dn, dt \cdot 10^6$			-39,5	-43	-43
				(20°—25°)	(20°—50°)

Наше вредности за индекс преламања и температурни коефицијент мало се разликују од горе наведених вредности.

Индекс преламања течних смеша мерен је *Pulfrich*-овим рефрактометром (Zeiss Neukonstruktion — велики модел). Монохроматска светлост натријумове *D*-линије при којој је одређиван индекс преламања произвођена је натријумовом електричном сијалицом „Philips“. Израчунавање индекса преламања извођено је по формули

$$n_D^{20} = \sqrt{[n_D^{20}(P)]^2 - \sin^2 \alpha_D}$$

у којој је  $n_D^{20}(P)$  индекс преламања призме на 20°, а  $\alpha_D$  гранични угао преламања. Индекс преламања призме  $n_D^{20}(P)$  одређен је мерењем граничног угла преламања за воду на 20°, узимајући за индекс преламања чисте воде вредност  $n_D^{20} = 1,33300$ . Посудица на призми рефрактометра лепљена је стиролним лепком справљеним растварањем полистирола у бензолу или трихлоретилену, пошто остали лепкови који су испробани, нису сасвим постојани према концентрованој сумпорној киселини. *H. Kohner* (23) препоручује за агресивне растворе као што их гради сумпорна киселина лепљење посуднице пицеином, ма да пицеин, како смо се уверили, није сасвим отпоран према чистој сумпорној киселини, док *A. Hantzsch* и *F. Düringen* (9) препоручују лепак „Syndetikon“, који су они употребљавали и за који тврде да је отпоран и према јаким киселинама. Стиролни лепак који је употребљаван показао се врло постојаним према агресивним материјама и једина мана му је била недовољна механичка отпорност.

Смеше су справљане у погодним бочицама са брушеним запушачима и темпериране су у *Höppler*-овом ултратермо-

стату са тачношћу од  $\pm 0,05^\circ$ . Темперирање призме рефрактометра и грејача вршено је употребом истог термостата. Пошто је рађено са киселинама, сребрни грејач рефрактометра није могао бити стављан непосредно у раствор у посудници на призми рефрактометра, већ је на грејач био навучен стаклени омотач, што је донекле ометало брзо преношење топлоте. Претходно темперирана течна смеша сипана је брзо у посудницу на призми рефрактометра и одмах је читан угао скретања, што је поновљено после пет и десет минута. На температури од  $20^\circ$ , блиској собној температури, није било разлике између мерења изведених одмах после сипања течности у посудницу и доцније. На температури од  $30^\circ$  која се знатно разликовала од собне ( $19^\circ - 22^\circ$ ), постојала је мала разлика у индексу преламања мереном одмах после сипања течности у посудницу и после неког времена. Између делова призме који су се налазили у додиру са водом за темперирање и делова у додиру са ваздухом постајао је пад температуре и призма није могла бити добро и једнолично темперирана. И у случају стављања грејача у посудницу остаје још увек велика вертикална површина призме изложена собној температури, услед чега настају ремећећи температурни градијенти (15), те се течност не може потпуно темперирати, што доводи до малих отступања. Да би се ово избегло препоручује се стављање инструмента у кутију која може да се темперира (15).

Справљање смеша по тежини вршено је у погодним затвореним посудницама мерењем у ваздуху са месинганим термовима. Корекција на вакуум није вршена.

Индекс преламања бинарних система са хомологним низом масних киселина као једном компонентом испитиван је до сада више пута. *E. Angelescu* и *C. Eustătiu* (3) испитивали су системе *o* и *m*-толуидина, а *П. Машавуљ* и *Ј. Хојман* (2,19) хинолина и пиридина са масним киселинама. Поред тога испитиване су поједине масне киселине у већем броју система. У системима са *o*- и *m*-толуидином и хинолином показује се опадање отступања од адитивности уколико се иде ка вишим члановима низа масних киселина. *П. Машавуљ* (2) је покушао да објасни ово смањивање отступања од правила и нашао је да се ни јачина киселине ни фактор асоцијације не мењају у потпуности упоредо са отступањима од правила мешања. Услед тога што има више фактора који утичу на индекс преламања течних бинарних система, већином није могућно помоћу једног од њих објаснити промене које наступају. Поред тога он је (2, 19) утврдио да се температурни коефицијент асоцијације мења упоредо са отступањем од адитивности у смешама хинолина и пиридина са масним киселинама и сматра да овај коефицијент даје приближну меру привлачних сила међу молекулама асоциране компоненте.



Индекс преламања система сумпорна киселина-вода испитиван је до сада више пута (9, 10, 11, 24, 25, 26). Овим радовима испитивана је углавном рефракција раствора јаких електролита ради студирања конституције раствора, оптичких особина јона, промене степена дисоцијације јаких и других киселина са концентрацијом, између екстремне дисоцијације у разблаженим растворима и у чистим киселинама. Минимум рефракције лежи око 39 мол % сумпорне киселине што није далеко од 50 мол % ( $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ) и на основу овог закључује *Fajans* (27) да се може сматрати да у течном стању има највише јона  $HSO_4^-$  и  $H_3O^+$ . Ми смо испитивали промене индекса преламања и његовог отступања од адитивности са променом односа компонената и температуре. Слагање наших резултата, приказаних у табlici 1 и на слици 1, са *Hantzsch*-овим резултатима за исти систем на 20° је скоро потпуно.

Таблица 1  
Сумпорна киселина-вода

Мол% сумп. киселине	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20} \cdot 10^5$	$n_D^{30}$	$\Delta n_D^{30} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$
0	1,33300	0	1,33200	0	100
3,39	1,35296	1707	1,35136	1651	160
8,63	1,37499	3463	1,37289	3363	210
9,43	1,37753	3642	1,37528	3534	215
15,31	1,39431	4826	1,39216	4732	215
16,11	1,39609	4935	1,39393	4856	215
17,62	1,39870	5068	1,39656	4973	214
22,28	1,40904	5705	1,40689	5614	215
24,28	1,41252	5874	1,41012	5769	215
27,93	1,41869	6189	1,41654	6004	216
29,93	1,42173	6322	1,41953	6235	220
30,04	1,42176	6316	1,41946	6218	230
33,79	1,42628	6448	1,42398	6355	230
35,08	1,42729	6439	1,42509	6357	220
35,85	1,42856	6500	1,42621	6405	235
38,16	1,43036	6483	1,42806	6395	230
42,50	1,43389	6466	1,43159	6383	230
47,17	1,43646	6315	1,43401	6232	235
51,00	1,43747	6100	1,43487	5996	260
51,55	1,43747	6053	1,43487	5950	260
54,30	1,43767	5832	1,43507	5738	260
58,01	1,43727	5479	1,43511	5430	235
59,85	1,43716	5314	1,43486	5365	230
62,62	1,43591	4954	1,43781	5312	230
65,25	1,43502	4640	1,43272	4579	230
68,85	1,43390	4221	1,43170	4177	220
74,50	1,43189	3539	1,42979	3511	210
79,29	1,42970	2912	1,42760	2889	210
81,71	1,42842	2577	1,42632	2557	210
84,22	1,42713	2234	1,42503	2217	210
89,80	1,42413	1453	1,42203	1447	210
95,26	1,42110	690	1,41900	685	210
100	1,41824	0	1,41614	0	210

Индекси преламања система сумпорне киселине са масним киселинама (сирћетном, пропионском и *n*-бутерном), колико је познато из литературе, нису до сада одређивани.

Таблица 2  
Сумпорна киселина-сирћетна киселина

Мол% сумп. киселине	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20} \cdot 10^6$	$n_D^{30}$	$\Delta n_D^{30} \cdot 10^6$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,37173	0	1,36793	0	380
5,03	1,38138	731	1,37780	744	358
10,56	1,39235	1571	1,38885	1583	350
11,48	1,39181	1774	1,39012	1676	359
14,95	1,40039	2171	1,39676	2177	363
17,03	1,40333	2345	1,39961	2323	372
21,29	1,40916	2753	1,40548	2728	368
26,85	1,41559	3137	1,41211	3124	358
31,49	1,42045	3407	1,41690	3379	355
36,11	1,42438	3585	1,42053	3539	350
40,77	1,42753	3684	1,42413	3654	340
41,17	1,42853	3765	1,42513	3735	340
45,86	1,43002	3696	1,42672	3668	330
50,41	1,43148	3630	1,42848	3625	300
51,11	1,43148	3598	1,42843	3586	305
52,49	1,43191	3577	1,42891	3567	300
55,31	1,43259	3514	1,42979	3520	280
59,94	1,43279	3318	1,43000	3317	279
61,57	1,43271	3234	1,42991	3230	280
65,93	1,43239	3100	1,42969	2997	270
71,60	1,43168	2665	1,42908	2663	260
78,03	1,42932	2130	1,42675	2120	255
85,17	1,42634	1500	1,42394	1495	240
89,60	1,42441	1111	1,42216	1103	225
91,24	1,42360	943	1,42130	942	230
94,83	1,42162	576	1,41927	562	235
95,14	1,42125	527	1,41905	525	220
100	1,41824	0	1,41614	0	210

Хомологни низ масних киселина, као што је наведено, испитиван је само у односу на базну компоненту, према којој се оне понашају као киселине. Ми смо испитали овај низ киселина у смешама са киселијом компонентом у којима долазе до изражаја њихове базне особине и резултати ових мерења приказани су у таблицама 2, 3 и 4 и на слици 1, у којима су наведени индекси преламања на  $20^\circ$  и  $30^\circ$ , отступања индекса од правила мешања  $\Delta n$  за исте температуре и температурни коефицијент.

Као што показује сл. 1 све су изотерме  $n-c$  конкавне према оси концентрације, са добро израженим заобљеним максимумом, који се налази око 60 мол % сумпорне киселине у системима са масним киселинама, а на 55 мол % у систему са водом. Иако се, као што је раније наведено, конкавне изотерме према оси концентрације јављају понекад и у случају асоцираних компонената које не граде једињење, те ова два случаја није могућно разликовати само на основу изотерми  $n-c$ , ипак се на основу јако конкавних изотерми са изразитим максимумом при доста великој разлици индекса преламања појединих компонената може са доста сигурности закључити да се у овим системима стварају једињења. У овом случају овај закључак поткрепљују и раније добивени

Таблица 3

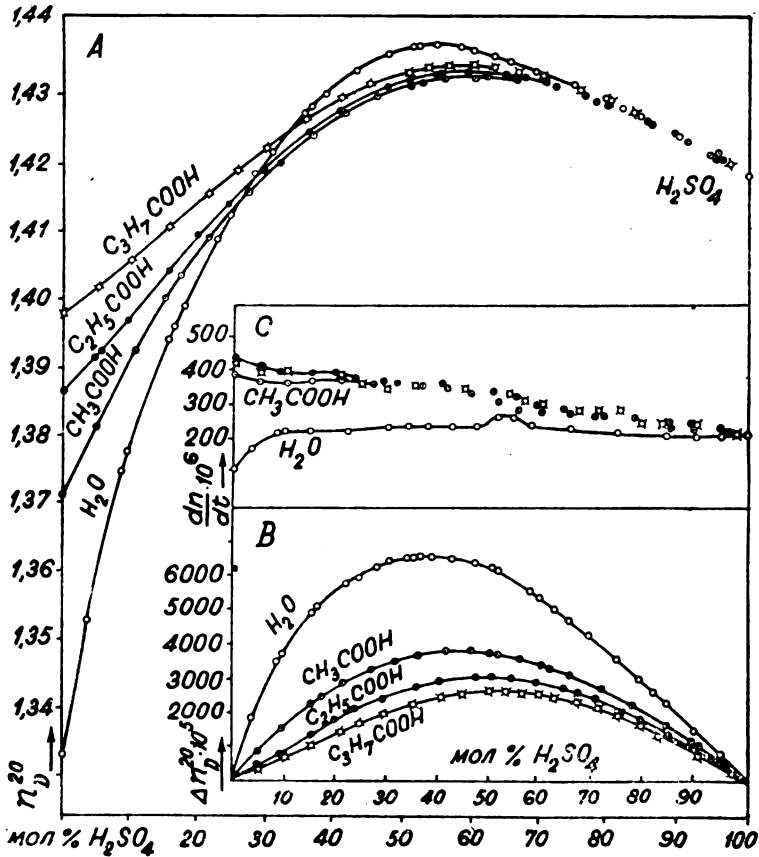
Мол% сумп. киселине	Сумпорна киселина-пропионска киселина				
	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20} \cdot 10^5$	$n_D^{30}$	$\Delta n_D^{30} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,38659	0	1,38225	0	434
5,02	1,39180	362	1,38764	369	416
5,39	1,39237	407	1,38821	443	416
9,17	1,39670	625	1,39281	745	389
15,38	1,40430	1284	1,40047	1301	383
19,73	1,40954	1670	1,40569	1675	385
23,74	1,41381	1971	1,41014	1984	367
29,15	1,41890	2278	1,41531	2313	359
35,66	1,42458	2671	1,42109	2676	353
40,29	1,42762	2828	1,42407	2817	355
47,18	1,43120	2968	1,42778	2854	342
50,38	1,43221	2968	1,42886	2954	335
54,54	1,43326	2941	1,43006	2933	320
55,02	1,43328	2928	1,43015	2925	310
59,08	1,43346	2818	1,43046	2819	290
64,18	1,43344	2654	1,43064	2664	280
67,22	1,43296	2510	1,43026	2543	270
70,17	1,43247	2367	1,42987	2384	260
76,00	1,43051	1985	1,42807	2006	244
79,56	1,42889	1717	1,42649	1728	240
85,39	1,42641	1280	1,42411	1292	230
89,29	1,42451	926	1,42222	961	240
94,88	1,42125	462	1,41905	465	220
96,02	1,42081	283	1,41861	362	220
100	1,41824	0	1,41614	0	210

Таблица 4

Мол% сумп. киселине	Сумпорна киселина-п-бутерна киселина				
	$n_D^{20}$	$\Delta n_D^{20} \cdot 10^5$	$n_D^{30}$	$\Delta n_D^{30} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,39809	0	1,39388	0	421
5,27	1,40195	280	1,39803	388	392
9,98	1,40603	593	1,40210	591	393
15,48	1,41067	946	1,40676	935	391
21,03	1,41557	1324	1,41180	1316	377
25,14	1,41899	1583	4,41529	1574	370
29,62	1,42260	1854	1,41905	1851	355
35,33	1,42673	2152	1,42333	2152	340
40,52	1,42970	2344	1,42620	2324	350
44,79	1,43171	2459	1,42831	2440	340
50,41	1,43365	2541	1,43030	2515	335
53,30	1,43440	2557	1,43110	2531	330
56,37	1,43450	2506	1,43140	2493	310
60,05	1,43470	2451	1,43170	2441	300
62,67	1,43440	2369	1,43150	2368	290
66,93	1,43390	2233	1,43110	2229	280
70,93	1,43296	2058	1,43016	2046	280
75,18	1,43146	1823	1,42866	1802	280
79,57	1,42961	1543	1,42726	1565	240
83,59	2,42789	1296	1,42544	1294	245
89,65	1,42479	863	1,42239	854	240
91,00	1,42379	736	1,42139	724	240
97,13	1,42010	244	1,41800	250	220
100	1,41824	0	1,41614	0	210

результати на основу испитивања вискозитета, проводљивости и густине истих течних смеша (1).

На изотермама  $\Delta n - c$  приказаним на сл. 1 В види се да положај максимума отступања од адитивности одговара само у једном случају рационалној простој размери компонента, а у другим је померен лево или десно од еквимолекулског односа. Интересантно је да се овај максимум помера ка сумпорној киселини, компоненти са већим индексом пре-



Сл. 1

ламања, уколико се иде од нижих ка вишим масним киселинама, слично као што је случај и са максимумом отступања вискозитета који се помера на страну компоненте са већим вискозитетом. Померање максимума на изотерми  $n - c$  се при томе не може запазити. У систему са сирћетном киселином максимално отступање индекса преламања од адитивности је око 48 мол %, са пропионском на 50 мол % и са *n*-бутерном киселином око 53 мол %. Ово померање максимума указује на све већу дисоцијацију јединења  $H_2SO_4 \cdot CH_3COOH$ ,

$H_2SO_4 \cdot CH_3CH_2COOH$  и  $H_2SO_4 \cdot CH_3CH_2CH_2COOH$ , и на основу свега овога, може се закључити да се у системима сумпорне киселине са испитаним масним киселинама стварају једињења у молекулским односима 1:1.

Положај максимума на изотерми  $\Delta n - c$  у систему сумпорна киселина-вода лежи око 36 мол % сумпорне киселине и на основу положаја максимума не може се са сигурношћу потврдити постојање неког одређеног једињења. Узевши у обзир раније закључке који су изведени из термиског дијаграма овог система, положаја максимума на изотерми  $\eta - c$  (4,28), положаја максимума на кривој температурног коефицијента електричне проводљивости (4) и положаја минимума рефракције (27), као и утврђени положај максимума отступања индекса преламања од адитивности, може се претпоставити да на промену индекса преламања утичу знатно и једињење  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  ( $HSO_4^-$ ,  $H_3O^+$ ) и једињење  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  ( $SO_4^{2-}$ ,  $H_3O^+$ ) и да се положај максимума због тога налази између ова два односа.

Из дијаграма  $\Delta n - c$  види се да величина отступања од адитивности опада уколико се иде од нижих киселина ка вишим, а код воде је то отступање скоро два пута веће него код сирћетне киселине. На основу тога што се приликом мешања двеју компонената одигравају једновремено разне промене у систему при чему једне утичу на повећање а друге на смањивање отступања индекса преламања од правила мешања, као и на основу величина отступања од адитивности у системима сумпорна киселина — масне киселине, може се закључити да се почевши од сирћетне киселине ка бутерној смањују дејства која утичу на повећање  $\Delta n$  или повћавају она која утичу на смањење  $\Delta n$ . Ако се занемаре остали утицаји и задржи се само на два који делују у супротном смислу — стварање једињена и распадање асоцијата — види се да се утицај стварања једињења смањује почевши од сирћетне ка бутерној киселини у целокупном утицају на промену  $\Delta n$ . Ово може, али не мора, да значи све нестабилније једињење, тј. да одговара све већој дисоцијацији на компоненте у истом низу, као што је већ утврђено испитивањем густине и вискозитета. Ова разматрања треба да једновремено укажу на то колико је тешко изводити закључке само на основу промена индекса преламања, нарочито када се узму у обзир и сви остали утицаји.

Температурни коефицијенти се мало мењају и на основу њихових промена се не би могли изводити никакви нарочити закључци. Једино наглија промена њихова у околини 50 мол % указује на померање максимума са повишењем температуре, што је последица све веће дисоцијације створеног једињења.

## И в о д

Одређен је индекс преламања на  $20^\circ$  и  $30^\circ$ , њихов температурни коефицијент и отступање индекса преламања од правила мешања, у течним системима сумпорне киселине са сирћетном, пропионском, *n*-бутерном киселином и водом.

На основу резултата ових испитивања може се извести закључак да се у овим системима стварају једињења која се састоје од једног мола сумпорне киселине и једног мола масне киселине.

Максимум отступања од адитивности одговара само код система сумпорна-пропионска киселина простој рационалној размери компонената. Са све вишим масним киселинама помера се овај максимум ка сумпорној киселини као компоненти са већим индексом преламања, што указује на све већу дисоцијацију награђеног једињења.

Величина отступања од адитивности опада идући од нижих ка вишим масним киселинама, док је са водом скоро два пута веће него са сирћетном киселином.

Из разматрања промена индекса преламања следује да се утицај стварања једињења смањује са повећањем алифатског ланца у хомологом низу.

За систем сумпорна киселина-вода не може се ни на основу положаја максимума, ни на основу максималног отступања од адитивности извести закључак о егзистенцији дефинисаних једињења утврђених другим методама.

Температурни коефицијент индекса преламања се мало мења и на основу његове промене не могу се изводити никакви закључци, осим што његова наглија промена око 50 мол % указује на померање максимума са повишењем температуре, које наступа услед све веће дисоцијације створеног једињења.

Хемиски Институт  
Српске Академије Наука  
Завод за физичку хемију  
и електрохемију  
Технолошког факултета  
Београд

Примљено 4 априла 1953 год.

## ZUSAMMENFASSUNG

**Brechungsindex flüssiger Systeme der Schwefelsäure  
mit niedrigen Fettsäuren**

von

Panta S. Tutundžić und Djura Kosanović

Es wurden der Brechungsindex bei  $20^\circ$  und  $30^\circ$ , sein Temperaturkoeffizient und die Abweichung des Brechungsindexes von der Mischungsregel in flüssigen Systemen von Schwefelsäure mit Essigsäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure und Wasser bestimmt.

Auf Grund der Resultate dieser Untersuchung kann an die Bildung von Verbindungen in diesen flüssigen Systemen geschlossen werden, die aus einem Mol Schwefelsäure und einem Mol Fettsäure bestehen.

Das Maximum der Abweichung von der Mischungsregel entspricht nur bei dem System Schwefelsäure-Propionsäure einem einfachen rationellen Verhältnis der Komponenten. Aufsteigend in der homologen Reihe der Fettsäuren verschiebt sich das Maximum nach der Schwefelsäure hin, als der Komponente mit grösserem Brechungsindex, was eine steigende Dissoziation der gebildeten Verbindung anzeigt.

Die Grösse der Abweichung von der Mischungsregel fällt von den niedrigeren zu den höheren Fettsäuren ab, während die Abweichung selbst in Mischungen mit Wasser fast doppelt so gross ist wie mit Fettsäuren.

Aus den Änderungen des Brechungsindex kann gefolgert werden, dass der Einfluss der Verbindungsbildung der homologen Reihe mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette kleiner wird.

Bei dem System Schwefelsäure-Wasser kann weder aus der Lage des Maximums, noch aus der maximalen Abweichung von der Mischungsregel eine Entscheidung über die Existenz definierter Verbindungen, die nach anderen Methoden festgestellt wurden, gefällt werden.

Der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex zeigt kleine Änderungen und auf Grund derselben können keine Schlussfolgerungen gezogen werden. Seine stärkere Änderung im Gebiet von 50 Mol % zeugt nur von einer Verschiebung des Maximums mit Erhöhung der Temperatur, die als Folge immer stärkerer Dissoziation der gebildeten Verbindung eintritt.

Chemisches Institut  
der Serbischen Akademie der Wissenschaften  
Institut für Physikalische Chemie u. Elektrochemie  
der Technologischen Fakultät  
Beograd

Eingegangen  
am 4 April 1953.

#### Литература

- 1) П. С. Тушвиницк, М. Лилер, Гласник хем. друштва, 18, 521 (1953).
- 2) П. Маїшавуљ, Гласник хем. друштва, 10, 25—42 (1939).
- 3) E. Angelescu, C. Eustaiu, Z. physik. Chem., A, 177, 263—76 (1936).
- 4) В. Я. Аносов, С. А. Погдин, „Основные начала физико-химического анализа“, Москва-Ленинград, 1947, стр. 168—173.
- 5) С. П. Мускиджьян, Н. А. Трифонов, Жур. общей химии, 17, 1231—34 (1947).
- 6) N. Puštin, P. Matavulj, Z. physik. Chem. A, 158, 290—296 (1932).
- 7) N. Puštin, P. Matavulj, Z. physik. Chem. A, 161, 341—345 (1932).
- 8) В. Я. Аносов, Известия сектора физ.-хим. анализа, 9, 9, 255—70 (1936).
- 9) A. Hantzsch, F. Düringen, Z. physik. Chem. A, 136, 1—17 (1928).
- 10) V. F. Hess, Wien. Anz. 1905, 312, Wien. Ber. 114, 1231 (1905, према Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tab., II, 991, Berlin (1923)).
- 11) M. Le Blanc, Z. physik. Chem., 4, 553 (1889).
- 12) F. Eisenlohr, Z. physik. Chem., 75, 585 (1910).

- 13) С. Я. Левишман, Н. Ф. Ермоленко. Жур. общей химии, 18, 1567—72 (1948).
- 14) R. Dreisbach, R. Martin, Ind. Eng. Chem., 41, 2875 (1949).
- 15) J. Timmermans, Hennaui-Roland, J. chim. phys., 27, 401 (1930).
- 16) E. Zecchini, Gaz. chim. ital., 35, II, 65 (1905).
- 17) H. Landolt, Ann. Phys., 117, 351 (1862).
- 18) G. Broughton, Trans. Farad. Soc., 30, 369 (1934).
- 19) П. Майлавуль, J. Хойман, Гласник хем. друштва, 10, 43—49 (1939).
- 20) M. L. T. C. Scheij, Recueil trav. chim. Pays-Bas, 18, 182 (1899).
- 21) J. Brühl, Liebig's Ann., 203, 19 (1887).
- 22) K. G. Falk, J. Am. Chem. Soc., 31, 86 (1909).
- 23) H. Kohner, Z. physik. Chem. B, 1, 427—55 (1928).
- 24) A. Hantzsch, F. Düringen, Z. physik. Chem. A, 134, 413—52 (1928).
- 25) H. Kohner, M. Gressmann, Z. physik. Chem. A, 144, 137 (1929).
- 26) M. Cheneveau, Compt. rend., 138, 1483 (1904).
- 27) K. Fajans, H. Kohner, W. Geffcken, Z. Elektrochem., 34, 1—10 (1928).
- 28) A. E. Dunstan, R. W. Wilson, J. Chem. Soc. (London), 91, 83 (1907).





## Тиксотропија раствора меркури-сулфо-салицилне киселине

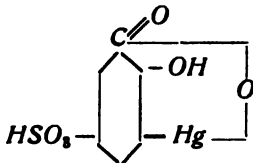
### 1. Механизам стварања меркури-сулфосалицилне киселине

од

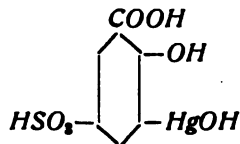
Александра Хоровица и Душана Светела

У оквиру изучавања тиксотропије тражили смо органска једињења чије честице имају у раствору такав облик да би могло да се очекује стварање структурираних раствора, односно појава тиксотропије код раствора таквих једињења. У литератури смо нашли податак да, на пр., меркури-сулфосалицилна киселина даје колоидне растворе који већ при ниским концентрацијама имају висок вискозитет и који показују појаву такозваног двојног преламања при струјању<sup>1</sup>). Нарочито ова друга чињеница дозволила је закључак да су честице овог једињења анизодијаметричног облика, што би требало да омогући њихову оријентацију у раствору, тј. стварање мрежасте структуре, па времена томе и појаву тиксотропије.

О механизму стварања и хемиској структури меркури-сулфосалицилне киселине постоји мало података у литератури; стога смо одлучили да претходно испитамо механизам стварања овог једињења пре него што приступимо изучавању тиксотропије његових раствора. По *Wo. Ostwald*-у (4) и по *Ишихари* (2) је то: 3-оксимеркури-5-сулфо-2-оксибензојева киселина.



По *Wo. Ostwald*-у (4)



По *Ишихари* (2)

Структурна формула меркури-сулфосалицилне киселине

Ароматична једињења као, на пр., салицилна киселина дају са катјонима сложена једињења чија структура и механизам стварања још нису потпуно испитани.

Специфична структура ових једињења условљава и њихове карактеристичне особине као што су, на пр., мала кон-

центрација јона у раствору и услед тога ниска електрична проводљивост, а даље обележје је карактеристичан начин апсорпције светлости која се изражава у обојењу дотичног једињења, ако се апсорбује светлост видљивог дела спектра као, на пр., код једињења фери-сулфосалицилне киселине. Меркури-сулфосалицилна киселина није обојена, она апсорбује светлост ултраљубичастог дела спектра.

Реакцију између сулфосалицилне киселине и фери јона, која служи за квалитативно одређивање гвожђа, нарочито у микро анализи (7), испитивали су *Weinland* и *Herz* (6). Промена боје реакционе смеше олакшала им је праћење прелаза једног једињења у друго у току реакције и омогућавала им је одвајање појединих интермедијарних једињења ради испитивања њиховог састава. Стога у ту сврху нису применили друге методе испитивања. Ми смо претпоставили да се и при стварању меркури-сулфосалицилне киселине, реакцијом између меркури јона и сулфосалицилне киселине, стварају интермедијарна једињења.

Да бисмо испитали механизам реакције између меркури јона (у овом случају меркури оксида) и сулфосалицилне киселине требало је наћи начин праћења реакције, будући да је меркури-сулфосалицилна киселина безбојна, а безбојни су и могући интермедијарни производи јер се обојење реакционе смеше у току реакције не мења. Пошто смо утврдили да меркури-сулфосалицилна киселина има знатно нижу проводљивост од сулфосалицилне киселине дошли смо до закључка да бисмо ток стварања меркури-сулфосалицилне киселине могли да пратимо мерењем електричне проводљивости реакционе смеше, а претпоставили смо да ћемо и могуће интермедијарне производе, који се не могу уочити променом боје, моћи да откријемо на основу њихове различите електричне проводљивости. Још један могући начин праћења тока реакције био би мерење индекса преламања реакционе смеше у току реакције. Ако би се индекс преламања мењао слично као проводљивост, та би промена била драгоцену допуна резултата мерења електричне проводљивости и хемиских анализа интермедијарних производа.

*Berkman* и *Zocher* су испитивали препаративну страну добијања меркури-сулфосалицилне киселине (1). Главни чиниоци који по њима утичу на стварање меркури-сулфосалицилне киселине су однос реакционих компонената, тј. сулфосалицилне киселине и меркури оксида, радна температура и трајање реакције. Они су навели и потребан молски однос између сулфосалицилне киселине и меркури оксида са 3:1 и потребно трајање загревања на воденом купатилу са 24 часа. Према њиховом пропису се воденом раствору сулфосалицилне киселине, одређене концентрације, дода, уз енергично мешање, свеже таложен меркури оксид суспендован у води. Насталу безбојну течност треба, по наведеним ауторима, загревати 24 часа на воденом купатилу да би се постигло

потпуно меркуровање, тј. увођење живе у бензолски прстен; затим треба да се испари до сува и прањем сувог остатка етанолом на нучу да се одвоји вишак сулфосалицилне киселине.

Требало је да испитамо да ли је потребан наведени вишак сулфосалицилне киселине, а ако није, који је однос реакционих компонената најпогоднији. Даље је требало утврдити оптималну температуру како за добијање крајњег производа, тако и за могућност праћења реакције, и најзад, од великог значаја је и проверавање трајања загревања за које је реакција завршена. Ако се претпостави да реакција тече у више раздела, тј. преко интермедијарних једињења, требало је изоловати ова једињења, извршити њихову квантитативну анализу и покушати да се на основу добијених резултата објасни механизам реакције.

Апаратура се, углавном, састојала од реакционог суда са мешалицом уроњеног у термостат; а у зависности од радне температуре апаратура је била на погодан начин модификована. На нижим температурама у реакциони суд је била непосредно уроњена електрода за континуално мерење електричне проводљивости, а на 100° су узимане пробе из реакционог суда и мерења су вршена у ултра термостату на 20°.

Кад смо раствору сулфосалицилне киселине додавали водену суспензију меркури оксида падао је талог који се у току загревања растворио. Постављало се питање, које је то једињење које се ствара при додавању меркури оксида

Таблица 1

Специфична електрична проводљивост смеша сулфосалицилне киселине и меркури оксида загреваних на 100°.\*)

Трајање загревања часова	Вишак меркури оксида 100%	Еквивалентне количине	Вишак сулфосалицилне киселине %					
			50	100	150	200	300	600
0	18,18	21,05	27,9	33,3	40	42,5	47,1	51,9
0,5	20,51	—	33,2	40	46,1	48,2	50	53,9
1	23,1	24,8	34,5	39,8	46,5	48,5	50,3	53,9
1,5	—	—	34,3	40	—	—	—	—
2	23	24,6	34,5	40,2	46,6	48,5	50,3	53,8
2,5	—	—	34,5	—	—	—	—	—
3	23	24,6	34,5	40	46,5	48,5	50,3	53,9
4	23	24,7	34,6	—	—	—	—	—
5	23	24,6	34,7	—	—	—	—	—
5,5	—	—	34,6	—	—	—	—	—
6	23,1	24,7	—	—	—	—	—	—
10	—	24,7	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	39,8	—	—	—	—
24	23	—	—	—	—	—	—	—
72	23,2	—	—	—	—	—	—	—

\*) Мерења су изведена на 25°

Таблица 2.

Специфична електрична проводљивост смеша сулфосалицилне киселине и меркури оксида загреваних на 40°\*)

Трајање загревања часова	Вишак меркури оксида 10%	Еквивалентне количине	Вишак сулфосалицилне киселине %					
			50	100	150	200	300	600
0	18,1	20	26,6	30,8	84	36,4	42,2	46,7
0,25	18,8	20,8	27,2	30,9	34,8	37,2	43,8	47,7
0,5	18,9	21	—	30,9	34,8	37,2	43,8	47,9
0,75	—	—	—	—	—	—	43,8	47,9
1	18,9	21	27,4	30,9	34,8	37,2	43,7	48,4
1,25	—	—	—	—	34,8	37,8	44,1	—
1,5	18,9	21	—	—	34,8	38,7	—	—
1,75	—	—	—	—	35	38,8	—	—
2	18,9	21	27,4	30,9	35,8	38,8	—	—
2,25	—	—	—	—	36,3	38,8	—	—
2,5	—	—	—	—	36,4	38,8	—	—
3	18,9	21	27,4	32,4	—	—	44,1	48,4
3,5	—	—	27,4	—	36,4	38,8	—	—
4	18,9	21	—	—	—	—	44,1	48,4
4,5	—	—	27,7	32,6	36,4	38,8	—	—
5	18,9	—	29	34,8	—	—	44,1	48,4
5,5	—	—	29,4	35,4	36,4	38,8	—	—
6	18,9	21	30,7	35,8	—	38,8	44,1	48,4
6,5	—	—	—	—	36,4	—	—	—
7	—	—	—	—	37,2	40	44,1	48,4
7,5	—	—	31,4	36,6	38,8	40,4	—	48,4
7,75	—	—	—	—	—	—	45	—
8	—	—	—	—	—	40,5	—	48,6
8,5	—	—	31,8	37,2	39,5	40,5	45	—
9	18,9	21	—	—	—	—	—	48,9
9,5	—	—	—	37,8	40	40,5	45	—
10	—	—	32,2	—	—	—	—	48,9
13	18,9	21	—	—	—	—	—	—
13,5	—	21	31,1	38,7	40	40,5	45	48,9
14	18,9	21,2	—	—	—	—	—	—
15	—	21,8	—	—	—	—	—	—
16	18,9	22,3	—	—	—	—	—	—
17	18,9	23,1	—	—	—	—	—	—
18	18,9	23,8	—	—	—	—	—	—
19	19,1	24,2	—	—	—	—	—	—
20	19,5	24,5	—	—	—	—	—	—
21	20,1	25	34,3	—	—	—	—	—
22	20,8	25	—	—	—	—	—	—
24	21,6	25	34,5	39	—	—	—	48,9
27	22	25	34,5	39	40	40,5	45	—
30	22	25	34,5	39	40	40,5	45	48,9

сулфосалицилној киселини, које једињење се ствара приликом растварања тога талога, као и да ли се стварају још нека интермедијарна једињења пре него што се добије меркури-сулфосалицилна киселина као крајњи производ.

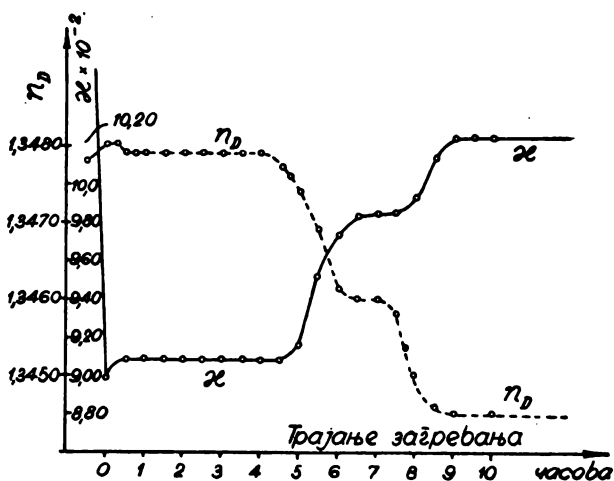
Да бисмо утврдили утицај односа реагујућих компонента извели смо мерења електричне проводљивости реак-

\*) Мерења су изведена непосредно у реакционом суду на 40°.

Таблица 3

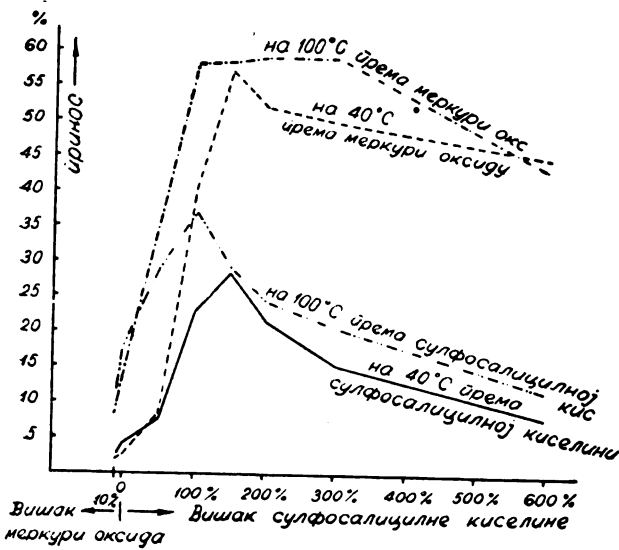
Индекси преламања и специфичне електричне проводљивости смеша сулфосалицилне киселине и меркури оксида у односу 3:1 (57 g сулфосалицилне киселине и 16 g меркури оксида) загреване на 40°.

Трајање загревања часова	$n_D^{25}$	$\kappa^*$
0	1,3480	$8,99 \cdot 10^{-2}$
0,25	1,3480	$9,08 \cdot 10^{-2}$
0,5	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
0,75	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
1	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
1,5	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
2	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
2,5	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
3	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
3,25	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
4	1,3479	$9,08 \cdot 10^{-2}$
4,5	1,3477	$9,08 \cdot 10^{-2}$
4,75	1,3476	—
5	1,3474	$9,16 \cdot 10^{-2}$
5,5	1,3469	$9,53 \cdot 10^{-2}$
6	1,3462	$9,73 \cdot 10^{-2}$
6,5	1,3460	$9,85 \cdot 10^{-2}$
7	1,3460	$9,85 \cdot 10^{-2}$
7,5	1,3458	$9,85 \cdot 10^{-2}$
7,75	1,3454	—
8	1,3450	$9,93 \cdot 10^{-2}$
8,5	1,3446	$10,14 \cdot 10^{-2}$
9	1,3445	$10,25 \cdot 10^{-2}$
10	1,3445	$10,25 \cdot 10^{-2}$
24	1,3444	$10,25 \cdot 10^{-2}$



Дијаграм 2 — Промена индекса преламања и спец. проводљивости у току стварања меркури-сулфосалицилне киселине (табл. 3)

\*) Мерења су изведена непосредно у ре:киомном суду на 40°



Приноси меркури-сулфосалицилне киселине при разним односима реагујућих компонента (табл. 4 и 5)

Таблица 4

Приноси меркури-сулфосалицилне киселине при разним односима реагујућих компонента

Реакциона смеша загревана на 40°

	Вишак меркури оксида 10%	Еквивалентне количине	Вишак сулфосалицилне киселине %					
			50	100	150	200	300	600
Према сулфосалицилној киселини	2,67%	3,2%	7,6%	24,8%	28,4%	21,5%	15,5%	8,1%
Према меркури оксиду	1,95%	2,6%	8,4%	40%	57%	52%	50%	45%

Таблица 5

Приноси меркури-сулфосалицилне киселине при разним односима реагујућих компонента

Реакциона смеша загревана на 100°

	Вишак меркури оксида 10%	Еквивалентне количине	Вишак сулфосалицилне киселине %					
			50	100	150	200	300	600
Према сулфосалицилној киселини	11,6%	17,6%	29%	37%	29%	24,5%	20,9%	11,8%
Према меркури оксиду	8,3%	14,3%	35,6%	58%	58,5%	58,5%	59%	43,5%

ционе смеше у току загревања не само при односу 3:1, већ и при односима:

- а) 10% вишка меркури оксида,
- б) еквивалентне количине реакционих компонената,
- в) 50%, 100%, 150%, 200%, 300% и 600% вишка сулфосалицилне киселине.

Пре свега је требало утврдити оптималну брзину реакције да бисмо могли да пратимо њен ток и да откријемо евентуална интермедијарна једињења и стога је требало да се утврди најпогоднија радна температура.

Мерењем електричне проводљивости реакционих смеша загрејаних на 100° добијане су криве које су показивале да се на тој температури већ после пола до једног часа није више мењала вредност електричне проводљивости.\*) Брзина реакције на тој температури је, дакле, сувише велика, тако да није могао да се прати ток реакције, тј. нису могла да се открију интермедијарна једињења. Утврдили смо да је, у погледу могућности праћења механизма реакције, најпогоднија радна температура 40°, те смо сва мерења вршили на тој температури.

На кривама које су добијане мерењем електричне проводљивости појављује се неколико застоја, што показује да се стварају интермедијарна једињења (табл. 2 и дијаграм 1).

При неким односима реагујућих компонената имали смо, током целог загревања, стално бистар раствор, а при другим односима стално талог.

Осим полазне супстанце, сулфосалицилне киселине, коју смо означили са „1“ и крајњег производа, меркури-сулфосалицилне киселине, који смо означили са „5“, изоловали смо, следећа 3 једињења (дијаграм 1, крива „+200%“):

„2“ је талог који пада одмах по додавању суспензије меркури оксида сулфосалицилној киселини на хладно, а раствара се у вишку сулфосалицилне киселине.

„3“ је добијено на тај начин што је реакција са 200% вишка сулфосалицилне киселине текла 6 часова на 40°, па је проба разблажена и остављена на хладном. При томе је искристалисало једињења „3“.

„4“ интермедијарно једињење, које би требало према току криве да постоји, нисмо успели да изолујемо.

„5“ је крајњи производ, тј. меркури-сулфосалицилна киселина.

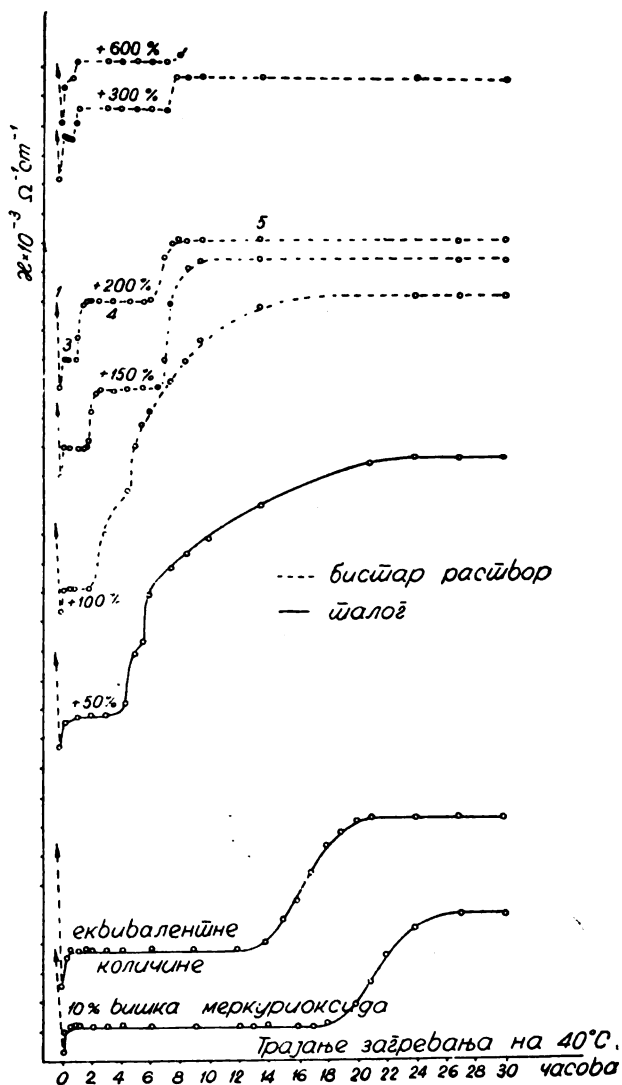
„t“ је талог који, у случајевима недовољног вишка сулфосалицилне киселине, заостаје после завршене реакције, тј. где је талог остајао током целе реакције.

Ради утврђивања састава ових једињења одређивали смо њихов базицитет и садржај живе титрацијом по *Vieböck-Brecher*-у (5) и по *Ишихару* (2).

\*) Таблица 1.



Крива кондуктометриских мерења реакционе смеше са 200% вишка сулфосалицилне киселине загреване на 40° (дијаграм 1) показује неколико скокова и застоја. Док год реакција тече мења се електрична проводљивост реакционе



Дијаграм 1. — Промена спец. проводљивости у току стварања меркури-сулфосалицилне киселине (табл. 2)

смеше — утолџко више уколџко је електрична проводљивост 2 једињења, почетног и крајњег, различнија. Застоји на кривама одговарају дефинисаним једињењима, тј. разделима у којима не долази до промена у реакционој смеси. Видимо

да се до стварања меркури-сулфосалицилне киселине одигравају 4 реакције, које одговарају променама криве; и да се стварају 3 интермедијарна једињења: „2“, „3“ и „4“ и крајње једињење, „5“, меркури-сулфосалицилна киселина, којима одговарају застоји на кривој.

*Ишихара* (2) је хипотетички претставио ток стварања меркури-сулфосалицилне киселине и при томе претставио 3 интермедијарна једињења. Међутим у својој публикацији не наводи никакве експерименталне податке на основу којих је дошао до предложених структурних формула за интермедијарна једињења. Ток наше криве (на  $40^\circ$ ) потпуно одговара његовој схеми, али резултатима наших титрација одговарају само његове формуле за полазно једињење, сулфосалицилну киселину, и за прво, нерастворно, интермедијарно једињење, „2“; али за друго интермедијарно једињење, „3“, не одговара, док треће интермедијарно једињење, „4“, које према току криве треба да постоји, а претставља га и *Ишихара*, нисмо успели да изолујемо, што, наравно, не значи да се не ствара.

Ток реакције, претстављен кондуктометриским мерењима, потврђује и крива праћења тока реакције рефрактометриским мерењима — и на њој се показују 3 интермедијарна једињења.\*) Поред тога ове две криве имају потпуно истоветан облик, чиме се ова два низа физичко хемиских мерења узајамно потврђују.

Као што смо већ поменули, кондуктометриским мерењима смо утврдили да се при загревању реакционе смеше на  $100^\circ$  стварање меркури-сулфосалицилне киселине одиграва за непун час. Према томе није потребно загревати реакциону смешу 24 часа на воденом купатилу, како то прописују *Berkman* и *Zocher*. Испитујући потребан однос између реакционих компонената сулфосалицилне киселине и меркуриоксида утврдили смо да се поменута реакција потпуно одиграва у жељеном смислу већ и са  $100\%$  вишка сулфосалицилне киселине, тј. при односу 2:1; није, дакле, потребно узимати однос 3:1, као што то захтевају *Berkman* и *Zocher*.

Не узимајући у обзир резултате испитивања тока реакције до стварања меркури-сулфосалицилне киселине, већ и саме ове две утврђене чињенице, знатно мањи потребан вишак сулфосалицилне киселине и несравњено краће време загревања, претстављају прилог познавању овог једињења, што још једном показује значај примене метода физичке хемије у препаративној органској хемији.

На основу резултата кондуктометриских мерења може да се изведе још један важан закључак. Према формули коју је предложио *Ишихара* водени раствори меркури-сулфосалицилне киселине би морали да имају бар исту електричну проводљивост као и сулфосалицилна киселина јер и у једном и у другом случају имамо 2 киселинске групе, а можда и већу због присуства групе —  $HgOH$ . Електрична проводљивост

\*) Дијаграм 2.

вост је, међутим, знатно мања; услед чега може са великом вероватноћом да се закључи да је формула коју је предложио *Ostwald* тачнија.

#### И в о д

Изведена су испитивања реакционог механизма стварања меркури-сулфосалицилне киселине у реакционој смеси водене суспензије свеже справљеног меркури оксида и воденог раствора сулфосалицилне киселине. Ток реакције праћен је кондуктометриским и рефрактометриским мерењима, а однос реакционих компонената вариран је у границама од 10% вишка меркури оксида преко еквивалентних количина до вишка од 50, 100, 150, 200, 300 и 600% сулфосалицилне киселине.

Према подацима из литературе потребан је однос 3:1 сулфосалицилне киселине према меркури оксиду и загревање на 100° у току 24 часа.

Реакција је извођена на 40° јер је на 100° текла сувише брзо, тако да нису могла да се утврде евентуална интермедијарна једињења

И кондуктометриска и рефрактометриска мерења дају криве потпуно истоветног облика. Утврђено је:

1) Да се до стварања меркури-сулфосалицилне киселине појављују 3 интермедијарна једињења.

2) Да се при загревању на 100° реакција одиграва већ у току једног часа, тако да није потребно дуже загревање.

3) Да је за стварање меркури-сулфосалицилне киселине довољан и однос 2:1.

4) Према величини вредности електричне проводљивости меркури-сулфосалицилне киселине вероватнија је структурна формула по *Wo. Ostwald*-у, јер би по формули коју је предложио *Ишихара* проводљивост морала да буде истог реда величине као и сулфосалицилне киселине, па чак и већа.

Српска академија наука  
Хемиски институт,  
Београд

Примљено 1-VIII-1953

#### S U M M A R Y

### The Thixotropy of Mercuri-sulfosalicylic Acid Solutions

#### *I. The formation mechanism of mercuri-sulfosalicylic acid*

by

Aleksandar Horovic and Dušan Svetel

Investigations were carried out on the formation mechanism of mercuri-sulfosalicylic acid. The reaction mixture was an aqueous suspension of freshly prepared mercuric oxide and an aqueous solution of sulfosalicylic acid. The course of the reaction was followed by conductometric and by refractome-

tric measurements; the sulfosalicylic acid/mercuric oxide ratio being varied from 10% excess mercuric oxide, equivalent quantities, up to an excess of 50, 100, 150, 200, 300 and 600 per cent of sulfosalicylic acid.

According to literature records (*Berkman, S. and Zocher, H.* (1)) an excess of 200 per cent of sulfosalicylic acid may be employed, i. e. a sulfosalicylic acid/mercuric oxide ratio of 3:1, and the reaction mixture is to be held on a boiling water bath during 24 hours.

The reaction rate being too high at 100°C., so that the formation of intermediate compounds could not be observed, milder temperature conditions had to be chosen, the investigations were carried out at 40°C.

The diagrams obtained from the results of the conductometric and refractometric measurements had a completely identical shape of the curves. It has been shown that:

I. There is evidence that, before the formation of the end product, mercuri-sulfosalicylic acid, three intermediate compounds are formed.

II. The synthesis of the mercuri-sulfosalicylic acid is completed within an hour, on heating the reactant mixture at 100°C. Longer heating at this temperature, as required by *Berkman and Zocher*, is not necessary.

III. It is entirely possible that the synthesis of the mercuri-sulfosalicylic acid can be realized with less sulfosalicylic acid, i. e. with a sulfosalicylic acid/mercuric oxide ratio 2:1 instead of 3:1, as required by *Berkman and Zocher*.

IV. According to the conductivity values obtained for the mercury-sulfosalicylic acid the structural formula advanced by *Wo. Ostwald* is more probable; the conductivity according to the formula suggested by *Ishihara* ought to be of the same order of magnitude as for sulfosalicylic acid and even higher.

Serbian Academy of Science,  
Institute of Chemistry,  
Beograd

Received, I-VIII 1958.

#### Литература

- 1) *Berkman, S. und Zocher, H.*, Kolloid-Z. 42, 309 (1927).
- 2) *Ishihara, K.*, J. pharm. Soc. Japan 49, 134-40 (1929).
- 3) *Ishihara, K.*, J. pharm. Soc. Japan 49, 140-48 (1929).
- 4) *Ostwald, Wo.*, Kolloid-Z. 36, 109 (1925).
- 5) *Vieböck, F. und Brecher, C.*, y *R. Fresenius und G. Jander*: „Handbuch der Analytischen Chemie“, 1b, Berlin, J. Springer, 1945, стр. 521. Arch. Pharm. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269, 398-416 (1931); C. 1932. I. 425.
- 6) *Weinland, R. F. und Herz, A.*, Ann. 400, 219 (1913).
- 7) *Wenger, P. et Duckert, R.*, „Réactifs pour l'analyse qualitative-minérale“. Bâle, Wepf & Cie., 1945.



**Прилог познавању стара целулозе**  
**III. Зависност вискозитета карбоксиметилцелулозе**  
**од степена супституције**

од

Александра Хоровица и Драгослава Павловића

Значај мерења вискозитета раствора макромолекулских једињења с дугим ланчастим молекулима састоји се у томе што мерења вискозитета таквих раствора, поред осталог, служе за одређивање степена полимеризације, односно молекулских тежина тих једињења. Уобичајена метода почива већином на некритичној примени емпириске једначине

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

коју је поставио *Шшаудингер* (58). Ова једначина је приближно тачна у многим случајевима, али је често и потпуно нетачна, нарочито при ниским степенима полимеризације.

Почевши од *Ајнштајна* (10) разни аутори (12, 18, 19, 20, 21, 57) су теориски обрадили утицај лоптастог или елипсоидног облика растворене супстанце и величине њихових молекула према молекулима растварача.

Разматрани су следећи могући облици честица у раствору:

1) *Рошациони елипсоиди*, углавном штапићи (издужени елипсоиди) и плочице (спљоштени елипсоиди), који су приближно крути. Ови облици су најприступачнији теориском третирању и о њима постоји цео низ радова (49).

2) *Гипки елипсоиди* могу лако да се замисле, али су тешко приступачни строго теориском израчунавању.

3) Творевине које под утицајем сила струјања *мењају свој облик* такође још нису теориски испитане у погледу понашања њихових раствора при струјању (45).

4) *Лабави агрегати* макромолекула који се под утицајем сила струјања разарају и поново стварају (17, 32, 51) и који имобилизују (22, 41, 46) знатне количине растварача такозваном „интрамицеларном солватацијом“ (11), такође могу да се замисле, али теориски још не могу да се третирају.

Проблем је веома сложен и донекле задовољиви резултати добивени су само за граничне случајеве тако јаког

*Браун*-овог кретања (или тако малог градијента брзине) при којем су све оријентације елипсоида подједнако вероватне, односно за случајеве да је вискозитет независан од градијента брзине.

Свакако је од битног значаја питање да ли се стварни облик растворених молекула довољно приближава елипсоиду. То би, у првој апроксимацији, можда још могло да се претпостави за потпуно истегнуте, изломљене низове или за „глобуларне“ протеине, али би прилично усиљена била претпоставка да је елипсоид чак и најблажа апроксимација увојитих ланчаних молекула. Међутим, већина супстанци чија молекуларна тежина треба да се одреди мерењем вискозитета, имају облик увојитих, а не штапићаних ланчаних молекула, а међу њих спадају и целулоза и њени деривати.

*В. Кун* (34) је теориски размотрио хипотетичне растворе штапићаних макромолекула састављених од правих низова лоптаних мономера, у којима је раздаљина између средишта суседних лопти једнака четворострукој вредности пречника појединих лопти и дао је једначину за вискозитет раствора оваквих макромолекула, израчунавши разлику у брзини између средишта сваког лоптаних мономера и околне течности као функцију димензија и оријентације таквог молекула и градијента брзине у раствору.

*Хајнс* (27) је допунио и уопштио разматрања *Кун*-а и према *Хајнсу Штјаудингер*-ова једначина претставља један, и то трећи од три могућа случаја (1. лоптани облик молекула, 2. штапићани и 3. ланчани облик с произвољно распоређеним увојцима).

Утицајем облика ланчаних молекула као целине на вискозитет бавили су се многи научници, разматрајући увек ланчани молекули као такав, испитујући, често само с теориског гледишта, утицај издужених, правих, крутих, изломљених, увојитих низова на вискозитет њихових раствора (1, 4, 13, 16, 23, 29, 30 31, 33, 35, 36, 38, 39, 40, 43, 50, 54, 55, 56, 59, 60), претпостављајући у макромолекулу увек мономер с такорећи „равном површином“, односно прелазећи преко облика мономера у раствору и његовог утицаја на струјање.

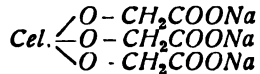
При разматрању фактора који би могли да утичу на вискозитет раствора макромолекула досад су узимани у обзир:

гипкост низова, могућа ротација око веза између појединих мономера, утицај растварача, концентрације, напона смицања, температуре, концентрације водоникових јона, полимолекуларитета итд. Међутим утицај облика појединог мономера у макромолекулу на величину вискозитета њихових раствора није досад изучаван ни са теориског ни са практичног гледишта.

Не упуштајући се у сам облик глюкопиранозне јединке, која је структурна јединка, дакле мономер, ланчаног макромолекула целулозе и њених деривата, тј. да ли је облика

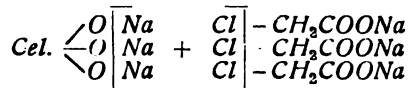
„столице“ или „каде“ (3, 9, 42, 52), желели смо да размотримо утицај промене облика мономера на вискозитет увођењем мањег или већег броја супституената у бочни низ етарификовањем хидроксилних група глукопиранозних јединки ланчастог молекула целулозе, јер се тиме добија нова, непроменљива особина макромолекула у раствору, тј. свакако изломљена, а не равна површина мономера

Ми смо као предмет изучавања изабрали натријумову со карбоксиметилетра целулозе, опште формуле :



која се лако раствара у води, а слободна киселина је нерастворна. Кад се говори о овом етру, такозваној карбоксиметилцелулози, увек се подразумева да је то натријумова со.

Карбоксиметилцелулоза се справља етарификовањем алкализоване целулозе помоћу натријумове соли монохлорсирћетне киселине, што може схематички да се претстави:



Могу да се супституишу све три хидроксилне групе глукопиранозне јединке ланчастог молекула целулозе, што даје „степен супституције“ 3, а може да се супституише, на пр., само једна хидроксилна група на десет глукопиранозних јединки, што би било једињење степена супституције 0,1 (али је етар тог степена супституције нерастворан у води), а између те две границе могу да се добију сви прелази, тј. етри најразличнијих степена супституције. Практично растворљивост у води почиње код степена супституције 0,2, а карбоксиметил етри целулозе степена супституције изнад 2,0 тешко се растварају у води. Код карбоксиметилцелулозе која се производи у индустријском обиму степен супституције се држи у границама између 0,4 и 0,7.

Пошто је степен полимеризације, тј. дужина ланчастог молекула, односно молекулска тежина, целулозе и њених деривата од највећег утицаја на величину вискозитета њихових раствора, ми смо сва етарификовања изводили под таквим условима да је била искључена свака могућност деполимеризације. Обично се сва етарификовања целулозе врше у присуству веома концентрованих раствора натријум хидроксида, а под тим условима кисеоник из ваздуха може у знатном обиму да деполимеризује целулозу, тј. да скрати дужину њеног ланчастог молекула (25, 26, 47). Да бисмо елиминисали утицај тог фактора ми смо сва етарификовања изводили под азотом из којег су пропуштањем кроз алкални водени раствор пирогазола, били отстрањени и најмањи тра-



гови кисеоника, што смо стално проверавали микроаналитичким путем (2, 37). На тај начин смо избегли деполимеризацију, тј. скраћивање дужине ланчастог молекула целулозе, тако да смо оправдано могли да претпоставимо да су сви справљени етери имали исти, подједнак степен полимеризације и свака промена вредности вискозитетског расклопа ових етера могла је да пошче само од уицаја броја сујштиуенашта уведених у глукопиранозне јединке ланчастог молекула целулозе.

Етарификовање је, с малим модификацијама, извођено помоћу методе за справљање метил етра целулозе по Тимелу (61). Прве пробе справљања карбоксиметилцелулозе вршене су са оплемењеном целулозом из смрче америчког порекла док нису утврђени најпогоднији услови радне технике. Затим је цео рад изведен са нативном целулозом — македонским памуком, јер оплемењена техничка целулоза не би била погодна, будући да се у току технолошког процеса добијања и оплемењивања у приличној и, што је за овај рад главно, у различитој мери разгради.

Памук који је нама служио као полазна сировина био је сасвим сиров — само одвојен од семена. Да бисмо га ослободили механичких нечистоћа и остатака семена трипут смо га рашчешљали на јорганциском добошу. Затим смо га, четворократним сечењем на лабораториској машини за крижање дувана, исецкали на дужину 3—7 *mm*, јер би се дугачка влакна замрсила и намотала на мешалицу. Исецкани памук је само одмашћиван екстракцијом у сокслету помоћу бензина фракције од 90—110° током 36 часова. Памук је, затим, сушен на 105° до константне тежине, па је распростра у радној просторији да се климатизује. Овако добијен памук, справљен у боце с брушеним запушачем, садржавао је:

пепела 1,24%  
 влаге 4,14%.

Справљено је свега 9 карбоксиметил етара целулозе различитих степена супституције. Да би се постигли виши степени супституције етарификовање је извођено у више раздела. Вариран је однос између целулозе, натријум хидроксида и монохлорсирћетне киселине (у облику натријумове соли). Ови односи, радни услови, као и степени супституције и степени чистоће наведени су у табелици 1.

При етарификовању се ствара као реакциони производ натријум хлорид, а поред тога у реакционој смеси остаје вишак натријум хидроксида (односно натријум карбонат), а стварају се као споредни производи, поред преосталог натријум монохлорацетата, натријум гликолат и натријум ацетат. Све ове соли треба отстранити, што се врши таложењем етра и екстракцијом поменутих соли помоћу метанола, будући да није могуће одвајање справљеног карбоксиметил етра целулозе из смеше дестилацијом или кристализацијом

Справљени пречишћени етри испитани су на степен супституције и на степен чистоће по методи *Конера и Ајлера* (8), која нам се, од свих данас познатих метода (5, 6, 7, 14, 15, 48, 53), чинила најтачнијом. Њено извођење прилично дуго траје и строго се мора пазити на радне услове, али се резултати веома лепо репродукују. Принцип је у томе што се карбоксиметил етар целулозе, при одређеном *pH*, квантитативно таложи из раствора у облику бакрове соли. Ова се разори растварањем бакра у сумпорној киселини одређене концентрације, па се електролитичким путем одреди количина бакра на основу које се израчунају степен супституције и степен чистоће справљеног, пречишћеног карбоксиметил етра целулозе. Резултати су наведени у табlici 1.

Таблица 1

Радни услови справљања карбоксиметилцелулоза, њихови степени супституције и степени чистоће

Број етра	$C_6H_{10}O_5 : NaOH$ : $CH_2ClCOOH$	Број раздела етарифик.	Трајање етарифи- ковања часова	Степен супститу- ције	Степен чистоће
1	1 : 8 : 7	1	8	0,181	0,934
2	1 : 5,5 : 5	1	12	0,203	—
3	1 : 10 : 9	2	11	0,469	1,016
4	1 : 9 : 9	3	7	0,568	1,045
5	1 : 10 : 9	3	10	0,690	1,008
6	1 : 8 : 7	3	22	0,755	1,016
7	1 : 10 : 30	4	45	0,880	0,984
8	1 : 12 : 11	5	25	1,350	1,027
9	1 : 14 : 13	5	25	1,977	1,012

Мерења вискозитета карбоксиметил етра целулозе различитих степена супституције вршена су у вискозиметрима по *Хейлеру* и по *Оствалду* при константној температури од 25°. За свако одређивање, било специфичног, било апсолутног вискозитета, одређиване су вредности вискозитета за најмање 4 концентрације, па је графичким путем екстраполацијом на  $c = 0$ , одређиван својствени вискозитет. Пошто већина ових етра даје растворе који показују изразиту тиксотропију, одређиван је и максимални вискозитет, тј. вредност пре разарања унутрашње структуре, и константни вискозитет, тј. вредност по потпуном разарању унутрашње структуре. Резултати су приказани у табlici 2 и на дијаграму 1.

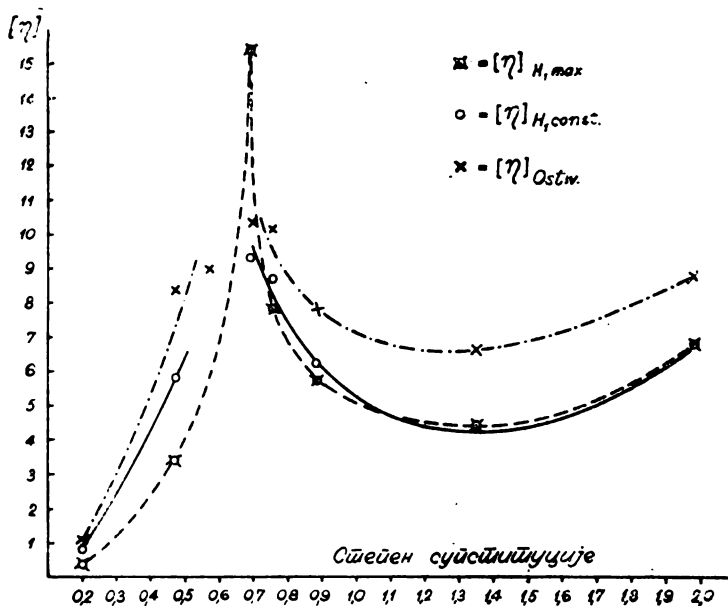
*Посматрајући облик кривих, приказаних на дијаграму 1 видимо да се показује изразишта зависност вискозитета од степена супституције. У зависности од броја уведених супстигуената у глюкопиранозну јединку ланчастог молекула целулозе вискозитет воденог раствора карбоксиметилцелулозе*

Таблица 2  
Зависност апсолутног и својственог вискозитета  
од степена супституције

Број етра	Степен супституције	Апсолутни вискозитет ( $cP$ )			Својствени вискозитет $[\eta]$		
		макс. вискозитет помоћу Хеплеровог вискозиметра*)	конст. вискозитет помоћу Хеплеровог вискозиметра**)	по Оствалду	максимални	константни	по Оствалду
1	0,181	1,075	1,075	1,08	0,0	0,0	0,0
2	0,203	7,2	3,3	3,25	0,35	0,8	1,0
3	0,469	38,0	23,5	22,6	3,4	5,8	8,4
4	0,568	—	—	88,2	—	—	9,0
5	0,690	113,0	43,5	39,5	15,4	9,3	10,4
6	0,755	89,0	40,1	38,0	7,8	8,7	10,2
7	0,880	69,6	40,4	36,9	5,7	6,2	7,8
8	1,350	32,5	31,3	32,5	5,4	5,4	7,5
9	1,977	22,5	22,5	23,6	6,8	6,8	8,8

\*) Максималне вредности одређиване су на тај начин, што су раствор и куглица стављани у вискозиметар увече, вискозиметар је обрнут и остављен преко ноћи да би се потпуно формирала унутрашња структура, па су сутрадан одређиване вредности максималног вискозитета.

\*\*) Константне вредности одређиване су тако, што су мерења у вискозиметру по Хейлеру узастопно понављана дотле док нису вредности остајале константне, тј док није била потпуно разорена унутрашња структура раствора карбоксиметилцелулозе. Ове вредности, дакле, претстављају вискозитет неструктурираног раствора.



Дијаграм 1. — Зависност вискозитета од степена супституције (таб. 2)

са повећањем степена супституције нагло расте, пролази кроз максимум, пада, пролази кроз минимум и затим опет благо расте. Ова појава се манифестује на потпуно истоветан начин код специфичног и код апсолутног вискозитета, код максималних као и код константних вредности, дакле, било да се мерење изводи помоћу капиларног вискозиметра, било помоћу вискозиметра с падајућом куглицом.

Разматрајући узроке оваквог понашања водених раствора карбоксиметилцелулозе у погледу вискозитета хтели бисмо да изразимо ове могућности:

1) Увођењем супституената у глюкопиранозне јединке ланчастог молекула целулозе површина макромолекула целулозе постаје „изломљена“ и тиме макромолекул пружа већи отпор при струјању његовог раствора кроз капилару, односно раствор пружа већи отпор падајућој куглици.

2) Увођењем супституената мења се солватациона способност макромолекула целулозе, нестајањем хидрофилнијих хидроксилних група; а променом степена солватације мења се и величина макромолекула, што се изражава у промени отпора при струјању, односно падању куглице, променом вискозитета.

3) Могућа је, најзад, и претпоставка да посматрана појава потиче и од комбинованог утицаја наведена два фактора.

Свакако, при нижим степенима супституције површина макромолекула је најјаче „изломљена“. Даљим увођењем супституената површина постаје опет мање „изломљена“, а при вишим степенима супституције обим макромолекула се постепено повећава.

Даља истраживања предвиђена су у том смислу, да се испита зависност степена солватације од степена супституције, што ће можда омогућити давање одговора на питање који фактори првенствено утичу на промену величине вискозитета супституисаних макромолекулских једињења.

#### И в в о д

Сва досад изведена теориска разматрања и експериментална истраживања вискозитета деривата целулозе односила су се само на облик ланчастог макромолекула као целине. При томе, ни са теориског ни са експерименталног гледишта није била узета у обзир промена облика макромолекула целулозе која настаје увођењем супституената. Ова промена је, међутим, утолико већа, отступање од равног, кончастог облика макромолекула је утолико изразитије што се више супституената уведе у бочни низ главновалентног глюкопиранозног ланца целулозе.

Од највећег утицаја на величину вискозитета целулозе и њених деривата је њихов степен полимеризације, тј. дужина

њиховог ланчастог макромолекула. Да би се елиминисао утицај тог фактора, сва етарификовања, у оквиру овог рада, извођена су тако да је избегнута деполимеризација, тј. скраћивање дужине ланчастог молекула целулозе. На тај начин су сви справљени деривати имали исти, подједнак степен полимеризације и свака промена вискозитета могла је да потиче само од утицаја броја уведених супституената.

Од домаћег, екстраховањем одмашћеног памука справљено је и испитано свега 9 деривата целулозе степена супституције 0,2 до 2,0. Пошто је утврђен њихов степен супституције, измерен је и утврђен њихов својствени и апсолутни вискозитет. Одређивања вискозитета ових деривата, извођена при константној температури у вискозиметрима по *Хеллеру* и по *Оствалду*, показала су изразиту зависност вискозитета од степена супституције. У зависности од броја уведених супституената вискозитет нагло расте, пролази кроз оштар максимум, пада, пролази кроз минимум и затим опет благо расте.

Разматрајући узроке оваквог понашања изражене су ове могућности:

1) Увођењем супституената површина макромолекула целулозе постаје „изломљена“ и тиме пружа већи отпор при струјању. Даљим увођењем супституената површина постаје „равномернија“ и услед тога вискозитет опет пада. Увођењем све већег броја сурституената обим макромолекула се повећава и услед тога вискозитет поново расте.

2) Увођењем супституената мења се солватациона способност макромолекула целулозе, чиме се мења њихова величина, што се изражава у промени отпора при струјању, променом вискозитета.

3) Могућа је, најзад, и претпоставка да посматрана појава потиче и од комбинованог утицаја наведена два фактора.

Свакако, при нижим степенима супституције површина макромолекула је најјаче „изломљена“. Даљим увођењем супституената површина постаје опет мање „изломљена“, а при вишим степенима супституције обим макромолекула се постепено повећава.

Српска академија наука,  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 3 августа 1953

## SUMMARY

### The relation between the viscosity and the degree of substitution of carboxymethyl cellulose

by

Aleksandar Horovic and Dragoslav Pavlović

These investigations have been carried out with the purpose to determine whether there exists an influence of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose upon the viscosity of its aqueous solutions.

To avoid the depolymerization of the chain molecule of cellulose under the influence of oxygen the etherifications have been performed under purified nitrogen, obtained by passing it through several washing bottles with alkaline pyrogallol solutions. The purity of the nitrogen has been constantly checked by microanalytical reactions. So, having eliminated the influence of oxygen, we could suppose that all ethers obtained had the same degree of polymerization and that the slightest change of the value of viscosity could be caused only by the difference in the degree of substitution.

Carboxymethyl celluloses of 9 different degrees of substitution (0,2 — 2,0) have been prepared from domestic, defatted cotton. The viscosity measurements have been performed by means of the *Höppler*, viz. the *Ostwald* viscometer at 25°C.

Because of the thixotropic nature of these solutions it was necessary, using the *Höppler* viscometer, to determine the maximum viscosity (completely structured solution) and the constant viscosity (destroyed structure of the solution). The intrinsic viscosities have been determined by extrapolation to  $c=0$ , using at least 4 concentrations.

The curves obtained show a manifest relation between the degree of substitution and the viscosity. With the increasing number of the introduced substituents the viscosity of carboxymethyl cellulose rises to a steep maximum, diminishes, passes a minimum, and then rises again. This phenomenon is evident from all measurements: the specific viscosity, the absolute viscosity, the maximum and the constant values; i. e. with both the capillary and the falling-sphere viscometer.

Relating to this phenomenon the following possibilities are envisaged:

1. On introducing substituents in the glucopyranose units of the chain molecule of cellulose the surface of the macromolecule becomes, so to speak, „broken“ presenting in this way a bigger resistance to the flow through a capillary, viz. to the falling-sphere.

2. With the introduction of substituents the hydration properties of the macromolecule of cellulose change, owing to the diminution of the number of hydrophylic hydroxyl groups; the change in the degree of hydration changes, however, the dimensions of the macromolecule, manifested by the change in the viscosity values.

3. Eventually, the assumption would also be justified that there were the combined influences of the two factors.

On lower degrees of substitution the surface of the macromolecule is most „broken“; by the further introduction of substituents the surface of the macromolecule becomes again less „broken“ and at high degrees of substitution the entire extent of the macromolecule is becoming larger.

Serbian Academy of Science,  
Institute of Chemistry  
Beograd

Received 3-VIII-1953

## Литература

- 1) *Adam, N. K.*, Trans. Faraday Soc. **29**, 90 (1933).
- 2) *Binder, K. u. R. Weinland*, Ber. **46**, 255 (1913).
- 3) *Böeseken, J.*, Chem. Weekblad **33**, 207 (1936).
- 4) *Bridgman, W. D.*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 530 (1938).
- 5) *Brown, C. J. & Houghton, A. A.*, J. Soc. Chem. Ind. **60**, 254 (1941).
- 6) *Calkins, V. P.*, Ind. Eng. Chem., Anal. ed. **15**, 767 (1943).
- 7) *Chowdhury, J. K.*, Biochem. Z. **148**, 76—97 (1924).
- 8) *Conner, A. Z. & Eyley, R. W.*, Anal. Chem. **22**, 1129 (1950).
- 9) *Derx, H. G.*, Rec. trav. chim. **40**, 519 (1921); **41**, 312 (1922).
- 10) *Einstein, A.*, Ann. Physik. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
- 11) *Eirich, F. u. H. Mark*, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 1 (1936).
- 12) *Eisenschitz, R.*, Z. physik. Chem. **A158**, 78 (1931); **A163**, 133 (1933).
- 13) *Eucken, A. u. Schäfer, K.*, Naturwiss. **27**, 122 (1939).
- 14) *Eyley, R. W. & Hall, R. T.*, Paper Trade J. **125** No. 15, 59—62 (1947).
- 15) *Eyley, R. W., Klug, E. D. & Diephuis, F.*, Anal. Chem. **19**, 24—7 (1947).
- 16) *Freudenberg, K.*, Papierfabrikant **35**, T52 (1931).
- 17) *Freundlich, H. u. H. A. Abramson*, Z. physik. Chem. **131**, 278 (1928).
- 18) *Guth, E.*, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936).
- 19) *Guth, E.*, 5th Intern. Congr. Applied Mechanics (1938).
- 20) *Guth, E. & O. Gold*, Phys. Rev. **53**, 322 (1938).
- 21) *Guth, E. u. R. Simha*, Kolloid-Z. **74**, 266 (1936).
- 22) *Haller, W.*, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
- 23) *Hermans, J. J.*, Kolloid-Z. **106**, 22 (1944).
- 24) *Hermans, P. H.*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, 1949, стр. 9—11
- 25) *Hermans, P. H.*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. New York, Amsterdam, London, Bruxelles, Elsevier Publishing Company, Inc., 1949.
- 26) *Heuser, E.*, The Chemistry of Cellulose. New York, J. Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Ltd., 1947.
- 27) *Huggins, M. L.*, i. Phys. Chem. **42**, 911 (1938); **43**, 439 (1939).
- 28) *Jeffery, G. B.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A102**, 161 (1922).
- 29) *Jenckel, E.*, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
- 30) *Kraemer, E. O.*, J. Franklin Inst. **231**, 1 (1941).
- 31) *Kraemer, E. O., W. D. Lansing*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4319 (1933).
- 32) *Kraemer, E. O., Williamson, R. V.*, J. Rheology **1**, 76 (1929).
- 33) *Kratky, O. u. Mark, H.*, Fortschritte d. Chemie organ. Naturstoffe **1**, 255 (1939).
- 34) *Kuhn, W.*, Z. physik. Chem. **A161**, 427 (1932).
- 35) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **101**, 248 (1942); **76**, 258 (1936); Z. angew. Chem. **49**, 858 (1936); **51**, 642 (1938).
- 36) *Kuhn, W. u. Kuhn, H.*, Helv. chim. acta **26**, 1394 (1943).
- 37) *Квалберг, Л. и Майвежев, Ж. О. X.*, 17, 457 (1947).
- 38) *Lotmar, W.*, Helv. chim. acta **21**, 792, 813 (1938).
- 39) *Mark, H.*, Der feste Körper, Leipzig 1938 стр. 96.
- 40) *Matthes, A.*, J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943).
- 41) *McBain, J. W.*, J. physic. Chem. **30**, 239 (1926).
- 42) *Mohr, E.*, J. prakt. Chem. **98**, 315 (1918).

- 43) *Mosimann, H.*, *Helv. chim. acta* 26, 61 (1943).
- 44) *Müller, F. H.*, 4. Forschungstagung Zellwolle u. Kunstseidering, Weimar, Beihefte zu „Die Chemie“ 47, 81 (1943),
- 45) *Ostwald, Wo.*, *Kolloid-Z.* 43, 190 (1927).
- 46) *Ostwald, Wo.*, *Kolloid-Z.*, 46, 248 (1928).
- 47) *Ott, E.*, *Cellulose and Cellulose Derivatives*. New York, Interscience Publishers, Inc., 1946.
- 48) *Pacault, C. & Bouttemy, M.*, *Bull. Soc. chim. France* (5) 17, 663—8 (1950)
- 49) *Philippoff, W.*, *Viskosität der Kolloide*. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1942, ctp 12.
- 50) *Polson, A.*, *Kolloid-Z.* 83, 172 (1933).
- 51) *Reiner, M.*, *Physics* 5, 342 (1934).
- 52) *Sachse, H.*, *Z. physik Chem.* 10, 203 (1892),
- 53) *Sakurada I.*, *Z. angew. Chem.* 42, 640 (1929).
- 54) *Sakurada, I.*, *Kolloid-Z.* 82. 67, 72, 194 (1933); *J. Soc. chem. Ind. Japan* B43, 171, 190 (1940).
- 55) *Signer, R. u. Gross, H.*, *Helv. chim. acta* 17, 59, 335. 726 (1934).
- 56) *Signer, R. u. Tavel, P.*, *Helv. chim. acta* 21, 535 (1938).
- 57) *Simha, R.*, *J. Phys. Chem.* 44, 25 (1940).
- 58) *Staudinger, H.*, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*. J. Springer, Berlin, 1932.
- 59) *Staudinger, H.*, „Organische Kolloidchemie“, Braunschweig 1940.
- 60) *Stuart, H. A.*, *Naturwiss.* 31, 123 (1913).
- 61) *Timell, T.*, *Svensk Papperstidn.* 51, 52—56 (1948).





## Добивање симетричних бисамида

од

Ђорђа Стефановића, Јелене Бојановић и Вере Ванђел

Симетрични бисамиди до сада су добивани кондензацијом алдехида и амида киселина и то: а) директним загревањем компонената без кондензационих средстава (1 — 27); загревањем компонената с кондензационим средствима као што су хлороводонична киселина (28, 29), гасовита хлороводонична киселина (16), сирћетна киселина (15, 30, 31), пиридин (2, 10, 11, 15, 21, 32, 33) или стајањем на обичној температури с кондензационим средствима као: хлороводоничном киселином (8, 29, 34, 35), фосфорном киселином (36) и гасовитом хлороводоничном киселином (37). Бисамиди се исто тако могу добити и индиректним путем (38 — 52).

При свим овим методама приноси су варирали у границама од 0 — 97,5% што је зависило од природе самог алдехида, амида киселина као и од услова рада: температуре, дужине загревања, односа компонената итд.

И ако је до сада синтетизован велики број бисамида с многобројним алдехидима и разним амидима киселина по горе наведеним методама, извесни бисамиди као што су 3,4-метилен-диокси бензилиден-*N,N*-бисформамаид (14), *p*-метокси-бензилиден-*N,N*-бисформамаид (12), фурфурилиден-*N,N*-бисформамаид (9) и цимтилиден-*N,N*-бисформамаид (10) нису се могли добивати уколико је то у литератури познато.

Проучавајући реакционе способности бисамида утврдили смо да се симетрични бисамиди добивају као интермедијерни производи при кондензацијама алдехида, једињења с активном метиленском групом и амида киселина у присуству анхидрида сирћетне киселине (53).

С тим у вези ми смо изучавали добивање бисамида кондензацијом алдехида и амида киселина помоћу анхидрида сирћетне киселине и нашли да се скоро у свим случајевима које смо ми испитивали, добивају симетрични бисамиди и то у много бољим приносима и чистијем стању него што су добивени по поменутих методама.

У приложеној табlici навели смо познате бисамиде под редним бројем од 1 — 17, при чему смо упоредо дали приносе које смо ми добили и приносе које су други аутори добили горе поменутих методама.

Бр.	Бисамиди	Принос	
		Добивен по нашој методи	Добивен по другим методама
1	Метилен- <i>N, N</i> -бисацетамид	73,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	54 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30); 55,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (42)
2	Етилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	66,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	44 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (3)
3	Етилиден- <i>N, N</i> -бисбензамид	47,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	24,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (51)
4	Пропилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	62,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	7,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30); 12 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (33)
5	Бутилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	75,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	11,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30)
6	1-метилбутилиден-4- <i>N, N</i> -бисацетамид	10,1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	26 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30)
7	Хептилиде- <i>N, N</i> -бисацетамид	47,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	6,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30)
8	Бензилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	55,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	нису дати подаци (5.24)
9	Бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	70,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	48 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (30); 48 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (41); 38 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (27)
10	Бензилиден- <i>N, N</i> -бисбензамид	43,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	27,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (27)
11	<i>p</i> -Метил-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	65,2 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	27,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (10)
12	<i>o</i> -Нитро-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	67 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	48 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (14)
13	<i>m</i> -Нитро-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	74 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	60 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (15)
14	<i>p</i> -Нитро-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	61 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	54 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (15)
15	3,4-Метилен-диоокси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	43,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	42 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (13)
16	Цимтилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	47 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	51,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (9)
17	Фурфурилиден <i>N, N</i> -бисацетамид	68,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	40 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (8); 50,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (27)
18	<i>p</i> -Метокси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	25,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
19	Цимтилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	28,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
20	Метилен- <i>N, N</i> -бисформаид	21 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	нису наведени под. (39)
21	Етилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	4,1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
22	<i>p</i> -Изо-пропил-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	50,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
23	3-Метокси-4-ацетил-окси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	21 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
24	3-Метокси-4-ацетил-окси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	63,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
25	3,4-Метокси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	20 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
26	3,4-Метокси-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	51 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
27	<i>p</i> -Диметил-амино-бензилиден- <i>N, N</i> -бисформаид	18,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
28	<i>p</i> -Диметил-амино-бензилиден- <i>N, N</i> -бисацетамид	30,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—

Као што се из таблице види, ова метода се нарочито добро показала за добивање аликилиден бисамида, који су се до сада добивали само у малим приносима.

Тако на пример: пропилиден-*N, N*-бисацетамид добивен је у приносу од 7,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (30) и 12<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (33) а ми смо овај бисамид добили у приносу од 62,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>; *W. Noeys* и *D. Forman* (30) добили су бутирилиден-*N, N*-бисацетамид у приносу од 11,52<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, а наш принос је 76,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>; исти аутори су добили хептилиден-*N, N*-бисацетамид (30) у приносу од 6,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> а ми смо добили 47,7<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Поред тога, на овај начин добили смо два бисамида цимтилиден-*N, N*-бисформаид и *p*-метокси-бензилиден-*N, N*-бис-

формамида, наведени у табlici под 18 и 19. Ова два бисамида, као што је поменуто, нису се ранијим методама могли добити.

У току о-их проучавања синтетизовали смо још девет других бисамида, који у литератури нису описани и које наводимо у табlici од 20 до 28.

Наши покушаји да из пиперонала, фурфурала, *p*-толуол-алдехида и *p*-изо-пропил-бензалдехида наградимо одговарајуће бисформамиде остали су безуспешни. У свим овим случајевима при кондензацијама одговарајућих алдехида, формида и анхидрида сирћетне киселине добили смо супстанце у мањим приносима које нису бисамиди. Тако је пиперонал дао супстанцу т. т. 151—152° с 27,09%  $N_2$ , фурфурал супстанцу т. т. 158° с 26,77%  $N_2$ , *p*-толуолалдехид супстанцу т. т. 157° с 25,52%  $N_2$  и *p*-изо-пропил-бензалдехид супстанцу т. т. 154—155° с 29,25%  $N_2$ . Ове супстанце нису даље испитиване.

#### Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане.

Смеса једног мола алдехида, 3 — 4 мола амида киселина и 40 *сст* анхидрида сирћетне киселине загрева се за одређено оптимално време (назначено код појединих бисамида) на воденом купатилу с усправним кондензатором заштићено од влаге. Пошто се раствор охлади, таложи се бисамид с 150—300 *сст* етра и остави да стоји неколико сати на хладноћи и цеди. Ако производ кристализује још за време загревања или при хлађењу онда се кристална маса може одмах цедити. Кристали се изаперу етром, па се затим филтрату дода још мало етра да се добије остатак бисамида.

Сви добивени бисамиди прекристалисани су из етил-алкохола до константне тачке топљења, а неки из метил-алкохола.

За добивање метилен-*N,N*-бисамида потребно је узети вишак анхидрида, а смеса се загрева на температури од 125°.

Ново синтетизовани бисамиди не разликују се по својим физичким и хемиским особинама од до сада познатих бисамида, сем што се етилиден-*N,N*-бисформамид и *p*-диметил-амино-бензалдехид распадају стајањем.

1) *Метилен-N, N*-бисацетамид. 3,2 *g* 37% воденог раствора (1/25 мола) формалдехида, 9,4 *g* ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 20 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 6 часова. Сирове супстанце је добивено 3,8 *g* (73,7%), т. т. 196°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 198°.

2) *Етилиден-N, N*-бисацетамид. 1,8 *g* (1/25 мола) ацеталдехида, 9,4 *g* ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часова. Сирове супстанце је добивено 3,8 *g* (66,7%), т. т. 175°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 180°. Ова тачка топљења одговара онима које су наведене у литератури (30) али има и других које се разликују: 169° (54).

3) *Етилиден-N, N*-бисбензамид. 1,8 *g* (1/25 мола) ацеталдехида, 14,5 *g* ( $3 \times 1/25$  мола) бензамида и 10 *сст* анхидрида.

сирћетне киселине загревано 6 часова. Сирове супстанце је добивено 5,1 g (47,9%), т. т. 179°. Прекристалисано 4 пута из алкохола, т. т. 215. Ова тачка топљења одговара оним које су наведене у литератури (47), али има и других које се разликују: 185° (36); 187-188° (29,51); 204° (44,45).

4) *Пропилиден-N, N-бисацетшамид*. 2,3 g (1/25 мола) пропионалдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 3,9 g (62,4%), т. т. 189°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 190,5°.

5) *Бутилиден-N, N-бисацетшамид*. 2,9 g (1/25 мола) бутир алдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 5,1 g (76,5%), т. т. 185°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 189°.

6) *1-Метилбутилиден-4-N, N-бисацетшамид*. 3,4 g (1/25 мола) изовалералдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 0,7 g (10,1%), т. т. 184°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 184°.

7) *Хептилиден-N, N-бисацетшамид*. 4,6 g (1/25 мола) хепталдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 3,9 g (47,7%), т. т. 176°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 181°.

8) *Бензилиден-N, N-бисформамид*. 4,2 g (1/25 мола) бензалдехида, 7,2 g (4 × 1/25 мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 11 часова. Сирове супстанце је добивено 4 g (55,6%), т. т. 142°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 149°.

9) *Бензилиден-N, N-бисацетшамид*. 4,2 g (1/25 мола) бензалдехида, 7,1 g (3 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 5 часова. Сирове супстанце је добивено 5,8 g (70,5%), т. т. 244°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 245°.

10) *Бензилиден-N, N-бисбензамид*. 4,2 g (1/25 мола) бензалдехида, 14,5 g (3 × 1/25 мола) бензамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа. Сирове супстанце је добивено 5,2 g (43,3%), т. т. 185°. Прекристалисано из алкохола 4 пута, т. т. 217°. Ова тачка топљења одговара оним које су наведене у литератури (27,56), али има и других које се разликују: 197° (2,5); 225° (48); 228° (6).

11) *p*-Метил-бензилиден. *N, N-бисацетшамид*. 4,8 g (1/25 мола) *p*-толуолалдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 5 часова. Сирове супстанце је добивено 5,7 g (65,2%), т. т. 273°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 274°.

12) *o*-Нишробензилиден-*N, N-бисацетшамид*. 6 g (1/25 мола) *o*-нитро-бензалдехида, 9,4 g (4 × 1/25 мола) ацетамида и 20 *сст*

анхидрида сирћетне киселине загревано 7 часова. Сирове супстанце је добивено 6,7 g (67%), т. т. 230°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 231°.

13) *m*-Нитро-бензилиден-*N, N*-бисацетамид. 6 g (1/25 мола) *m*-нитро-бензалдехида, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 20 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 6 часова. Сирове супстанце је добивено 7,4 g (74%), т. т. 255°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 256°. Ова тачка топљења одговара оним које су наведене у литератури (15), али има у других које се разликују: 236-237° (57).

14) *p*-Нитро-бензилиден-*N, N*-бисацетамид. 6 g (1/25 мола) *p*-нитро-бензалдехида, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 20 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 6,1 g (61%), т. т. 270°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 272°.

15) 3,4-Метилден-диокси-бензилиден-*N, N*-бисацетамид. 6 g (1/25 мола) пиперонала, 7,1 g ( $3 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 4,4 g (43%). Прекристалисано из алкохола, т. т. 237°.

16) Цимтилиден-*N, N*-бисацетамид. 5,3 g (1/25 мола) цимталдехида, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добивено 4,4 g (47%), т. т. 232°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 234°.

17) Фурфурилиден-*N, N*-бисацетамид. 3,9 g (1/25 мола) фурфурала, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 5 часова. Сирове супстанце је добивено 5,4 g (68,9%), т. т. 164°. Прекристалисано из алкохоле пет пута. Чист бисамид топи се на 210°. Ова тачка топљења одговара оним које су наведене у литератури (27), али има и других које се разликују: 179° (8).

18) *p*-Метокси-бензилиден-*N, N*-бисформамид. 5,4 g (1/25 мола) *p*-метокси-бензалдехида, 7,2 g ( $4 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа. Сирове супстанце је добивено 2,1 g (25%), т. т. 135°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 141°.

Анал. израчунато за  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ : *N*, 13.45

Нађено: *N*, 13.55.

19) Цимтилиден-*N, N*-бисформамид. 5,3 g (1/25 мола) цимталдехида, 7,2 g ( $4 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 2 часа. Сирове супстанце је добивено 27 g (28,3%), т. т. 146°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 158,5-159°.

Анал. израчунато за  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ : *N*, 13.21.

Нађено: *N*, 13.43.

20) Метилден-*N, N*-бисформамид. 3,24 g 37% воденог раствора (1/25 мола) формалдехида, 7,2 g ( $4 \times 1/25$  мола) формамида и 20 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа на 125°. Сирове супстанце је добивено 1,04 g (21%), т. т. 137°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 137°.

Анал. израчунато за  $C_8H_6O_2N_2$ :  $N$ , 27.44

Нађено:  $N$ , 27.57

Добивање овог бисамида је описано у литератури али нису дати податци о приносу, тачки топљења и анализи добиеног производа.

21) *Етилиден-N, N-бисформамид*. 1,8 g (1/25 мола) ацеталдехида, 5,4 g ( $3 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 2 часа. Сирове супстанце је добијено 0,2 g (4,1%), т. т. 112°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 112-113°.

Анал. израчунато за  $C_4H_8O_2N_2$ :  $N$ , 24.12

Нађено:  $N$ , 24.02

22) *p-Изо-пропил-бензилиден-N, N-бисацетамид*. 5,8 g (1/25 мола) *p*-изопропил-бензалдехида, 9,4 g (1/25 мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 5 часова. Сирове супстанце је добијено 4,9 g (50,5%), т. т. 213-214°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 218-219°.

Анал. израчунато за  $C_{14}H_{20}O_2N_2$ :  $N$ , 11,28

Нађено:  $N$ , 11.21

23) *3-Метокси-4-ацетил-окси-бензилиден-N, N-бисформамид*. 7,8 g (1/25 мола) 3-метокси-4-ацетил-окси-бензалдехид, 3,6 g ( $2 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добијено 2,3 g (21%), т. т. 174°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 175°.

Анал. израчунато за  $C_{12}H_{14}O_4N_2$ :  $N$ , 10.52

Нађено:  $N$ , 9.56

24) *3-Метокси-4-ацетил-окси-бензилиден-N, N-бисацетамид*. 7,8 g (1/25 мола) 3-метокси-4-ацетил-окси-бензалдехида 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 6 часова. Сирове супстанце је добијено 3,8 g (63,9%), т. т. 211°. Прекристалисано из алкохола. Чист бисамид се топи на 212°.

Анал. израчунато за  $C_{14}H_{18}O_5N_2$ :  $N$ , 9.52

Нађено:  $N$ , 9.55

25) *3,4-Метокси-бензилиден-N, N-бисформамид*. 6,6 g (1/25 мола) 3,4-метокси-бензалдехида, 3,6 g ( $2 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 7 часова. Сирове супстанце је добијено 2 g (20%), т. т. 165°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 167°.

Анал. израчунато за  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ :  $N$ , 11.75

Нађено:  $N$ , 11.82

26) *3,4-Метокси-бензилиден-N, N-бисацетамид*. 6,6 g (1/25 мола) 3,4-метокси-бензалдехида, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добијено 5,4 g (51%), т. т. 231°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 233,5°.

Анал. израчунато за  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ :  $N$ , 10.52

Нађено:  $N$ , 11.11.

27) *p-Диметил-амино-бензилиден-N, N-бисформамида*. 5,9 g (1/25 мола) *p*-диметил-амино-бензалдехида, 7,2 g ( $4 \times 1/25$

мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 2 часа. Сирове супстанце је добијено 1,6 g (18,4%), т. т. 157-158°. Растворено у метил-алкохолу и загревано с животињским угљем. Кристализација је поновљена још три пута. Чист бисамид се топи на 168,5°.

Анал. израчунато за  $C_{11}H_{15}O_2N_8$ : N, 19.00

Нађено: N, 19.08

28) *p*-Диметил-амино-бензилиден-*N, N*-бисацетамид. 5,9 g (1/25 мола) *p*-диметил-амино-бензалдехида, 9,4 g ( $4 \times 1/25$  мола) ацетамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 4 часа. Сирове супстанце је добијено 3 g (30,5%), т. т. 247,5°. Растворено у метил-алкохолу и загревано с животињским угљем. Кристализација је поновљена још 3 пута. Чист бисамид се топи на 253,5-254°.

Анал. израчунато за  $C_{13}H_{19}O_2N_3$ : N, 16.32

Нађено: N, 16.79

29) Покушај добивања *p*-метил-бензилиден-*N, N*-бисформамида. 4,8 g (1/25 мола) *p*-толуолалдехида, 7,2 g ( $4 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа, па се поступи као што је речено код бисамида. Сирове супстанце је добијено 2,4 g, т. т. 153°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 153°.

Анал. израчунато за  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ : N, 14.57

Нађено: N, 25.52

30) Покушај добивања *p*-изо-пропил-бензилиден-*N, N*-бисформамида. 5,8 g (1/25 мола) *p*-изо-пропил-бензалдехида, 5,4 g ( $3 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа, па се поступи као што је речено код бисамида. Сирове супстанце је добијено 1,23 g, т. т. 148°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 154-155°.

Анал. израчунато за  $C_{12}H_{16}O_2N_2$ : N, 12.71

Нађено: N, 29.25

31) Покушај добивања 3,4-метилен-диокси-бензилиден-бисформамида. 6 g (1/25 мола) пиперонала, 5,4 g ( $3 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 3 часа, па се поступи као што је речено код бисамида. Сирове супстанце је добијено 2,2 g, т. т. 148°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 151-152°.

Анал. израчунато за  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ : N, 12.61

Нађено: N, 27.09

32) Покушај добивања фурфурилиден-*N, N*-бисформамида. 3,9 g (1/25 мола) фурфурала, 7,2 g ( $4 \times 1/25$  мола) формамида и 10 *сст* анхидрида сирћетне киселине загревано 30 минута па се поступи као што је речено код бисамида. Сирове супстанце је добијено 2,4 g, т. т. 154-155°. Прекристалисано из алкохола, т. т. 158°.

Анал. израчунато за  $C_7H_8O_3N_2$ : N, 16.66

Нађено: N, 26.55



На знање: Аутори се на овом месту захваљују на помоћи гци *М. Павичић*, асистенту, која је израдила микроанализе супстанци наведених у овом раду.

### И в о д

1) Кондензацијом алдехида и амида киселина помоћу анхидрида сирћетне киселине добивају се бисамиди у много бољим приносима и чистијем стању него што су се досада добивали.

2) На овај начин синтетизована су два бисамида која се по досадашњим методама нису могла добити као и других девет до сада непознатих бисамида.

Хемиски институт Српске академије наука и Хемиски институт Природно-математичког факултета, Београд

Примљено 4 јула 1953

### S U M M A R Y

#### Preparation of Symmetrical Bisamides

by

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Vera Vandjel

1. By the condensation of aldehydes with acid amides in the presence of acetic anhydride bisamides are obtained in much better yields and in a purer state than by previous methods.

2. Following this procedure two bisamides which could not be obtained hitherto, were synthesised, as well as nine new compounds from this series.

Institute of Chemistry of the Serbian Academy of Sciences and the Institute of Chemistry of the Faculty of Sciences in Belgrade

Received, 4 june 1953

### Литература

- 1) *A. Strecker*, *Bul. soc. chem.*, [2], XII, 367 (1869)
- 2) *E. Roth*, *Ann Chem. Pharm.*, **154**, 72(1870)
- 3) *A. Schuster*, *Ann.*, **154**, 80 (1870)
- 4) *L. Medicus*, *Ann. Chem. Pharm.*, **157**, 44 (1871)
- 5) *K. Bülow*, *Ber.*, **26**, 1972 (1893)
- 6) *F. D. Chatway* и *A. E. Swinton*, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1206 (1912).
- 7) *B. M. Gupta*, *J. Chem. Soc.*, **119**, 298 (1921)
- 8) *K. Beaucourt*, *Monatsh.*, **49**, 1 (1928)
- 9) *R. K. Mehra* и *K. C. Pandya*, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A7**, 376 (1938); (1939); [*Chem. Centr.*, 1938/II, 2734]
- 10) *R. K. Mehra* и *K. C. Pandya*, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9**, 508 [*Chem. Centr.*, 1940/I, 700]
- 11) *R. K. Mehra* и *K. C. Pandya*, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **10**, 285 (1939) [*Chem. Centr.*, 1940/I 2944]
- 12) *K. C. Pandya* и *P. G. Varghese*, *Proc. Indian. Sci.*, **14A**, 18, (1941) [*Chem. Abstracts*, **36**, 1805 (1942)]
- 13) *K. C. Pandya* и *P. G. Varghese*, *Proc. Indian. Sci.*, **14A**, 25 (1941) [*Chem. Abstracts*, **36**, 1808 (1942)]

- 14) *P. I. Ittyerah* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **15A**, 6 (1942); [Chem. Abstracts, **36**, 6144 (1942)]
- 15) *P. I. Ittyerah* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **15A**, 258 (1942); [Chem. Abstracts, **37**, 2725 (1943)]
- 16) *E. Macovski* и *J. Georgescu*, Ber., **76B**, 358 (1943); [Chem. Abstracts, **37**, 5951 (1943)]
- 17) *P. Agarwal*, *K. C. Pandya* и *I. Tripathi*, J. Indian Chem. Soc., **21**, 383 (1945); [Chem. Abstracts, **39**, 4595 (1945)]
- 18) *E. Macovski* и *C. Bachmeyer*, Ber., **77B**, 487, (1944); [Chem. Abstracts, (1946)]
- 19) *K. C. Pandya* и *R. P. Bhandari*, J. Indian Chem. Soc., **24**, 209 (1947); [Chem. Abstracts, **43**, 2600 (1949)]
- 20) *K. C. Pandya* и *R. P. Bhandari*, J. Indian Chem. Soc., **24**, 185 (1947); [Chem. Abstracts, **43**, 2600 (1949)]
- 21) *E. Macovski* и *J. Georgescu*, Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine, **28**, 354 (1946); [Chem. Abstracts, **43**, 3005 (1949)]
- 22) *E. Macovski* и *C. Bachmeyer*, Bull. Sect. Acad. Roumaine, **28**, 413 (1946); [Chem. Abstracts, **43**, 3811 (1949)]
- 23) *R. G. S. Nigam* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **29A**, 56 (1949); [Chem. Abstracts, **43**, 6182 (1949)]
- 24) *G. S. Bhatnager* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **24**, 487 (1946); [Chem. Abstracts, **41**, 3774 (1947)]
- 25) *R. G. S. Nigam* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **29A**, 364 (1949); [Chem. Abstracts, **44**, 1454 (1950)]
- 26) *J. B. Polya* и *P. L. Tardrew*, Rec. trav. chim., **68**, 566 (1949)
- 27) *J. B. Polya* и *T. A. Spotswood*, Rec. trav. chim., **70**, 269 (1951)
- 28) *A. Einhorn*, Ann., **361**, 113 (1908)
- 29) *M. Nencki*, Ber., **7**, 158 (1874)
- 30) *W. A. Noyes* и *D. B. Forman*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3493 (1933)
- 31) *R. M. Hann*, J. Washington Acad. Sci., **24**, 124 (1934); [Chem. Centr., 1934/1, 3585]
- 32) *A. Reich*, Monatsh., **25**, 966 (1906)
- 33) *A. Reich*, Monatsh., **25**, 933 (1904)
- 34) *A. Bernthsen*, Ann., **184**, 318 (1877)
- 35) *Ch. Keane* и *W. W. Scott Nicholls*, J. Am. Soc., **91**, 264 (1907)
- 36) *H. Schwarz*, Wien Acad. Ber., **77**, 762 (1878); [Ann. **223**, 40 (1884)]
- 37) *A. Einhorn*, Ann., **343**, 207, (1905)
- 38) *R. Brian* и *A. Lambertson*, J. Chem. Soc., **1949**, 1633
- 39) *D. R. P.* 164611 (1902); [Chem. Centr., 1905/11, 1751]
- 40) *M. Gradsten* и *M. Pollock*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3079 (1948)
- 41) Brit., 517 474 (1940); [Chem. Centr. 1941 I, 145]
- 42) *G. Pulvermacher*, Ber., **25**, 304 (1892)
- 43) *S. Minovici*, Ber., **29**, 2099 (1896)
- 44) *E. Hepp* и *G. Spiess*, Ber., **9**, 1424 (1876)
- 45) *E. Hepp*, Ber., **10**, 1650 (1877)
- 46) *A. Béhal* и *E. Chaoy*, Ann. Chem. [6] **27**, 321 (1892)
- 47) *H. Limpricht*, Ann. Chem. Pharm., **99**, 119 (1856)
- 48) *E. Hoffman* и *V. Meyer*, Ber., **25**, 209 (1892)
- 49) *V. Deulofen* и *J. O. Deferrari*, Anales Asoc. Quim. Argentina **38** 241 (1950); [Chem. Abstracts, **45**, 5109 (1951)]
- 50) *H. Hübner*, Ber., **6**, 109 (1873)
- 51) *F. Heule* и *G. Schupp*, Ber., **38**, 1369 (1905)
- 52) *A. Pinner* и *F. Klein*, Ber., **11**, 11 (1878)
- 53) *Gj. Stefanović* и *J. Bojanović*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952)
- 54) *Tawildarow*, Ber., **5**, 477 (1872)
- 55) *K. Kraut* и *Y. Schwarz*, Ann., **223**, 40 (1884)
- 56) *G. S. Bhatnager* и *K. C. Pandya*, Proc. Indian Acad. Sci., **29A**, 56 (1949); [Rec. **70**, 269 (1951)]
- 57) *E. Glazer* и *S. Frisch*, Arch. Pharm., **266**, 103 (1928)



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.

## S O M M A I R E Vol. 18

### No. 9

	Page
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Milica Liler</i> : Elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte flüssiger Systeme der Schwefelsäure mit niedrigen Fettsäuren . . . . .	521
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Djura Kosanović</i> : Brechungsindex flüssiger Systeme der Schwefelsäure mit niedrigen Fettsäuren . . . . .	541
<i>Aleksandar Horovic</i> and <i>Dušan Svetel</i> : The thixotropy of mercuri-sulfosalicylic acid solutions. I. The formation mechanism of mercuri-sulfosalicylic acid . . . . .	555
<i>Aleksander Horovic</i> and <i>Dragoslav Pavlović</i> : The relation between the viscosity and the degree of substitution of carboxymethyl cellulose . . . . .	567
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Jelena Bojanović</i> and <i>Vera Vandjel</i> : Preparation of Symmetrical Bisamides . . . . .	579

### Comité de Redaction:

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. Ing. A. Horovic,  
 Pharm. dipl. B. Rašajski.

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ. бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### **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, 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 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.

**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

1953

*„Гласник хемиског друштва“ је једновремено и стручни часопис Универзитета и Великих школа у Београду за Теориску и Примењену хемију*

## САДРЖАЈ

	Страна
Претходни програм III Саветовања хемичара НР Србије . . . . .	589
Списак чланова Српског хемиског друштва . . . . .	681
Нови часописи и књиге примљени за Библиотеку Српског хемиског друштва у току 1953 год. до I-XII . . . . .	644

### 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 инж. А. Хоровиц, дипл. фарм. Б. Рашајски

# ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

Књига 18

1953

Свеска 10

## III САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА НР СРБИЈЕ

ГОДИШЊА СКУПШТИНА  
СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

18 – 22 јануара 1954 год.

на Технолошком факултету ТВШ  
Београд

ПРЕТХОДНИ ПРОГРАМ

18 јануара 1954 године

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница А

**Свечано отварање III Саветовања хемичара НР Србије**

Слушаоница А

**1) Александар М. Леко**

(Технолошки факултет, Хеми-  
ско-технички завод, Београд)

Валентна стања као хемиска карак-  
теристика елемената

**2) Павле Савић и Стојан Павловић**

(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча;  
Природно-математички фа-  
култет, Минералoшки завод,  
Београд)

Прилог проучавању геохемиског  
циклауса урана

После сваког реферата дискусија.



3) **Панта С. Тутунџић и Александар Деспић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Потенцијали непрекидног електрон-  
ског проводника од платине у во-  
деном раствору сумпорне киселине

4) **Панта С. Тутунџић и Иван Бајаловић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд;  
Фармацеутски факултет, За-  
вод за физичку хемију, Бео-  
град)

Могућност мерења еквипотенцијала  
у електролитима

5) **Панта С. Тутунџић и Иван Бајаловић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд;  
Фармацеутски факултет, За-  
вод за физичку хемију, Бео-  
град)

Еквипотенцијале у електролитима у  
присуству међуелектрода

6) **Панта С. Тутунџић и Душан Ђорђевић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд;  
Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд;

Напони разлагања и потенцијали  
латинских радних електрода у теч-  
ним системима сумпорне киселине  
са сирћетном, пропионском, *п*-бутер-  
ном киселином и водом

7) **Панта С. Тутунџић и Паула Путанов**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд;  
Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд)

Потенцијали водоникове и стаклене  
електроде у течним системима сир-  
ћетне киселине и пиридина

8) **Бранимир Милићевић**

(Београд)

Хистерезис угла квашења

- 9) **Бранимир Милићевић**  
(Београд)                      О функцији  $\gamma/\eta$
- 10) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**  
(Српска Академија Наука, Хемиски институт, Београд;  
Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)  
Проводљивост, вискозитет, густина, индекс преламања и температура топљења система ацетамида са дихлорсирћетном и ортофосфорном киселином
- 11) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**  
(Српска Академија Наука, Хемиски Институт, Београд;  
Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)  
Проводљивост, вискозитет, густина и индекс преламања течних система ортофосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изовалеријанском киселином
- 12) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**  
(Српска Академија Наука, Хемиски институт, Београд;  
Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)  
Особине раствора и дијаграми стања неких дикарбонских киселина у сумпорној киселини
- од 15 30 до 18,30 ч.
- 13) **Панта С. Тутунџић и Јерко Аљанчић**  
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)  
Потенциометриске титрационе криве сумпорне киселине у води у присуству бакар-, алуминијум-, феро- и ферисулфата

**14) Слободан Кончар-Ђурђевић и  
Иванка Петковић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Динамичка адсорпција пара орган-  
ских растварача на активном угљу  
и силикагелу

**15) Слободан Шушић**

(Пољопривредни факултет,  
Катедра за општу хемију,  
Београд-Земун)

О условима добивања кристалних  
талога одређеног хемиског састава

**16) Никола Туфегџић**

(Фармацеутски факултет, Ин-  
ститут за галенску фармацију,  
Београд)

Прилог познавању система бентонит-  
вода-алкохол

**17) Слободан Кончар-Ђурђевић и  
Душан Д. Божић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Један нов и једноставан апарат за  
одређивање топлотне проводљивости  
течности

**18) Слободан Шушић**

(Пољопривредни факултет, Ка-  
тедра за општу хемију, Бео-  
град-Земун)

Равнотежа десорпције у квантита-  
тивној хемиској анализи

**19) Панта С. Тутунџић и Спасоје Ђ. Ђурђевић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Електролитичка рафинација живе у  
раствору меркуронитрата и азотне  
киселине

**20) Панта С. Тутунџић и Спасоје Ђ. Ђурђевић\***

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Поларографско одређивање чистоте  
металне живе

**21) Димитрије Пешић**

(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча)

Спектрографско одређивање итри-  
јума, лантана и церијума

\* \* \*

**19 Јануар**

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница А

**22) Панта С. Тутунџић, Иван Дорословачки и  
Овра Татић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Кулометриска аргентометрија.-Кван-  
титативно одређивање јона хлора,  
брома и јода

**23) Панта С. Тутунџић и Сретен Младеновић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Квантитативно електролитичко ства-  
рање перманганата у киселом раст-  
вору мангансулфата

**24) Панта С. Тутунџић и Сретен Младеновић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Кулометриска перманганатометрија.-  
Квантитативно одређивање оксалат-  
ног- и феројона

**25) Слободан Ристић**

(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча)

Спектрохемиска анализа једног на-  
шег берила

**26) Панта С. Тутунџић и Даринка Стојковић**

(Технолошки факултет, Завод  
за физичку хемију и електро-  
хемију, Београд)

Квантитативно одређивање кобалта  
на ротирајућој живиној електроди

- 27) **Божидар Марјановић**  
(Завод за израду новчаница,  
Београд) Одређивање злата у цијанидним ра-  
створима таложењем азотном кисе-  
лином
- 28) **Ђорђе Лазаревић и Миленко Шушић**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Прилог проучавању и побољшање  
једне нове електроде у поларогра-  
фији
- 29) **Момир С. Јовановић**  
(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град) Одвајање антимона од других ме-  
тала брзом електролизом сулфатних  
раствора
- 30) **Властимир Ивковић**  
(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град) Одређивање сулфидног поред оксид-  
ног антимона у рудама антимона
- 31) **Властимир Ивковић и Србислав Шаула**  
(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град) Одређивање злата поред бакра и  
кадмијума на мокром путу
- 32) **Душан Живановић**  
(Београд) Потенциометриска титрација вол-  
фрама и олова
- 33) **Наталија Белегишанин**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Проучавање гашења флуоресценције  
урана у растопу система  $U-NaF$
- 34) **Иван Драганић, Зорица Драганић и  
Зденко Дивдар**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Употреба јонских измењивача за  
одређивање трагова нечистоћа у  
урану

- 35) **Зденко Дивдар, Владан Јовановић,  
Дане Цветичанин, Ева Цукер, Наталија  
Белегишанин и Иван Драганић**

(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“ Београд—  
Винча)

Приказ неких метода за одређивање  
урана у сиромашним рудама

од 15,30 до 18,30 ч.

- 36) **Бранко Брчић**

(Институт за анорганско ке-  
мијо ТВШ, Љубљана)

Синтеза калцијевих силиката

- 37) **Милутин Јовановић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Дилатометриска испитивања аранђе-  
ловачких глина

- 38) **Дејан Делић, Марија Тецилавић-  
Стевановић и Надежда Петровић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Прилог одређивању гранулометри-  
ског састава глина

- 39) **Дејан Делић, Милутин Јовановић и Вељко Костић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Мулитизација аранђеловачких глина

- 40) **Дејан Делић и Борислав Томић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Утицај боксита на ватросталност  
шамотних опека

- 41) **Александар Гризо и Марија Тецилавић-  
Стевановић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Дехидрагационе криве аранђе-  
ловачких глина. Испитивања термо-  
вагом

- 42) **Александар Гриво и Владимир Копта**  
(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд) Утицај елеткролита на особине аран-  
ђеловачких глина
- 43) **Бранко Божић и Наталија Карић**  
(Технолошки факултет, Завод  
за металургију, Београд) Хемија растопа. I. Квантитативна  
анализа растопа
- 44) **Олга Гал**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Екстракција титана из црвеног муља  
хлоровањем
- 45) **Зденко Дивдар**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Обртна колона за измењиваче јона
- 46) **Светислав Живановић и Светолик Рашић**  
(Војно-технички институт,  
Београд) Домаћи боксити као катализатори  
за дехидратацију алкохола
- 47) **Владимир Логомерац**  
(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча) Припрема црвеног муља за даљу  
прераду
- \* \* \*
- 18 јануар**  
од 10 до 13 ч.  
Слушаоница Б
- 48) **Вукић М. Мићовић и Михаило М.  
Михаиловић**  
(Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд;  
Природно-математички факул-  
тет, Хемиски институт, Бео-  
град) Студије о редукцији разноврсних  
амида киселина помоћу литијум-алу-  
минијум-хидрида

---

После сваког реферата дискусија.

## 49) Велимир Д. Цанић

(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град)

Константе дисоцијације хидразида  
пиридинмонокарбонских киселина,  
кво и  $\beta$ -аминопиколинске и  $\alpha$ -ами-  
наникотинске киселине

## 50) Велимир Д. Цанић

(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град)

Прилог познавању пиридин- и хино-  
линкарбонских киселина

## 51) Душан Мушицки

(Војно-технички институт,  
Београд)

Понашање нитроглицеринских от-  
падних киселина на обичној и по-  
вишеној температури

## 52) Ђорђе Стефановић и Иванка Пејковић

(Природно-математички фа-  
култет, Хемиски институт,  
Београд)

Оксидација хиднокарпне и чаулму-  
грове киселине

53) Боривоје Л. Бастић и Мирослав В.  
Пилетић

(Технолошки факултет, Завод  
за органску хемију, Београд)

О кондензационим производима ни-  
трофталних киселина и о-фенилен-  
диамина

54) Ђорђе Димитријевић, Живорад Тадић и  
Радомир Шапер

(Технолошки факултет, Завод  
за органску хемију, Београд)

О производима реакције између ан-  
хидрида хинолинске киселине и не-  
ких амина

55) Александар М. Леко, Боривоје Л. Бастић и  
Василије Б. Голубовић

(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град)

Кондензација хинолинске киселине  
са фенолом



56) **Слободан Д. Радосављевић и  
Милосав Д. Драгојевић**

(Технолошки факултет, Хе-  
миско-технички завод, Бео-  
град)

Производи кондензације двовалент-  
них фенола и алкилхлоросилана

57) **Ђорђе Стефановић и Милица Павичић**

(Природно-математички факул-  
тет, Хемиски институт, Бео-  
град)

Кондензације изатина с дикетонима  
од 15,30 до 18,30 ч.

58) **Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић и Вера Ванђел**

(Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд)

Реакције бисамида. VIII. Конденза-  
ције парасупституисаних арилен-  
*N, N*-бисамида с једињењима која  
садрже активну метиленску групу

59) **Ђорђе Стефановић и Вера Ванђел**

(Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд)

Реакције бисамида. IX. Кондензације  
бензилиден-*N, N*-бисацетамида с ци-  
кличним кетонима и дикетонима

60) **Ђорђе Стефановић и Милутин Стефановић**

(Природно-математички фа-  
култет, Хемиски институт,  
Београд)

Нова метода за добивање  $\alpha, \beta$ -диа-  
мино киселина

61) **Ђорђе Стефановић и Јован Ђирић**

(Природно-математички фа-  
култет, Хемиски институт, Бео-  
град;  
Војно-технички институт, Тех-  
нолошки одељак, Београд)

Синтеза неких кватернерних амони-  
јум-соли виших алкил- и алкенил-  
бис-(2-хидроксиетил)-амина и њи-  
хово бактерицидно дејство

62) **Ђорђе Стефановић и Миленко Ђелап**

(Природно-математички фа-  
култет, Хемиски институт, Бео-  
град)

Синтеза тетраhydroхинолин-3-алкил-  
карбонских киселина

**63) Ђорђе Стефановић и Ксенија Сиротановић-Малетић**

(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд)

Синтеза 2-супституисаних тиазолидин-4-карбонских киселина и њихова бактериостатичка активност

**64) Симиша Ч. Станковић и Радомир Сенић**

(Шумарски факултет, Катедра хемије, Београд-Земун)

Утицај неких спољних фактора на квантитативне промене *l*-аскорбинске киселине у четинама црног бора при лежању

**65) Симиша Ч. Станковић и Добрила Карапанџић**

(Шумарски факултет, Катедра хемије, Београд-Земун)

О квантитативним променама неких састојака у четинама домаћих борова у току године

\* \* \*

19 јануар

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница Б

**66) Милош Младеновић и Милева Обрадовић**

(Српска Академија Наука, Хемиски институт, Београд)

Прилог познавању домаћих врста *Helleborus-a*. Гликозиди и агликони из *Helleborus odorus-a*

**67) Милош Младеновић и Оливера Ришковић**

(Српска Академија Наука, Хемиски институт, Београд)

Прилог компаративном хемиском проучавању *Helleborus odorus-a* и *Helleborus atrirubens-a*

**68) Александар Ф. Дамански, Сава Станимировић и Луција Касаш**

(Фармацеутски факултет, Институт за органску хемију и Институт за броматологију, Београд)

Динамика минералних материја у плоду грожђа у току вегетационе периоде

После сваког реферата дискусија.

69) **Александар Ф. Дамански, Станимир  
М. Шибалић и Нада Радеј**

(Фармацеутски факултет, Ин-  
ститут за броматологију, Бео-  
град;  
Хигијенски завод НР Србије,  
Београд)

Динамика лизина у пасуљу у току  
вегетационе периоде

70) **Милка М. Беначек-Миленковић**

(Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд)

Прилог познавању улоге аспарагина  
у биљном свету

71) **Момчило Мокрањац и Загорка Филиповић**

(Фармацеутски факултет, Ин-  
ститут за токсиколошку хе-  
мију, Београд)

Садржај кобалта на нашим пашња-  
цима с освртом на његов биолошки  
значај

72) **Славко Рашајски**

(Технолошки факултет, Завод  
за органску хемиску техноло-  
гију, Београд)

Сулфонованање угља

73) **Илија Риковски**

(Пољопривредни факултет,  
Катедра за општу хемију,  
Београд—Земун)

Садржај *l*-аскорбинске киселине у  
неким домаћим сортама паприке у  
доба њихове технолошке и физио-  
лошке зрелости

74) **Богдан Шолаја, Илија Риковски и  
Миломир Џамић**

(Пољопривредни факултет,  
Катедра за општу хемију,  
Београд - Земун)

Одређивање суве супстанце у раз-  
ним природним производима

**75) Марија Митровић-Лаловић**

(Институт за нуклеарне науке  
„Борис Кидрич“, Београд—  
Винча)

О карактеру неких узорака наше  
нафте на основу спектрохемиске ана-  
лизе

од 15,30 до 18,30 ч.

**76) Ђорђе Стефановић, Боривоје Терзић,  
Ана Секулић и Јелена Васиљевић**

(Природно-математички факул-  
тет, Хемиски институт, Београд;  
Завод за горива и мазива Хе-  
миског института Природно-  
математичког факултета, Бео-  
град)

Одређивање ароматичних угљоводо-  
ника у лендавској нафти

**77) Драган Виторовић и Милица  
Давидовац-Ђуричић**

(Природно-математички фа-  
култет, Хемиски институт, Бео-  
град;  
Завод за горива и мазива Хе-  
миског института Природно-  
математичког факултета, Бео-  
град)

Избор методе која је погодна за  
индустриска одређивања испарљивих  
материја и фиксног угљеника у полу-  
коксу парафинских шкриљаца

**78) Миодраг Митрашиновић и Анђелија Ђукановић**

(Завод за горива и мазива  
Хемиског института Приро-  
дно-математичког факултета,  
Београд)

Оксидовани и неоксидовани алек-  
синачки шкриљци

**79) Ђорђе Стефановић, Боривоје Терзић и  
Кајица Јузбашић**

(Завод за горива и мазива  
Хемиског института Приро-  
дно-математичког факултета,  
Београд)

Особине калцијумових сапуна упо-  
требљених у производњи масти за  
подмазивање

**80) Ђорђе Стефановић, Боривоје Терзић и  
Љубиша Ристовић**

(Завод за горива и мазива  
Хемиског института Приро-  
дно-математичког факултета,  
Београд)

Маст за подмазивање израђена на  
бази натријумових сапуна

**81) Јован Мићић**

(Технолошки факултет, Завод  
за органску хемију, Београд)

Синтеза хексахлорциклохексана. —  
Претходни огледи у циљу индустри-  
ске производње

**82) Стјепан Левата, Каменко Остојић и  
Јован Мићић**

(Хемиска индустрија „Зорка“,  
Шабац;  
Технолошки факултет, Завод  
за органску хемију, Београд)

Производња монохлорбензола. За-  
висност састава хлороване смеше од  
односа реакционих компонената при  
континуалном хлоровању

## **ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА ЦЕЛУЛОВЕ, СКРОБА И ШЕЋЕРА**

**20 јануар 1954 год.**

**од 8,30 до 13 ч.**

**Слушаоница А**

**1) Иван Раденовић, Душан Стефановић и  
Емил Гураљ**

(Секретаријат за привреду  
ФНРЈ, Београд;  
Комбинат прехранбене индустрије „Серво Михаљ“, Зрењанин;  
Институт за шећер, Врбас)

Стање индустрије целулозе, скроба и шећера у НР Србији и њене перспективе са освртом на сировинску базу

**2) Макс Самец**

(Словенска Академија знаности и уметности, Кемични институт Бориса Кидрича, Љубљана)

Шкроби различних растлин и проблем коректуре њихових практично важних латности

**3) Сигмунд Волф**

(Комбинат прехранбене индустрије „Серво Михаљ“, Зрењанин)

Теориске основе добијања грожданог шећера

**4) Милан Лазаревић**

(Војно-технички институт, Београд)

Стабилизација и снижење вискозитета нитроцелулозе у аутоклаву

---

После сваког реферата дискусија.

5) **Вукић М. Миновић и Александра Стојиљковић**

(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд)

Кондензација циклопентанона с полихидроксилним алкохолима и моносахаридима

6) **Александар Ф. Дамански**

(Фармацеутски факултет, Институт за броматологију, Београд)

Дехидроаскорбинска киселина, *l*-аскорбинска киселина, редукционе супстанце и угљени хидрати у разним биљкама у току вегетационе периоде

7) **Александар Ф. Дамански и Фроса Пазаринчевић**

(Фармацеутски факултет, Институт за броматологију, Београд)

Зависност *l*-аскорбинске киселине, дехидроаскорбинске киселине и целулозе у орачу у току вегетационе периоде

8) **Александар Ф. Дамански и Сава Станимировић**

(Фармацеутски факултет, Институт за броматологију, Београд)

Улога дехидроаскорбинске киселине у виновој лози у току вегетационе периоде

9) **Александар Ф. Дамански и Влада Арсенијевић**

(Фармацеутски факултет, Институт за органску хемију, Београд)

Изоловање нових супстанци из групе угљених хидрата

10) **Александар Ф. Дамански и Даница Павловић**

(Фармацеутски факултет, Институт за броматологију, Београд;  
Ветеринарски факултет, Хемиски институт, Београд)

Однос витамина С и скроба у кромпиру у току вегетационе периоде

**11) Милица Ј. Јовановић-Милосављевић**

(Српска Академија Наука, Хе-  
миски институт, Београд)

Прилог познавању динамике редук-  
ционих материја у шећерној репи  
и кукурузу у току вегетационе  
периоде

**12) Топлица Брајковић**

(Фотокемика, Загреб)

Један интересантан случај биохеми-  
ске десензибилизације сребро-бро-  
мидне фотоемулзије на фотографској  
хартији

од 15,30 до 18,30 ч.

**13) Миломир Цамић**

(Пољопривредни факултет,  
Катедра за општу хемију,  
Београд-Земун)

Прилог проучавању пектинских ма-  
терија у нашем воћу

**14) Виктор Хан и Олга Ковачевић**

(Технички факултет, Хемијски  
отсек, Завод за органску ке-  
мију, Загреб)

Прилог идентификацији моносахара-  
рида у облику осазона и озотриа-  
зола

**15) Слободан Кончар-Ђурђевић и  
Теодора И. Стојановић**

(Технолошки факултет, Завод  
за неорганску хемиску техно-  
логију, Београд)

Обојење скроба у зависности од са-  
држаја обојених нечистоћа

**16) Вељко Микашиновић**

(Комбинат прехранбене индус-  
трије „Серво Михаљ“, Зре-  
њанин)

Хроматографија на хартији скроба  
и декстрина

**17) Даница Влаховић-Бегенишић**

(Комбинат прехранбене индус-  
трије „Серво Михаљ“, Зре-  
њанин)

Одређивање вискозитета у скробар-  
ству



**18) Ђорђе Маширевић**

(Централне лабораторије индустрије целулозе и папира, Љубљана-Вевче)

Изложено иверје од храстовог и кестеновог дрвета као сировина за производњу целулозе

**19) Владимир Логомерац**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“ Београд — Винча)

Производња глицерина врењем из меласе

**20) Миро Арсенијевић, Миодраг Јанчић и Александар Михајловић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Упоредна испитивања неких средстава за импрегнасање тканина против дејства ватре

**21) Миро Арсенијевић, Душан Трифуновић и Мирјана Марушић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Упоредна испитивања неких средстава за импрегнасање тканина против дејства воде

**21 јануар 1954 год**

од 9 ч.

**Слушавница А**

**Састанак наставне секције**

**1) Вукић М. Мишовић**

Спремање средњошколских наставника за хемију на Универзитету и другим школама

**2) Миленко Милић**

Проблеми наставе хемије у средњим школама

од 9 ч.

**Слушаоница Б**

**Састанак радне групе за хемију и технологију силиката**

Научни рад и индустриска производња

од 9 ч.

**Слушаоница В**

**Састанак радне групе за хемију и технологију угљених хидрата**

Научни рад и индустриска производња

16 ч.

**Слушаоница А**

**Годишња скупштина Српског хемиског друштва**

**22 јануар 1954 год.**

**Екскурзија у Зрењанин**

Упознавање са радом Скробаре и њеним проблемима

**23 јануар 1954 год.**

**Састанак Кординационог одбора хемиских друштава у ФНР Југославији.**



# SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

## THE THIRD CONGRESS OF CHEMISTS OF THE PR OF SERBIA

### ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

January 18—22, 1954  
On the Faculty of Technology  
Beograd

#### PRELIMINARY PROGRAM

**January 18, 1954**

Amphitheatre A

### Opening Ceremony of the Third Congress of Chemists of the PR of Serbia

Amphitheatre A

**1) Alexandre M. Lecco**

(Faculty of Technology, Chemical  
Technical Institute, Beograd)

Valency States as a Chemical Characteristic of Elements.

**2) Pavle Savitch and Stojan Pavlovitch**

(Institut des sciences nucléaires "Boris Kidrič", Beograd - Vinča;  
Faculté de Science, Institut des minéralogie, Beograd)

Contribution à l'étude du cycle géochimique de l'uranium.

---

Discussion after each report.

**3) Panta S. Tutundžić und Aleksandar Despić**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Potentiale des ununterbrochenen elektronischen Leiters aus Platin in wässriger Lösung von Schwefelsäure.

**4) Panta S. Tutundžić and Ivan Bajalović**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd; Faculty of Pharmacy, Institute of Physical Chemistry, Beograd)

Possibility of Measurement of Equipotential Lines in Electrolytes.

**5) Panta S. Tutundžić and Ivan Bajalović**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd; Faculty of Pharmacy, Institute of Physical Chemistry, Beograd)

Equipotential Lines in Electrodes in the Presence of Inter-Electrodes.

**6) Panta S. Tutundžić und Dušan Djordjević**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd; Serbische Akademie der Wissenschaften, Chemisches Institut, Beograd)

Zersetzungsspannungen der Arbeitselektroden aus Platin in flüssigen Systemen von Schwefelsäure mit Essigsäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure und Wasser.

**7) Panta S. Tutundžić und Paula Putanov**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd; Serbische Akademie der Wissenschaften, Chemisches Institut, Beograd)

Potentiale der Wasserstoff- und Glaselektrode in flüssigen Systemen von Essigsäure mit Pyridin.

**8) Branimir Milićević**

(Beograd)

Hysteresis of the Wetting Angle.

9) **Branimir Milićević**  
(Beograd)

On the Function  $\gamma/\eta$ .

10) **Panta S. Tutundžić, Milica Lirandel**  
**Djura Kosanović**

(Serbian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry, Beograd;  
Faculty of Technology, Institute  
of Physical Chemistry and Elec-  
trochemistry, Beograd)

Electric Conductivity, Viscosity, Re-  
fractive Index and Equilibrium Dia-  
grams of the Systems of Acetamide  
with Dichloroacetic and Orthophos-  
phoric Acids.

11) **Panta S. Tutundžić, Milica Liler and**  
**Djura Kosanović**

(Serbian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry, Beograd;  
Faculty of Technology, Institute  
of Physical Chemistry and Elec-  
trochemistry, Beograd)

Electric Conductivity, Viscosity, Re-  
fractive Index and Density of liquid  
Mixtures of Orthophosphoric Acid  
with Sulphuric, Acetic, Valeric and  
Isovaleric Acids.

12) **Panta S. Tutundžić, Milica Liler and**  
**Djura Kosanović**

(Serbian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry, Beograd;  
Faculty of Technology, Institute  
of Physical Chemistry and Elec-  
trochemistry, Beograd)

Equilibrium Diagrams and Properties  
of Solutions of some Dicarboxylic  
Acids in Sulphuric Acid.

13) **Panta S. Tutundžić und Jerko Aljančić**

(Technologische Fakultät, In-  
stitut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie, Beograd)

Potentiometrische Titrationskurven der  
Schwefelsäure in Anwesenheit von  
Kupfer-, Aluminium-, Ferro- und Ferri-  
sulphat.

**14) Slobodan Končar-Djurdjević and  
Ivanka Petković**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

Dynamic Adsorption of Vapours of Organic Solvents on Active Charcoal and Silica Gel.

**15) Slobodan Šušić**

(Faculty of Agriculture, Chair of General Chemistry, Beograd-Zemun)

The Conditions for Obtaining Crisal Precipitates with Determined Chemical Composition.

**16) Nikola Tufegdžić**

(Faculty of Pharmacy, Institute for Galenic Pharmacy, Beograd)

A Contribution to the Knowledge of Systems Bentonite-Water-Alcohol.

**17) Slobodan Končar-Djurdjević and  
Dušan D. Božić**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

A New and Simple Apparatus for the Determination of Heat Conductivity of Liquids.

**18) Slobodan Šušić**

(Faculté d'agriculture. Chaire de chimie générale, Beograd-Zemun)

L'équilibre de la desorption dans l'analyse quantitative chimique.

**19) Panta S. Tutundžić et Spasoje Dj. Djurdjević**

(Faculté de Technologie, Institute de Chimie Physique et d'Electrochimie, Beograd)

Affinage électrolytique du mercure en solution d'azotate mercurieux et d'acide azotique.

**20) Panta S. Tutundžić et Spasoje Dj. Djordjević**

(Faculté de Technologie, Institut de Chimie Physique et d'Electrochimie, Beograd)

Détermination des impuretés dans le mercure au moyen de la méthode polarographique.

**21) Dimitrije Pešić**

(Institut of Nuclear Science „Boris Kidrič“, Beograd-Vinča)

Spectrochemical Emission of Yttrium, Lanthanum and Cerium.

\* \* \*

**January 19**

**Amphitheatre A**

**22) Panta S. Tutundžić, Ivan Doroslovački und Ozra Tatić**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Coulometrische Argentometrie. — Quantitative Bestimmung von Chlor-, Brom- und Iodionen.

**23) Panta S. Tutundžić und Sreten Mladenović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Quantitative elektrolytische Erzeugung von Permanganat in sauren Mangan-sulphatlösungen.

**24) Panta S. Tutundžić und Sreten Mladenović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Coulometrische Permanganatometrie. Quantitative Bestimmung der Oxalat- und Ferroionen.

**25) Slobodan Ristitch**

(Faculty of Science, Institute for Physical Chemistry, Beograd)

Spectrochemical Analysis of a Specimen of Beryl.



**26) Panta S. Tutundžić et Darinka Stojković**

(Faculté de Technologie, Institut de Chimie Physique et d'Électrochimie, Beograd)

Dosage quantitative du cobalt avec une électrode rotative de mercure.

**27) Božidar Marjanović**

(Mint, Beograd)

Gold Determination from Cyanide Solutions.

**28) Djordje Lazarević et Milenko Šušić**

(Institut des sciences nucléaires „Boris Kidrič“ Laboratoire physico-chimique, Beograd-Vinča)

Nouveau mode de préparation d'une électrode fixe destinée aux dosages polarographiques.

**29) Momir S. Jovanović**

(Fakultät für Naturwissenschaften, Chemisches Institut; Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd)

Schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von anderen Metallen aus schwefelsauren Lösungen.

**30) Vlastimir Ivković**

(Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd)

Bestimmung des sulfidischen neben oxydischem Antimons in Antimonerzen.

**31) Vlastimir Ivković und Srbislav Šaula**

(Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd)

Bestimmung des Goldes neben Kupfer und Kadmium auf nassem Wege.

**32) Dušan Živanović**

(Beograd)

Potentiometric Titration of Tungsten and Lead.

**33) Natalija Belegišanin**

(Institute of Nuclear Science  
„Boris Kidrič“, Beograd —  
Vinča)

The Quenching Action of Some Metals on the Fluorescence of Uranium in Sodium Fluoride Melts.

**34) Ivan Draganić, Zorica Draganić and Zdenko Dizdar**

(Institute of Nuclear Science  
„Boris Kidrič“, Beograd —  
Vinča)

Determination of Traces of Impurities in Uranium by the use of Ion Exchangers.

**35) Zdenko Dizdar, Vladan Jovanović, Dane Cvetičanin, Eva Cuker, Natalija Belegišanin, and Ivan Draganić**

(Institute of Nuclear Science  
„Boris Kidrič“, Beograd —  
Vinča)

Review of Some Methods for the Determination of Uranium in Poor Uranium Ores.

**36) Branko Brčić**

(Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie, Ljubljana)

Synthese von Kalziumsilikaten.

**37) Milutin Jovanović**

(Technologische Fakultät, Institut für anorganische chemische Technologie, Laboratorium für Silikatchemie, Beograd)

Dilatometrische Untersuchungen an Tonen aus Arandjelovac.

**38) Dejan Delić, Marija Tecilazić-Stefanović and Nadežda Petrović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Laboratory for Silicate Chemistry, Beograd)

Contribution to the Determination of Particle Size Distribution of Clay.

39) **Dejan Delić, Milutin Jovanović and Veljko Kostić**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Formation of Mullite of Arandjelovac Clays.

40) **Dejan Delić and Borislav Tomić**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Influence of Bauxit on the thermal Resistance of Five Clay Refractories.

41) **Aleksandar Grizo et Marija Tecilazić-Stefanović**

(Faculté de Technologie, Institut de Technologie Inorganique, Laboratoire de Chimie des Silicates, Beograd)

Courbes de déshydratation des argiles d'Arandjelovac obtenues avec la thermobalance.

42) **Aleksandar Grizo und Vladimir Kopta**

(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische chemische Technologie—Laboratorium für Silikatchemie, Beograd)

Die Beeinflussung der Eigenschaften der Tone aus Arandjelovac durch Zusatz von Elektrolyten.

43) **Branko Božić und Natalija Karić**

(Technologische Fakultät, Metallurgisches Institut, Beograd)

Die Chemie der Schmelze. I. Quantitative Analyse.

44) **Olga Gal**

(Institute of Nuclear Science "Boris Kidrič", Beograd — Vinča)

Extraction of Titanium from the Red Mud by Chlorination.

45) **Zdenko Dizdar**

(Institute of Nuclear Science "Boris Kidrič", Beograd — Vinča)

A Reversing Column for Ion Exchangers.

46) **Svetislav Živanović and Svetolik Rašić**

(Army Technical Institute, Beograd)

Bauxite and Clays of Domestic Origin as Catalysts for the Dehydration of Alcohols.

47 **Vladimir Logomerac**

(Institute of Nuclear Science „Boris Kidrič“, Beograd-Vinča)

The Preparation of the Red Mud.

**January 18**

Amphitheatre B

48) **Vukić M. Mićović and Mihailo Mihailović**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd)

The Reduction of Acid Amides with Lithium Aluminium Hydride.

49) **Velimir D. Canić**

(Faculté de Technologie, Institut de Chimie technique, Beograd)

Les constantes de dissociation des hydrazides des acides pyridine-monocarboxyliques et des acides  $\beta$ -aminopicolinique et  $\alpha$ -aminonicotinique.

50) **Velimir D. Canić**

(Faculté de Technologie, Institut de Chimie technique, Beograd)

Contribution à l'étude des acides carboxylique de la pyridine et de la quinoline.

51) **Dušan Mušicki**

(Militärtechnisches Institut, Beograd)

Über die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitroglycerinabfallsäuren durch Wasserzusatz und Temperaturerhöhung.

**52) Gjorgje Stefanović et Ivanka Pejković**

(Faculté des Sciences, Institut  
de Chimie, Beograd)

Oxydation des acides chaulmoogri-  
que et hydnocarpique par la méthode  
de Hilditch.

**53) Borivoje L. Bastić and Miroslav V. Piletić**

(Faculty of Technology, Insti-  
tute of Organic Chemistry,  
Beograd)

On the Condensation Products of Ni-  
trophthalic Acids and o-Phenylene-  
diamine.

**54) Djordje Dimitrijević, Živorad Tadić and  
Radomir Šaper**

(Faculty of Technology, Insti-  
tute of Organic Chemistry, Beo-  
grad)

On the Reaction Products Between  
Quinoline Anhydride and Some Ami-  
nes.

**55) Alexandre M. Lecco, Borivoje L. Bastić and  
Vasilije B. Golubović**

(Faculty of Technology, Che-  
mical Technical Institute, Beo-  
grad)

Condensation of Quinolinic Acid  
with Phenol.

**56) Slobodan D. Radosavljević and  
Milosav D. Dragojević**

(Faculty of Technology, Che-  
mical Technical Institute, Beo-  
grad)

The Condensation Products of Some  
Dihydroxybenzenes with Alkylchloro-  
rosilanes.

**57) Gjorgje Stefanović and Milica Pavičić**

(Faculty of Science, Chemical  
Institute, Beograd)

Condensations of Isatine with Dike-  
tones.

**58) Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Vera Vandjel**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd;  
Serbian Academy of Science, Chemical Institute, Beograd)

Reactions of Bisamides. VIII. Condensations of *p*-Substituted Arylidene-*N,N*-Bisamides with Compounds Containing Active Methylene Groups.

**59) Gjorgje Stefanović and Vera Vandjel**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd;  
Serbian Academy of Science, Chemical Institute, Beograd)

Reactions of Bisamides. IX. Condensations of Benzimidene-*N,N*-Bisacetamides with Cyclic Ketones and Diketones.

**60) Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd)

A New Method for the Preparation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diamino-Acid.

**61) Gjorgje Stefanović and Jovan Cirić**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd;  
Chemical Division of the Army Technical Institute, Beograd)

Syntheses of Some Quaternary Ammonium Salts of the Higher Alkyl- and Alkenyl-bis-(2-hydroxyethyl)-amines and Their Bactericidal Activity.

**62) Gjorgje Stefanović and Milenko Čelap**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd)

Syntheses of Tetrahydroquinoline-3-alkyl-carboxylic Acids.

**63) Gjorgje Stefanović and Ksenija Sirotanović-Maletić**

(Faculty of Science, Chemical Institute, Beograd)

Syntheses of 2-Substituted Thiazolidine-4-carboxylic Acids and Their Bacteriostatic Activity.

**64) Siniša Č. Stanković and Radomir Senić**

(Faculty of Forestry, Institute  
of Chemistry, Beograd-Zemun)

The Effect of Some External Factors  
on the Quantitative Changes of 1-  
Ascorbic Acid in Black Pine Needles  
During Storage.

**65) Siniša Č. Stanković and Dobrila Karapandžić**

(Faculty of Forestry, Institute  
of Chemistry, Beograd-Zemun)

About the Quantitative Changes of  
Certain Constituents in the Needles  
of Our Pines in the Course of one Year.

\*

\*     \*

**January 19**

**Amphitheatre B**

**66) Miloš Mladenović und Mileva Obradović**

(Serbische Akademie der Wis-  
senschaften, Chemisches Insti-  
tut, Beograd)

Ein Beitrag zur Kenntniss der einhei-  
mischen Heleborus-Arten Glucoside  
und Aglycone aus Helleborus odorus.

**67) Miloš Mladenović und Olivera Rišković**

(Serbische Akademie der Wis-  
senschaften, Chemisches In-  
stitut, Beograd)

Ein Beitrag zur komparativen chemi-  
schen Untersuchung von Helleborus  
odorus und Helleborus atrirubens.

**68) Alexandre F. Damanski, Sava Stanimirović  
et Lucija Kasaš**

(Fakulté de pharmacie, Institut  
de chimie organique et Insti-  
tut de bromatologie, Beograd)

Dynamique des matières minérales  
dans le fruit des raisins au cours de  
la période végétative.

**69) Alexandre F. Damanski, Stanimir M. Šibalić  
et Nada Radej**

(Fakulté de pharmacie, Institut  
de bromatologie, Beograd;  
Institut d'hygiène de la répu-  
blique populaire de Serbie,  
Beograd)

Dynamique de la lysine dans le haricot  
au cours de la période végétative.

**70) Milka M. Benaček-Milenković**

(Académie Serbe des Sciences,  
Institut de chimie, Beograd)

Contribution à l'éclaircissement du  
rôle de l'asparagine dans le monde  
végétal.

**71) Momčilo Mokranjac et Zagorka Filipović**

(Faculté de Pharmacie, Institut  
de chimie toxicologique, Beo-  
grad)

Sur la teneur en cobalt et sa répartition  
dans quelques grands pâturages de la  
Serbie, en rapport avec l'importance  
biologique de cet oligoélément.

**72) Slavko Rašajski**

(Faculty of Technology, Insti-  
tute of Organic Technology,  
Beograd)

The Sulfonation of Coals.

**73) Ilija Rikovski**

(Faculty of Agriculture, Chair  
of General Chemistry, Beograd-  
Zemun)

The Content of Ascorbic Acid in Some  
Domestic Varieties of Sweet Peppers  
in the Stage of Their Technological  
and Physiological Ripeness.

**74) Bogdan Šolaja, Ilija Rikovski and Milomir Džamić**

(Faculty of Agriculture, Chair  
of General Chemistry, Beograd-  
Zemun)

The Determination of Dry Matter  
Content in Different Natural Products.



**75) Marija Mitrović-Lalović**

(Institute of Nuclear Science  
„Boris Kidrič“, Beograd-Vinča)

Metallic Ash Constituents in Some  
Domestic Crude Oils.

**76) Gjorgje Stefanović, Borivoje Terzić,  
Ana Sekulić and Jelena Vasiljević**

(Faculty of Science, Chemical  
Institute;  
Institute for Fuel and Lubricants  
of the Chemical Institute of  
the Faculty of Science, Beo-  
grad)

Determination of Aromatic Hydro-  
carbons in the Petroleum from Len-  
dava

**77) Dragan Vitorović and Milica Davidovac-Djuričić**

(Chemical Institute of the Fa-  
culty of Science, Beograd)

On a Procedure Convenient for the  
Industrial Determination of Volatile  
Material and Fixed Carbon in Spent  
Shale.

**78) Miodrag Mitrašinić and Andjelija Djukanović**

(Institute for Fuel and Lubri-  
cants of the Chemical Institute  
of the Faculty of Science,  
Beograd)

Oxidized and Nonoxidized Oil Shales  
from Aleksinac (Serbia).

**79) Gjorgje Stefanović, Borivoje Terzić and  
Kajica Juzbašić**

(Faculty of Science, Chemical  
Institute;  
Institute for Fuel and Lubri-  
cants of the Chemical Institute  
of the Faculty of Science, Beo-  
grad)

Properties of Calcium Soaps in the  
Manufacture of Lubricants.

**80) Gjorgje Stefanović, Borivoje Terzić and  
Ljubiša Ristović**

(Faculty of Science, Chemical  
Institute;  
Institute for Fuel and Lubri-  
cants of the Chemical Institute  
of the Faculty of Science, Beo-  
grad)

Lubricants Based on Sodium Soaps.

**81) Jovan Mičić**

(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

**Synthesis of Hexachlorocyclohexane.  
Preliminary Experiments on the  
Manufacture of HCH**

**82) Stjepan Levata, Kamenko Ostojić and  
Jovan Mičić**

(„Zorka“ Chemical Industry, Šabac;  
Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

**Production of Monochlorbenzene. —  
Effect of Chlorine-benzene Ratio on the  
Composition of the Reaction Product  
by Continuous Chlorination.**

---



# CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF CELLULOSE, STARCH AND SUGAR.

January 20, 1954

Amphitheatre A

**1) Ivan Radenović, Dušan Stefanović and  
Emil Guralj**

(The Board of Economics of  
FPR Yougoslavia;  
United Factories of the Food  
Industry;  
Sugar Institute, Vrbas)

The State of the Industry of Cellu-  
lose, Starch and Sugar in the PR Serbia  
and Its Aspects in Connection with  
the Raw Materials.

**2) Maks Samec**

(Slovenische Akademie der Wis-  
senschaften und Künste, Chemi-  
sches Institut „Boris Kidrich“,  
Ljubljana)

Stärken verschiedener Pflanzen und  
das Problem der Korrektur ihrer  
praktisch wichtigen Eigenschaften.

**3) Sigmund Wolf**

(Kombinat der Ernährungsin-  
dustrie „Servo Michalj“, Zre-  
njanin)

Teoretische Grundlagen der Trauben-  
zuckergewinnung.

**4) Milan Lazarević**

(Institut Technique Militaire,  
Beograd)

Stabilisation et la baisse de visco-  
sité des nitrocelluloses en autoclave.

**5) Vukić M. Mićović and Aleksandra Stojiljković**

(Faculty of Science, Chemical  
Institute, Beograd)

Condensations of Cyclopentanone with  
Polihydroxylic Alcohols and Mono-  
saccharides.

**6) Alexandre F. Damanski**

(Faculté de pharmacie, Institut  
de bromatologie, Beograd)

Acides déhydroascorbique et *L*-ascor-  
bique, substances réductrices et gluci-  
des dans les différentes plantes au  
cours de la période végétative.

**7) Alexandre F. Damanski et Frosa Pazarinčević**

(Faculté de pharmacie, Institut  
de bromatologie, Beograd)

Dépendance des acides *L*-ascorbique  
et déhydroascorbique et de la cellulose  
dans la noix au cours de la  
période végétative.

**8) Alexandre F. Damanski et Sava Stanimirović**

(Faculté de pharmacie, Institut  
de bromatologie, Beograd)

Rôle de l'acide déhydroascorbique  
dans la vigne au cours de la période  
végétative.

**9) Alexandre F. Damanski et Vlada Arsenijević**

(Faculté de pharmacie, Institut  
de chimie organique, Beograd)

Isolation de nouvelles substances du  
groupe des glucides.

**10) Alexandre F. Damanski et  
Danica B. Pavlović**

(Faculté de pharmacie, Institut  
de bromatologie, Faculté Vété-  
rinaire, Institut de chimie, Beo-  
grad)

Rapport entre la vitamine C et l'amidon  
dans la pomme de terre au cours de  
la période végétative.

**11) Milica Milosavljević-Jovanović**

(Académie Serbe des Sciences,  
Institut de chimie, Beograd)

Contribution à l'éclaircissement de la  
dynamique des matières réductrices  
dans la betterave et dans le maïs au  
cours de la période végétative.

**12) Toplica Brajković**

(Fotokemika, Zagreb)

An Interesting Case of Biochemical  
Desensitisation of Emulsions on Pho-  
tographic Paper.

**13) Milomir Džamić**

(Faculté d'agriculture, Chaire de  
chimie générale, Beograd-Ze-  
mun)

Contribution à l'étude des matières  
pectiques de nos fruits.

**14) Viktor Hahn (Zagreb) et  
Olga Kovačević (Beograd)**

(Institute of Organic Chemistry,  
Technical Faculty, University  
Zagreb)

Contribution to the Identification of  
Monosaccharides Using the Osazone-  
Osotriazole Reaction.

**15) Slobodan Končar-Djurdjević and  
Teodora Stojanović**

(Faculty of Technology, Insti-  
tute of Inorganic Chemical  
Technology, Beograd)

Discoloration of Starches in Relation  
with Their Contents of Coloured Im-  
purities.

**16) Veljko Mikašinić**

(Kombinat der Ernährungsindu-  
strie „Servo Michalj“, Zre-  
njanin)

Papierchromatographie der Staerke  
und der Dextrine.

**17) Danica Vlahović-Begenišić**

(Kombinat der Ernährungsindu-  
strie „Servo Michalj“, Zre-  
njanin)

Viscositätsbestimmung in der Staer-  
keindustrie.

**18) Djorđe Maširević**

(Zentrallaboratorium der Zellstoff- und Papierindustrie Ljubljana-Vevče)

Ausgelaugte Späne von Eichen- und Kastanienholz als Rohstoff zur Zellstofferzeugung.

**19) Vladimir Logomerac**

(Institut für Kernphysik „Boris Kidrič“, Beograd-Vinča)

Gärungsglyzerinfabrikation.

**20) Miro Arsenijević, Miodrag Jančić und Aleksandar Mihajlović**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Parallele Untersuchungen einiger Flammenschutzimprägnierungsmittel für Gewebe.

**21) Miro Arsenijević, Dušan Trifunović und Mirjana Marušić**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Parallele Untersuchungen einiger Wasserschutzimprägnierungsmittel für Gewebe.

**January 21, 1954**

**The Meeting of the Teaching Section.**

**Vukić M. Mićović**

- 1) Preparing of Secondary School Teachers in Chemistry on the Faculty of Science and other Schools.

**Milenko Milić**

- 2) The Problem of Teaching of Chemistry in the Secondary Schools.

**The Meeting of the Group for the Chemistry and Technology of Silicates Research Work and Industrial Production.**

**The Meeting of the Group for the Chemistry and Technology of Carbohydrates. Research Work and Industrial Production.**

**The Annual Meeting of the Serbian Chemical Society.**

**January 22, 1954**

**1) Excursion to Zrenjanin.**

A Visit to the Starch Works with the Aim of Learning its Work and Problems.

**January 23, 1954**

- 1) **The Meeting of the Coordination Board of the Chemical Societies of the Federative People's Republic of Yugoslavia.**





## Из Српског хемиског друштва

### Списак чланова Српског хемиског друштва

на дан 31-XII-1953 год.

- 1) Аврамовић Аксентије, студ., Булевар Револуције 75, Београд
- 2) Аврамовић Величка, дипл. хем., Ал. Стамболиског 18, Београд
- 3) Аврамовић Лазар, дипл. хем., Јована Цвијића 11, Бела Црква
- 4) Адамовић Јован, техн.-хем., „14 Децембра“ бр. 42, Београд
- 5) Алђин Видосава, техн.-хем., Саве Ковачевића 2, Земун
- 6) Аљанчић Јернеј, инж., Молерова 41, Београд
- 7) Алмажан Владимир, инж., Тихомира Вишњевца, I павиљон, Београд
- 8) Андрејевић Добривоје, инж., Фабрика каблова, Светозарево
- 9) Анђелковић Милан, инж., Страхинића Бана 39/III, Београд
- 10) Ангелов Никола, дипл. хем., Фабрика електропорцелана, - ранђеловац
- 11) Антић Михајло, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун
- 12) Антонијевић-Бранковић Милена, инж., Јевремова 29, Београд
- 13) Арсенијевић Владимир, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 14) Арсенијевић Миро, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд
- 15) Арсенијевић Радмило, инж., Кнеза Милоша 58, Београд
- 16) Арсин Љубица, инж., Институт за угља САН, Београд
- 17) Арсовић Десанка, инж., Змај Јовина 52, Београд
- 18) Аћимов Наталија, дипл. хем., Јевремова 23, Београд
- 19) Аћимовић Витор, инж., Хемиска индустрија „Зорка“, Шабац
- 20) Аћимовић Сима, инж., Булевар Револуције 125, Београд
- 21) Бајалица Оливера, техн.-хем., Лоле Рибара 14, Београд
- 22) Бајаловић Иван, инж., Фармацеутски факултет, Београд
- 23) Бајић Даница, дипл. хем., Грачаничка 7 III, Београд
- 24) Бајић Наталија, инж., Хаџи Мелентијева 78, Београд
- 25) Бакарчић Мирослава, инж., „29 Новембра“ 22 VI, Београд
- 26) Барловац Станиша, настав., Петра Стамболића 29, Ранковићево
- 27) Басарић Ђорђе, дипл. физ., Цвијићев булевар, павиљон XVI, Београд
- 28) Бастић Боривоје, д-р инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд
- 29) Безуховић Даница, инж., Адмирала Гепрата 10, Београд
- 30) Белегишанин Наталија, дипл. хем., поштански фах 522, Београд
- 31) Белић Милена, инж., Шајкашка 28, Београд
- 32) Белић Надежда, инж., Јакшићева 4а, Београд
- 33) Бесарабић Михаило, инж., Хилендарска 4, Београд
- 34) Бесарић Риста, д-р инж., Интернационалне брнгаде 27, Београд
- 35) Бешлин Стеван, инж., Подгоричка 3, Београд
- 36) Бијелић Душан, инж., Расинска 10, Београд
- 36а) Бијелић Жарко, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд
- 36б) Билица Ласло, студ., Миљутина Благојевића 51, Београд
- 37) Бингулац Радомир, канд. техн., Маршала Тита 24, Вуковар
- 38) Бирманчевић Миомирка, дипл. фарм., Моше Пијаде 27, Београд
- 39) Благојевић Зора, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
- 40) Блажон Мирослав, инж., Шантићева 13, Београд
- 41) Богојевац Вера, техн.-хем., Р. Лакића 18, Београд
- 42) Божић Божица, инж., Личка 1а, Београд
- 43) Божић Бранко, д-р инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд
- 44) Божић Никола, Ђ., настав., Осмолетка, Врдник

- 45) Бојановић Јелена, дипл. хем., Радоја Домановића 18, Београд  
 46) Борисављевић Миодраг, студ. Филипа Кљаића 28, Београд  
 47) Бошковић Бранислава, инж., Св. Марковића 41, Београд  
 48) Бошковић Добрила, настав., Гимназија, Приштина  
 49) Бошковић Наталија, инж., пошт. фах 522, Београд  
 50) Бошковић Стјепан, дипл. хем., Југословенске армије 40, Шибеник  
 51) Бошковић Татјана, инж., Таковска 9, Београд  
 52) Бресјанац Мирослав, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 53) Брзаковић Предраг, инж., Вл. Гаћиновића 8, Београд  
 54) Бркић Љиљана, инж., Георги Димитрова 19/1, Београд  
 55) Брук Матија, д-р инж., Жарка Зрењанина 10, Суботица  
 56) Бугарски Олга, дипл. фарм., Д-р Касапиновића 31, Панчево  
 57) Будић Невенка, дипл. хем., Кнеза Милоша 43, Београд  
 58) Бугариновић Павле инж., Пролетерских бригада 4, Београд  
 59) Вајагић Богдан, инж., Рокова 15, Загреб  
 60) Вајганд Вилим, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 61) Ванђел Вера, дипл. хем., Косте Живковића 2, Београд  
 62) Василић Јулијана, дипл. хем., Косовска 8, Титово Ужице  
 63) Васиљевић Коста, инж., Голсвортијева 35, Београд  
 64) Васиљевић Станко, дипл. хем., Чонопљанска 5, Сомбор  
 65) Васић Јелица, инж., Војводе Бране 17, Београд  
 66) Васовић Наталија, инж., Таковска 43, Београд  
 67) Велички Јован, инж., Ударне бригаде 16, Скопје VIII  
 68) Велички Људевит, настав., Осмолетка „Жарко Зрењанин“, Апатин  
 69) Величковић Живојин, инж., Бошка Вребалова 18/1, Београд  
 70) Величковић Јован, студ., Косанчићев венац 26, Београд  
 71) Вељовић Олга, дипл. хем., поштански фах 522, Београд  
 72) Вешовић Бранислав, инж., Господар Јованова 38, Београд  
 73) Викторовић Јован, инж., Капетан Мишина 2, Београд  
 74) Витковић Миливоје, инж., Фабрика шамота, Аранђеловац  
 75) Виторовић Драгомир, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 76) Влајчић Јован, инж., Теразије 16/IV, Београд  
 77) Влахов Густав, инж., Булевар Маршала Тита 51, Београд  
 78) Војводић Милан, лабор., Трићанска 1, Београд  
 79) Вујадиновић Ненад, инж., Хемиска индустрија „Зорка“, Шабац  
 80) Вујков Стеван, студ., Војводе Бране 11/1, Београд  
 81) Вуловић Вера, инж., Звечанска 38, Београд  
 82) Вуњак Михајло, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 83) Гаврилски Трајан, инж., Фабрика порцелана, Титов Велес  
 84) Гајић Владета, инж., Првог маја 14, Београд  
 85) Гал Иван, инж., пошт. фах 522, Београд  
 86) Гвоздаревић Нада, инж., Кнез Михаилова 25, Београд  
 87) Главаш Андрија, инж., Црвене Армије 7, Загреб  
 88) Глигоријевић Василија, студ., Бирчанинова 8/V, Београд  
 89) Глогоњац Драгослав, лабор., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 90) Голубовић Василије, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 91) Голубовић Нада, дипл. фарм., Капетана Поповића 7, Београд  
 92) Грбовић Михајло, настав., Београд  
 93) Гризо Александар, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 94) Гроздановић Димитрије, техн.-хем., Загребачка 4, Београд  
 95) Грубић Божидар, настав., Светозара Марковића 5, Бечеј  
 96) Грујић Бојана, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд  
 97) Дамански Александар, д-р, Фармацеутски факултет, Београд  
 98) Дамјановић Бланка, инж., Теразије 16, Београд  
 99) Дедијер Александар, инж., Валт. Богишића 8, Београд  
 100) Делић Дејан, д-р инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 101) Деспић Александар, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 102) Диздар Војно, инж., пошт. фах 522, Београд

- 103) Диздар Зденко, инж., пошт. фах 522, Београд  
 104) Лимитријевић Даница, техн.-хем., Технолошки факултет, Београд  
 105) Димитријевић Борђе, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 106) Димитријевић Никола, инж., Палмотићева 8, Београд  
 107) Димитријевић Слободан, инж., Страхињића Бана 82, Београд  
 108) Добричанин Вукосава, инж., Георги Димитрова 25, Београд  
 109) Доброцветов Ексакустођијан, дипл. хем., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 110) Дограмаџи Наталија, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 111) Домазетовић Лидија, дипл. хем., Сарајевска 41, Београд  
 112) Донковић Александар, дипл. хем., „15 Маја“ бр. 117, Рума  
 113) Дорословачки Иван, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 114) Праганић Зорица, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 115) Драганић Иван, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 116) Драгичевић Јованка, инж., Далматинска 64, Београд  
 117) Драговић Весна, канд., Моше Пијаде 11, Београд  
 118) Драгојевић Милосав, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 119) Дреновац Светолик, дипл. хем., Врњачка 7, Београд  
 120) Дрмановић Здравко, инж., Фабрика сапуна „Мерима“, Крушевац  
 121) Дулић Михајло, инж.  
 122) Дуганџић Милорад, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 123) Ђаја Симиша, д-р, фармацеутски факултет, Београд  
 124) Борђевић Душан, инж., Симићева 1, Београд  
 125) Борђевић Милан, хем., Нушићева 25/II, Београд  
 126) Борђевић Мирослав, инж., Зе-евићева 1, Београд  
 127) Борђевић Спасоје, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 128) Борђеска Божана, студ., Рибарска 3, Београд  
 129) Ђорић Јелена, д-р инж., Хем. институт САН, Кр. Милутина 25, Београд  
 130) Ђукин Зорка, студ., Боже Јанковића 17, Београд  
 131) Ђурковић Олга, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 132) Жежељ Радомила, дипл. хем., Војводе Степе 273, Београд  
 133) Живадиновић Радивоје, д-р, Андре Николића 30, Београд  
 134) Живановић Душан, инж., Белимарковићева 8, Београд  
 135) Живановић Светислав, инж., Нова колонија - Павиљон 83, Београд  
 136) Живојинов Јованка, дипл. физ., Војводе Миленка 48, Београд  
 137) Жигић Радивој, технол., „Шемекс“ кемичка лабораторија, Горњиград  
 138) Залетел Бојан, инж., Кидричева 8, Љубљана  
 139) Здравковић Момчило, инж., „14 Децембра“ 36/II, Београд  
 140) Зивгаревић Милица, дипл. хем., Гимназија, Призрен  
 141) Златановић Јован, инж., Илинденска 50, Скопје  
 142) Златоверховников Владимир, инж., Рудник Трепча, Звечан  
 143) Зупанец Рада, инж., Хигијенски завод, Цетиње  
 144) Ивановић Радмила, инж., Кнеза од Семберије 10, Београд  
 145) Ивачковић Никола, инж., Павла Папа 12/II, Београд  
 146) Ивковић Властимир, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 147) Ивковић Живојин, инж., Звечанска 14а, Звечан  
 148) Илиничћ Радмила, дипл. хем., Хаџи Берина 4, Београд  
 149) Илић Григорије, инж., Г. Димитрова 49, Земун  
 150) Илић Зорка, дипл. хем., Алексе тенасовића 38/III, Београд  
 151) Илић Јован, дипл. хем., Коларчева бр. 1, Београд  
 152) Илић Персида, дипл. хем., Маршала Тита 10, Београд  
 153) Инџић Марко, инж., Струмичка 50, Београд  
 154) Јанковић Борђе, инж., Коксара, Нови Лукавац (код Тузле)  
 155) Јанковић Јулијана, инж., Сање Живановића 14, Београд  
 156) Јанковић Стеван, дипл. хем., Проте Матеје 65, Београд  
 157) Јањић-Татић Озра, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 158) Јањић Томислав, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд

- 159) Јанчић Миодраг, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 160) Јевтић Јулка, настав., Врандучка 9, Београд  
 161) Јевтић Надежда, настав., Економска средња школа, Шабац  
 162) Јегер Алфред, инж., „Хромос“, Радничка цеста 8, Загреб  
 163) Јездић Војислав, инж., Индустрија електропорцелана, Аранђеловац  
 164) Јелачић Гирило, дипл. хем., Вишеградска 12, Београд  
 165) Јеленић Ђурђе, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 166) Јелисавчић Илија, Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 167) Јелић Оливера, наст., Економска средња школа, Ваљево  
 168) Јенић Чедомир, инж., Васина 5, Београд  
 169) Јеремић Драгослав, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 170) Јеремић Слободанка, Кнеза Милоша 87, Београд  
 171) Јеротијевић Стеван, канд. техн., Нушићева 7, Београд  
 172) Јовановић Владав, дипл. хем., Пожешка 94, Београд  
 173) Јовановић Илија, инж., Дубљанска 60, Београд  
 174) Јовановић Милица, инж., Ивана Милутиновића 104, Београд  
 175) Јовановић Милутин, инж., Јевремова 57, Београд  
 176) Јовановић Момир, д-р, Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 177) Јовановић Радојка, инж., Курсулина 31, Београд  
 178) Јовановић Стаменко, инж. Буре Баковића 28, Београд  
 179) Јовић Александар, инж., Цара Лазара 12, Лесковац  
 180) Јовић Бранко, инж., Влаха Буковца 8, Београд  
 181) Јовић Лазар, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 182) Јоквић Благоје, настав., Пикијева 5, Неготин  
 183) Јоксимовић Душан, настав., Маршала Тита 25, Светозарево  
 184) Јоксимовић Ђанкић Слободанка, инж., Св. Климента 20, Београд  
 185) Јорговић-Кремзер Јелена, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 186) Јузбашић Кајица, Лоле Рибара 28, Београд  
 187) Калмар Андрија, инж., Бојовићева 12, Суботица  
 188) Каракушевић Милица, дипл. хем., Гундулићев венац 21, Београд  
 189) Карпанчић Добрила, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун  
 190) Каршулин Мирослав, д-р, Марулићев трг 20, Загреб  
 191) Касаш Луција, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 192) Кешељевић Станислав, инж., Смиљанићева 36, Београд  
 193) Клајн Еуген, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 194) Ковач Дезидер, инж., Хилндарска 23, Београд  
 195) Ковачевић Илија, инж., Пролетер. бригада 22, Београд  
 196) Ковачевић Олга, инж., Пошт. фах 522, Београд  
 197) Ковачевски Здравко, инж., Фабрика стакла, Скопље  
 198) Ковачевић Јован, дипл. хем., Карађорђева 103, Ваљево  
 199) Кнежевић Милош, инж., Милана Топлице 8, Ранковићево  
 200) Кожухар Петар, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 201) Којић Слободан, инж., Комбинат шећера и врења, Београд  
 202) Коларић Јожа, инж., Валваторјева 58/1, Марибор  
 203) Кончар-Ђурђевић Слободан, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 204) Кораћ Драгица, настав., Лазаревац  
 205) Косановић Буро, инж., Космајска 53, Београд  
 206) Косицић Александар, инж., Билећка 43, Београд  
 207) Костић Драгомир, настав., Гимназија, Неготин  
 208) Костић Душан, инж., Кајмакчаланска 71, Београд  
 209) Костић Иванка, инж., Фармацеутски факултет, Београд  
 210) Костић Косовка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд  
 211) Криштоф Стеван, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 212) Кубичела Милош, инж., Петроварадинска 3, Београд  
 213) Лазаревић Александар, инж.,  
 214) Лазаревић Ђорђе, инж., пошт. фах 522, Београд  
 215) Лазаревић Милан, инж., Његошева 38, Београд  
 216) Лазић Вера, настав., Гимназија, Аранђеловац  
 217) Лазовић Димитрије, апсолв., Космајска 22/III, Београд

- 218) Лазовић Живка, дипл. хем., Мехмедз Соколовића 1, Београд  
 219) Лаковић Богдан, инж., Молерова 27, Београд  
 220) Лаковић Вера, инж., Молерова 27, Београд  
 221) Лалић Милорад, инж., Техн лошки факултет ТВШ, Београд  
 222) Лацковић Александар, канд., Војводе Пријезде 10, Београд  
 223) Лебедев Сергеје, д-р, Српска академија наука, Београд  
 224) Левата Стјепан, инж., Фабрика „Зорка“, Шабац  
 225) Лео Александар, д-р, Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 226) Лилер Милица, инж., Чарла Чаплина 81, Београд  
 227) Лозанић Миливоје, д-р, Природно-математички факултет, Београд  
 228) Логомерац Владимир, инж., пошт. факс 522, Београд  
 229) Лукић Коста, инж., Брсјачка 12, Београд
- 280) Макавић Крста, инж., Прешернова 14, Београд  
 281) Максимовић Божидарка, дипл. хем., Георги Димитрова 24, Београд  
 282) Максимовић Петар, инж., Предузеће Милан Благојевић, Лучани  
 283) Максвић Крста, инж., Дорђолска 31, Београд  
 284) Малетић-Сиротановић Ксенија, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 285) Малчић Степан, дипл. хем., пошт. факс 522, Београд  
 286) Мамузић Растко, дипл. хем., Таковска 12, Београд  
 287) Мандић Нада, инж., Краља Томислава 26 б, Сарајево  
 288) Манојлов Михаил, настав., Гимназија, Димитровград  
 289) Мањарић Марко, инж., Хем. индустрија „Зорка“, Шабац  
 240) Марић Михаило, дипл. хем., Бул. Југослов. армије 6/II, Београд  
 241) Маричић Симиша, настав., Вука Караџића 8, Смед. Паланка  
 242) Марјановић Божидар, инж., Гаврила Принципa 20/I, Београд  
 243) Марковић Бора, инж., Ужичка 31, Београд  
 244) Марковић Владета, инж., Шећерана, Црвенка  
 245) Марковић Зора, инж., Ивана Милутиновића 49, Београд  
 246) Марковић Нада, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 247) Мартиновић Љубинка, инж., Краља Милутина 4, Београд  
 248) Матејић Александар, дипл. хем., Трнска 17, Београд  
 249) Матијевић Егон, д-р инж., Карасова 5, Загреб  
 250) Матијевић Ранка, техн. хем., Хигијенски завод, Панчево  
 251) Матковић-Сриемчевић Зорка, инж., Творница електрода и феро-легура, Шибеник
- 252) Маширевић Борђе, инж., Вевче 121, Љубљана-Поље  
 253) Међурац Борђе, инж., Фабрика соде, Лукавац  
 254) Мијатовић Иван, студ., Стевана Сремца 4, Београд  
 255) Мијатовић Филип, дипл. хем., Његошева 127, Цетиње  
 256) Мијовић Мирослав, инж., Јевремова 36, Београд  
 257) Микијељ Ђуро, дипл. хем., Моше Пијаде 28/I, Београд  
 258) Микић Катарина, дипл. хем., Кумановска 2a/III, Београд  
 259) Миленковић Милка, дипл. хем., Темишварска 14, Београд  
 260) Миленковић Милош, инж., Цвијићев булевар, Павиљон 9/15, Београд  
 261) Миленковић Радмила, наст., Нижа гимназија, Брус (Срез Копанички)  
 262) Милићевић Бранимир, дипл. хем., Војводе Драгомира 18, Београд  
 263) Милић Миленко, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд  
 264) Милићевић Душан, инж., Институт за испит. матер., Булевар Војводе Мишића 49, Београд
- 265) Милојковић Александар, канд. инж., Проче Матеје 6/II, Београд  
 266) Милојковић Радмила, дипл. хем., Топличин венац 14, Београд  
 267) Милосављевић Вида, дипл. хем., Медицински факултет, Београд  
 268) Милошевић Љубинка, настав., Светозара Милетића 7, Гуприја  
 269) Милошевић Миодраг, инж., Фабрика боја „Дуга“, улица Ђуре Баковића, Београд
- 270) Милошевић Станислав, хем., Далматинска 19, Земун  
 271) Милутиновић Вукица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 272) Милутиновић Никола, инж., Вишњићева 11, Београд  
 273) Мирков Корнелије, инж.,  
 274) Мирковић Љубомир, инж., Љубићка 26, Београд

- 275) Мирковић Милан, апсолв., Војводе Мишића 41, Београд  
 276) Мирковић Миодраг, инж., Железара, Шторе при Цељу  
 277) Митрашиновић Миодраг, инж., Космајска 45, Београд  
 278) Митровић Марија, пошт. фах 522, Београд  
 279) Митровић Мира, инж., Призренска 6, Београд  
 280) Митровић Никола, инж., Катанићева 12, Београд  
 281) Михаиловић-Дмитровић Анита, инж., Булевар Револуције 112, Београд  
 282) Михајловић Бранислава, техн., Палмотићева 20/IV, Београд  
 283) Михаиловић Михаило, дипл. хем., Маршала Тита 6/II, Београд  
 284) Михајловић Славко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 285) Михолић Станко, д-р, Свибовац 10, Загреб  
 286) Мићић Јован, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 287) Мићовић Вукић, д-р, Природно-математички факултет, Београд  
 288) Младеновић Милош, д-р, Фармацеутски факултет, Београд  
 289) Младеновић Сретен, инж., Кр. Милутина 4, Београд  
 290) Млакар Иван, инж., Електробосна, Јајце  
 291) Мокрањац Момчило, д-р, Фармацеутски факултет, Београд  
 292) Момчиловић Никола, дипл. хем., Карађорђева 52, Шабац  
 293) Мошић Александар, инж., Обала жртава фашизма бр. 16, Сисак  
 294) Мундрић Глигорије, д-р инж., Саве Ковачевића 49, Београд  
 295) Мушички Душан, инж., Бранкова 26/III, Београд  
 296) Небригић Љубомир, хем., Косанчићев венац 1а, Београд  
 297) Нејгебауер Виктор, д-р, Пољопривредни факултет, Загреб  
 298) Ненадовић Милија, инж., Ветерничка 4, Београд  
 299) Нешић Драгомир, инж., Јиричекова 3, Београд  
 300) Нешић Зора, дипл. хем., Мил. Маринковића 19, Београд  
 301) Никитовић Загорка, инж., Кичевска 13а, Београд  
 302) Никић Зора, дипл. хем., Техеран  
 303) Николић Ангелина, дипл. хем., Ђуре Даничића 13, Београд  
 304) Николић Варадинка, студ., Дом студент., Далматинска 37, Београд  
 305) Николић Вељко, д-р, "Улица 10" бр. 50, Скопље  
 306) Николић Даринка, инж., Георги Димитрова 34, Београд  
 307) Николић Јелица, дипл. хем., Хаџи Рувимова 22, Београд  
 308) Николић Радомир, настав., Војводе Мишића 14, Зајечар  
 309) Николиш Ненад, инж., Теразије 15/1, Београд  
 310) Новаковић Љубомир, инж., Звечанска 87, Београд  
 311) Николић Стеван, д-р инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 312) Новаковић Мирјана, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 313) Његован Владимир, д-р, Ливадићева 16, Загреб  
 314) Обрадовић Љубинка, дипл. хем., Природно-математички факултет Београд  
 315) Обрадовић Милева, инж., Рачкога бр. 3, Београд  
 316) Обрадовић Ненад, техн.-хем., Душанова 52, Београд  
 317) Опалић Вера, настав., Гимназија, Бијељина  
 318) Опалић Невенка, инж., Мил. Маринковића 39, Београд  
 319) Острогонац Марко, инж., Пут Југословенске армије 20, Суботица  
 320) Остојић Каменко, инж., Фабрика "Зорка", Шабац  
 321) Отовић Надежда, дипл. хем., Српска гимназија, Пећ  
 322) Павичић Милица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 323) Павлов Павле, инж., Цвијићева, Павиљон IX, Београд  
 324) Павловић Бошко, дипл. хем., Добрачина 21, Београд  
 325) Павловић Васа, лабор., Технолошки факултет, Београд  
 326) Павловић Градмир, Проте Матеје 21, Београд  
 327) Павловић Б. Даница, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд  
 328) Павловић Даница, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 329) Павловић Наталија, инж., Генерала Хајриса 25, Београд  
 330) Павловић Олга, инж., ул. "27 Марта" 68, Београд

- 331) Павловић Олга, инж., Курсулина 24, Београд  
 332) Пајевић Милан, инж., Страхинића Бана 69, Београд  
 333) Палавестра Смиља, техн.-хем., Саве Текелије 6, Београд  
 334) Панковић Живн, инж., Лоле Рибара 14, Београд  
 335) Пантић Славко, студ., Космајска 35, Београд  
 336) Пантовић Милутин, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 337) Пауновић Милан, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун  
 338) Пејковић Иванка, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 339) Петковић Споменка, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун  
 340) Петровић Бранко, дипл. хем., Душанова 3, Београд  
 341) Петровић Милан, Грчића Миленка 71, Београд  
 342) Петровић Мирјана, ул. „27 марта“ бр. 48, Београд  
 343) Петровић Никола, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 344) Петровић Чедомир, инж., Јевремова 25, Београд  
 345) Пећух Иван, настав., Гимназија, Бијељина  
 346) Пешић Бранко, д-р, Кнез Нихаилова 47, Београд  
 347) Подбрежник Фран, инж., Буре Даничића 5, Београд  
 348) Подгорњи Виктор, инж., Вељка Милићевића 8, Београд  
 349) Пожлеп Анто, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 350) Поповић Атанасије, инж., Страхинића Бана 75/II, Београд  
 351) Поповић Божидар, инж., Бушина 11, Београд  
 352) Поповић Илија, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд,  
 353) Поповић-Јовановић Милица, инж. агр., Ивана Милутиновића 84, Београд  
 354) Поповић Небојша, инж., Коксара, Нови Лукавац (код Тузле)  
 355) Поповић Петар, дипл. хем., Б левар Револуције 94, Београд  
 356) Прендић Јовановић Нада, инж., Теразије 31, Београд  
 357) Прикић Бранислав, инж.,  
 358) Протић Драгиња, инж., Лазе Симића 5, Београд  
 359) Путанов Паула, инж., Косовска 51, Београд  
 360) Радаковић Ђорђе, инж., Гастона Гравијеа 5, Београд  
 361) Радановић Војислав, инж., Колонија фабрике стакла, Панчево  
 362) Раденовић Иван, дипл. хем., Кнеза Милоша 13а, Београд  
 363) Радмић Сава, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 364) Радовановић Даница, Силвија Крањчевића 18, Београд  
 365) Радовановић Драгољуб, настав., Гимназија, Трстеник  
 366) Радончић Милка, д-р инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 367) Радосављевић Слободан, инж., Технолошки факултет, Београд  
 368) Радосевић Ненад, инж., ул. „29 Новембра“ 10, Београд  
 369) Радловић Миладин, дипл. хем., Управа за рударска и техн. истраживања, пошт. фах 18, Београд  
 370) Рајковић Драгица, дипл. хем., Таковска 12, Београд  
 371) Рајнвајн Јелена, инж., пошт. фах 522, Београд  
 372) Раказов Бранка, техн.-хем., Цвијићев булевар, Павиљон IX, Београд  
 373) Ранчић Душан, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 374) Ранчић Мил рад, Илирска 2, Београд  
 375) Ратајац Драгољуб, Маршала Тита 198, Обреновац  
 376) Рашајски Божидар, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 377) Рашајски Славко, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 378) Рашић Јеремија, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 379) Рашић Светолик, инж., Петра Кочића 2, Београд  
 380) Рехницер Антон, инж., Лабораторија, Бор  
 381) Рекалић Владимир, инж., Технолошки факултет, Београд  
 382) Рибар Драгица, Саве Ковачевића 17II, Београд  
 383) Рибникар Слободан, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 384) Риковски Илија, д-р, Пољопривредни факултет, Земун  
 385) Ристић Воја, д-р, Фармацеутски факултет, Београд  
 386) Ристић Живослав, инж., „Партизанка“, Гирила и Метод. 8, Београд  
 387) Ристић Миодраг, инж., Кнеза Милоша 95, Београд  
 388) Ристић Слободан, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд



- 389) Ристић Софија, инж., Фармацеутски факултет, Београд  
 390) Ристић Среген, апсолв., Захумска 14, Београд  
 391) Ришковић Александар, дипл. хем., Хаџи Берича 23, Београд  
 392) Ришковић Оливера, дипл. хем., Хаџи Берича 23, Београд  
 393) Росповић-Окрајнов Божица, дипл. хем., Медицински факултет, Београд
- 394) Савић Павле, д-р, Природно-математички факултет, Београд  
 395) Самец Макс, д-р, Богишићева 11, Љубљана  
 396) Самчевић Борислав, инж., Јове Илића 82, Београд  
 397) Светел Душан, инж., Далматинска 83, Београд  
 398) Секулић Александар, инж., Фабрика пеницилина, Земун  
 399) Секулић Стеван, инж., Радничка 40, Београд  
 400) Сенић Радомир, инж., Интернационалне бригаде 71, Београд  
 401) Сеферовић Бранко, инж., „Југовинил“, Каштел Сућурац  
 402) Симић Милица, дипл. хем., Милоша Почеца 3, Београд  
 403) Симоновић Душан, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 404) Синђелић-Шимурина Милица, дипл. хем., Виа Галвани 7/III, Ријека  
 405) Скендер Аниша, лабор., Зидане бараке бр. 5, Београд-Железник  
 406) Соколовић Војин, инж., Вила Примavera, Опатија  
 407) Солдатовић Данило, дипл. хем., Народног фронта 72, Београд  
 408) Солдатовић Радомир, хем.-техн., Народног фронта 72, Београд  
 409) Стаменковић Драгиша, мр, Првог маја 2, Београд  
 410) Стангачиловић Душан, дипл. геолог, Далматинска 97, Београд  
 411) Станковић Глигорије, инж., Топионица олова Трепча, Звечан  
 412) Стачковић Даница, Чарла Чаплина 2, Београд  
 413) Станковић Сениша, инж., Шумарски факултет, Земун  
 414) Станојевић Аца, проф., Капетана Завишића 10, Београд  
 415) Станчић Богдан, дипл. фарм., Медицински факултет, Сарајево  
 416) Старчевић Стеван, дипл. хем., Радничка 4, Београд  
 417) Стевановић Јулка, дипл. хем., Драгослава Поповића 6, Београд  
 418) Стевановић-Тецилазић Марија, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд
- 419) Стевановић Марко, инж., Љубе Стојановића 5, Београд  
 420) Стеванчевић Душан, инж.,  
 421) Стевановић Љубица, Алексе Нечадовића 17, Београд  
 422) Стефановић-Гукановић Анђелина, дипл. хем., Расинска 1, Београд  
 423) Стефановић Веселин, инж., ул. 7 Јула бр. 71, Београд  
 424) Стефановић Владимир, дипл. хем., Господар Јованова 49, Београд  
 425) Стефановић Даница, студ., Катићева 12, Београд  
 426) Стефановић Ђорђе, д-р, Природно-математички факултет, Београд  
 427) Стефановић Лепосава, инж., Свет. Ђоровића 21, Београд  
 428) Стефановић Љубисављевић Милка, Јованова 49, Београд  
 429) Стефановић Милутин, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 430) Стефановић Олга, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 431) Стојадиновић Стојанка, дипл. хем., Алајбеговићева 2/II, Сарајево  
 432) Стојановић Душан, дипл. хем., Гимназија, Прокупље  
 433) Стојановић Живка, инж., Незнаог Јунака 15, Београд  
 434) Стојановић Мирјана, дипл. хем., Држ. реална гимназија, Вел. Градиште  
 435) Стојановић Нада, дипл. хем., Војвођанска ул. 99, Срем. Митровица  
 436) Стојиљковић Александра, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
- 437) Стојиловић Загорка, дипл. хем., Виша гимн. „Свет. Марковић“, Светозарево
- 438) Стојичевић Стојан, студ., Драже Павловића 24, Београд  
 439) Стојковић Даринка, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 440) Стојишић Светолик, инж., Фабрика шећера, Пуприја  
 441) Стојишић Предраг, инж., Павла Папа 12, Београд  
 442) Струнцилић Алекса, дипл. хем., Браће Недића 8, Београд  
 443) Ступар Јелена, дипл. хем., Молерова 66, Београд  
 444) Ступар Петар, дипл. хем., Страхињића Бана 6/1, Београд

- 445) Тадић Живорад, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 446) Танасин Анка, дипл. хем., Војводе Саватија 31, Београд  
 447) Танасковић Ружица, дипл. хем., Шуматовачка 46, Београд  
 448) Тасић Владислав, настав., Гимназија, Параћин  
 449) Тежак Божо, д-р инж., II Цв етно насеље 24, Загреб  
 450) Темали Фидес, инж., Молевова 83, Београд  
 451) Терзић Боривоје, инж., Охридска 7, Београд  
 452) Терзић Душан, канд. техн., Булевар Револуције 43, Београд  
 453) Теодоровић Душан, инж., Голсвортијева 4, Београд  
 454) Тодоровић Милан, дипл. хем., Нушићева 25/II, Београд  
 455) Тодоровић Миољуб, дипл. хем., Врњачка 1, Београд  
 456) Топаловић Радмила, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд  
 457) Тотић Миодраг, инж., Јубе Дидића 16/1, Београд  
 458) Трамер Ернест, инж., Сарајево  
 459) Трифуновић Софија, инж., Хаџи Проданова 7, Београд  
 460) Трпица Павле, д-р, Медицински факултет, Београд  
 461) Тркивић Антоније, инж., Скадарска 33, Београд  
 462) Туцаков Јован, д-р мр., Фармацеутски факултет, Београд  
 463) Тутунџић Панта, д-р инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 464) Тугеџић Никола, дипл. фарм., Вука Мандушића 34, Београд  
  
 465) Угљешић Радмила, студ., Борђа Вашингтона 9, Београд  
 466) укропина Вукосава, дипл. фарм., Милоша Поцрца 34, Београд  
 467) Урлић Надежда, инж., Кнеза Милоша 43, стан 68, Београд  
 468) Урошевић Драгутин, инж., Лазе Симића 18, Београд  
 469) Урошевић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа, Београд  
 470) Утвић Милица, лабор., Кален ђева 5, Београд  
  
 471) Ђелап Миленко, дипл. хем., Природно-математички факултет,  
 Београд  
 472) Ђирић Јован, дипл. хем., Проте Матеје 1, Београд  
 473) Ђосић-Драгаш Ранка, дипл. хем., Теодора Драјзера 5а, Београд  
  
 474) Фабри Геза, настав., Потпуна гимназија, Сента  
 475) Филиповић Александар, апсолв., Кнез Данилова 22, Београд  
 476) Филиповић-Павковић Загорка, дипл. хем., Фармацеутски факултет,  
 Београд  
 477) Фодор-Мандушић Даница, дипл. фарм., Фармацеутски факултет,  
 Београд  
  
 478) Хагер Егон, инж., Војводе Путника 3, Београд  
 479) Хајдуковић Радослав, инж., „Керамика“, Младеновац  
 480) Хан Виктор, д-р инж., Гољак 48, Загреб  
 481) Хасанагић Омер, дипл. хем., Завод за индустријска истраживања,  
 Загреб  
 482) Хојман Јоланда, д-р, пошт. фах 522, Београд  
 483) Хоровић Александар, д-р, Теразије 31-33, Београд  
 484) Хранисављевић Мирјана, дипл. хем., Природно-математички  
 факултет, Београд  
 485) Христић Бисенија, инж., Хем. инст. САН, Кр. Милутина 25, Београд  
 486) Хуснија Курт, инж., Пољопривредно-шумарски факултет, Сарајево  
  
 487) Цанић Велимир, инж., Технолошки факултет ТВШ, Београд  
 488) Царић Јурај, инж., ул. 29 Новембра бр. 20/1, Београд  
 489) Цветковић Даринка, дипл. хем., Булевар Југословенске армије 29,  
 Београд  
 490) Цветковић Живојин, инж., Бирчанинова 8, V, Београд  
 491) Цвјетићанин Дане, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 492) Цукер Ева, пошт. фах 522, Београд  
  
 493) Чемерић Димитрије, инж., Предузеће „Крушик“, Ваљево  
 494) Чкоњовић Радмило, инж., Максима Горког 20, Београд  
 495) Чокић Милица, инж., Јованова 30, Београд  
 496) Чулић Марија, дипл. хем., Медицински факултет, Београд

- 497) Цамић Миломир, инж., Пољопривредни факултет, Земун  
 498) Цокић Димитрије, инж., Војислава Илића 11, Београд  
 499) Шакић Агица, инж., Коле Неделковски 15, Скопље  
 500) Шакић Никола, инж., Коле Неделковски 15, Скопље  
 501) Шамин Јован, студ., Адмирала Гепрата 16, Београд  
 502) Шевљевић Љиљана, дипл. хем., Франша Д'Епера 64, Београд  
 503) Шеварлић Зорка, дипл. хем., I Женска гимназија, Београд  
 504) Шепа Јован, хем., Делиградска 22, Београд  
 505) Шалер Радомир, инж., Васина 3, Београд  
 506) Шећеров Милета, инж., Рудник антимона, Зајача (код Лознице)  
 507) Шећеров Нада, инж., Рудник антимона, Зајача (код Лознице)  
 508) Шибалић Милева, инж., Баба Вишњина 24, Београд  
 509) Шилев Александар, инж., Лабораторија, Мајданпек (Рудник)  
 510) Шљивар Милица, инж., Народног фронта 60, Београд  
 511) Шолаја Богдан, д-р, Војводе Добриња 26/II, Београд  
 512) Шонда Коста, инж., Косовска 5, Београд  
 513) Шотра Ранко, инж., I еслина 2, Београд  
 514) Шоштарић Јелена, дипл. хем., Мачванска 21, Београд  
 515) Шуговић Матеја, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд  
 516) Шушић Миленко, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд  
 517) Шушић Слободан, инж., Пољопривредни факултет, Земун

#### Полудружница Нови Сад

- 1) Бојановић Добрила, настав., I Осмолетка, Житни трг, Нови Сад  
 2) Благотић Нада, инж., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад  
 3) Бенке Естер, настав., Осмолетка, Торда  
 4) Бутор Александар, техн., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад  
 5) Ваго Јулио, инж., Фабрика „Албус“, Нови Сад  
 6) Војновић Вукашин, инж., Фабрика „Албус“, Нови Сад  
 7) Вучковић Жика, дипл. фарм., фабрика „Победа“, Нови Сад  
 8) Грујић Борђе, дипл. хем., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад  
 9) Гиадрошић Аранка, инж., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад  
 10) Гере Клара, настав., Осмолетка, Бездан  
 11) Гаврић Даница, настав., Осмолетка, „Вук Караџић“, Кикинда  
 12) Келемен Армин, инж., ул. Југословенске армије 40, Нови Сад  
 13) Корнфелд Павле, инж., Маршала Тита 12, Нови Сад  
 14) Кралик Павле, наст., IX Осмолетка, Његошева ул., Нови Сад  
 15) Крижнар Мара, инж., Фабрика „Електропорцелан“, Нови Сад  
 16) Кунц Виктор, дипл. хем., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 17) Лесковац Смиља, дипл. хем., Змај Јовина 6, Нови Сад  
 18) Максимовић Војислав, инж., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 19) Марић Тамара, инж., Државни хигијенски завод, Нови Сад  
 20) Мајшаји Јелена, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад  
 21) Мајшаји Фрања, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад  
 22) Мандрино Борђе, инж., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад  
 23) Матицки Милица, дипл. хем., II Виша гимназија, Нови Сад  
 24) Метикош Милица, настав., Осмолетка, Футог  
 25) Мина Нестор, дипл. хем., Мађарска гимназија, Нови Сад  
 26) Милованов Славинка, дипл. хем., IV Осмолетка, Платонова ул., Нови Сад  
 27) Месарош Јелена, техн., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад  
 28) Николић Зора, настав., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 29) Немеш Ружа, настав., X Осмолетка, Петроварадин  
 30) Олах Ружа, техн., Фабрика „Албус“, Нови Сад

- 31) Павловић Ранко, техн., Творница „Соња Маринковић“, Нови Сад  
 32) Паважан Карло, студ., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 33) Петровић Оливера, агр., Покрајински завод за сточарство, Нови Сад  
 34) Ракић Нада, инж., Средња економска школа, Нови Сад  
 35) Ритер Фрања, инж., Фабрика „Идол“, Нови Сад  
 36) Симић Иван, инж., Државни хигијенски завод, Нови Сад  
 37) Симоновић Христина, инж., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 38) Славић Ладислав, д-р инж., Покрајински завод за сточарство,  
 Нови Сад  
 39) Слани Људевит, инж., Завод за пољоприв. истраживања, Нови Сад  
 40) Стевин Нада, инж., Средња техничка школа, Нови Сад  
 41) Ферко Павле, инж., Држ. творница свиле, Нови Сад  
 42) Фараго Катица, техн., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад  
 43) Удицки Олга, настав., Осмолетка, „Бура Јакшић“, Кикинда  
 44) Хинић Душан, дипл. хем., Завод за пољоприв. истраживања,  
 Нови Сад  
 45) Хусар Карло, настав., Виша педагошка школа, Нови Сад  
 46) Халаши Ружа, студ., ул. Бирчанинова 23, Нови Сад  
 47) Чонкаш Емил, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад  
 48) Чеперковић Јелисавета, техн., Фабрика „Кулпин“, Нови Сад

#### Подружница Ниш

- 1) Антић Д. Томислав, настав., Душанова 28, Ниш  
 2) Арсенијевић Р. Станмир, дипл. хем., Владимира Назора 10, Ниш  
 3) Арсић Чедомир, дипл. хем., ул. Николе дражица, Школа за глуво-  
 неме, Ниш  
 4) Атовић Владимир, хем.-техн., Стојана Протића 38, Ниш  
 5) Бошњаковић Славка, дипл. хем., Светозара Марковића 46, Ниш  
 6) Драгић Емилија, настав., Хајдук Вељкова 49.1, стан 13, Ниш  
 7) Мијалковић Олга, настав., Мачванска 6, Ниш  
 8) Никодијевић Ђура, занат., Југ Богданова, Ниш  
 9) Пајловић Драгослав, инж., Рентгенова 9 - II/12, Ниш  
 10) Павловић Надежда, инж., Рентгенова 9 - II/12, Ниш  
 11) Перовић Миленко, настав., Сретена Стефановића 10, Ниш  
 12) Петровић Миодраг, проф., Немањина 2а, Ниш  
 13) Петровић Босиљка, инж., Мачванска 26, Ниш  
 14) Раденковић Бранко, дипл. хем., Ристићева 16, Ниш  
 15) Радивојевић Смиља, дипл. хем., Цвијићева 22, Ниш  
 16) Радовановић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа, Ниш  
 17) Радовановић Душан, настав., ул. IX Бригаде бр. 23 б, Ниш  
 18) Симић Димитрије, настав., Обилићев Венац 34, Ниш  
 19) Станковић Вида, дипл. хем., Јеронимова 39, Ниш  
 20) Стојановић Верослава, инж., Душанова 84, Ниш  
 21) Тодоровић Предраг, настав., Кочићева 2, Ниш  
 22) Хловач Ана, хем.-техн., РР Заводи, Ниш  
 23) Цветковић Никола, дипл. хем., Лешјанинова 36, Ниш  
 24) Цветковић Милан, инж., Хигијенски завод, Ниш  
 25) Цолев Игњат, хем.-техн., Белимарковићева 10, Ниш

### Подружница Крагујевац

- 1) Антонов Василије, проф., ул. Првог маја 18, Крагујевац
- 2) Благојевић Милка, настав., I Осмолетка, Крагујевац
- 3) Васиљевић Слободан, настав., V Осмолетка, Крагујевац
- 4) Веђовић Владимир, проф., II Мушка гимназија, Крагујевац
- 5) Волков Илија, проф., Крагујевац
- 6) Ђекић Мирослав, настав., II Мешовита гимназија, Крагујевац
- 7) Каличанин Мирослава, настав., Школа ученика у привреди, Крагујевац
- 8) Коцић Бошко, настав., Марковац
- 9) Малетић Михајло, настав., Средња економска школа, Крагујевац
- 10) Марковић Радмила, проф., Виша педагошка школа, Крагујевац
- 11) Оташевић Јелица, настав., Осмолетка бр. 2, Крагујевац
- 12) Рудски Олга, проф., II Мешовита гимназија, Крагујевац
- 13) Стаменковић Вера, настав., Осмолетка бр. 4, Крагујевац
- 14) Филиповић Ђубица, дипл. хем., Крагујевац
- 15) Ђировић Боривоје, настав., Осмолетка бр. 3, Крагујевац
- 16) Џаџић Драгољуб, проф., Виша педагошка школа, Крагујевац

### Подружница Зрењанин

- 1) Бакиш Борислав, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин
- 2) Бољац-Путник Радмила, техн.-хем., Фабрика уља, Зрењанин
- 3) Божић Вера, маг., Санитарно епидемиолошка станица, Зрењанин
- 4) Борбељ-Гразол Илонка, техн.-хем., Карађорђево трг, Зрењанин
- 5) Борјановић Војислав д-р, Љупинова 23, Зрењанин
- 6) Величковић Станко, инж., Фабрика шећера, Зрењанин
- 7) Влаховић Даница, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
- 8) Волф Сигмунд, инж., Скробни комбинат, Зрењанин
- 9) Георгијевић Ђурица, маг., Шајкашка бр. 1, Зрењанин
- 10) Гоштон Јелисавета, техн.-хем., Фабрика шећера, Зрењанин
- 11) Калапиш Дамјан, техн.-хем., Фабрика котлова и радијатора, Зрењанин
- 12) Комердел Ђожа, настав., Осмолетка бр. 2, Зрењанин
- 13) Ковалик Драгутин, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин
- 14) Кукић Вера, инж., Осмолетка бр. 3, Зрењанин
- 15) Курков Виктор, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
- 16) Јаношев Вукосава, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
- 17) Јовановић Теодора, просв. инсп., Београдска 35, Зрењанин
- 18) Јозо Јанош, дипл. хем., Иве Лоле Рибара 22, Зрењанин
- 19) Месарош Ласло, инж., Средња техничка школа, Зрењанин
- 20) Микашиновић Вељко, инж., Скробни комбинат, Зрењанин
- 21) Миливојевић Јелица, техн.-хем., Фабрика уља, Зрењанин
- 22) Милованоћ Вера, техн.-хем., Фабрика шећера, Зрењанин
- 23) Михаиловић Вера, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
- 24) Михаиловић Љубомир, инж., Скробни комбинат, Зрењанин
- 25) Мољац Милivoј, инж., Иве Лоле Рибара 20, Зрењанин
- 26) Мошорински Милован, д-р, Српски Итебеј (Банат)
- 27) Мулади Стеван, настав., Занатска индустријска школа, Зрењанин

- 28) Николајевић Раде, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин  
 29) Нађ Эрне, настав., Државна мађарска гимназија, Зрењанин  
 30) Николић-Маркуш Дана, техн.-хем., Фабрика уља, Зрењанин  
 31) Паковић Јован, инж., Фабрика шећера, Зрењанин  
 32) Поповић Иванка, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин  
 33) Радивојевић Миша, техн.-хем., Фабрика шећера, Зрењанин  
 34) Радојчић Нада, настав., Иве Лоле Рибара 40, Зрењанин  
 35) Сиришки Сима, инж., Средња техничка школа, Зрењанин  
 36) Стефановић Слободан, инж., Фабрика шећера, Зрењанин  
 37) Тепла Ана, инж., Скробни комбинат, Зрењанин  
 38) Торде Филип, дипл. хем., Иве Лоле Рибара 58, Зрењанин  
 39) Ђук Софија, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин  
 40) Фридл Золтан, настав., Занатска индустријска школа, Зрењанин  
 41) Херке Робер, настав., Средња техничка школа, Зрењанин  
 42) Чубенко Јован, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин  
 43) Чукуров Смиља, настав., Средња техничка школа, Зрењанин  
 44) Швиртлих Бела, инж., Фабрика „Луксол“, Зрењанин
-

## Из Српског хемиског друштва

Српско хемиско друштво примило је од 1-X-1952 до 1-XII-1953 год. ове часописе:

- 1) Annales Guébbhard-Severine, Neuchatel, 27—28, год. 1951—1952.
- 2) Acta Pharmaceutica Jugoslavica, Zagreb, год. III, № 1.
- 3) Архив за фармацију, Београд, год. II, № 5; год. III, № 2—3, 4.
- 4) Annales de la Asociación química Argentina, tomo 40, № 3, 4; tomo 41, № 1, 2, 3.
- 5) Annali di chimica, Roma, Vol. 42, Fasc. 7—8—9, 10, 11—12; Vol. 43, Fasc. 1, 2, 3, 4, 5—6, 7, 10.
- 6) Anzeiger, 89. Jahrgang — 1952, № 1—15. Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien.
- 7) Архив за кемију, Zagreb, Год. XXIII, № 3—4, Год. XXIV, № 1—4, Год. XXV, № 1, 2.
- 8) Bulletin de la Société scientifique de Bretagne, Rennes, Tome XXVI, Fascicule hors séries, Tome XXVI, № 1, 2, 3, 4, Tome XXVII, № 1, 2, 3, 4.
- 9) Bulletin of the Chemical Society of Japan, Tokyo, Vol. 25, № 4, 5, 6; Vol. 26, № 1, 2, 4, 5, 6, 7.
- 10) Bulletin de l'Institut du froid, Paris, Tome XXXII, № 4, 5, 6, Tome XXXIII, № 1, 2, 3, 4.
- 11) Bulletin Scientifique, Beograd, Tome I, № 1.
- 12) Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, classe troisième, Vol. I, № 1—2.
- 13) Bulletin of the Institute of Nuclear Sciences »Boris Kidriš«, Vol. 1, 2 (1952); Vol. 1, 2, 3 (1953).
- 14) Chimie analytique, Paris, Vol. 34, № 12; Vol. 35, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.
- 15) Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 16—17, № 1, 2, 3—4, 5—6; Vol 18, № 1, 2, 3.
- 16) Endeavour, London, Vol. XI, № 44; Vol XII, № 45, 46, 47.
- 17) Glasnik društva hemičara NR Bosne i Hercegovine, 1952, № 1.
- 18) Helvetica Chimica Acta, Vol XXXV, № 6, 7; Vol XXXVI, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.
- 19) Hempro bilten, Beograd, год. III, № 3, 4, 5—6, 7, 9, 10, 12, 13—14, 16—17, 19—20.
- 20) Industria y Química, Buenos Aires, Vol. XIV, № 2, 3, 4—5, 6, 7, 9, 10; Vol. XV, № 1, 2—3.
- 21) Industrial and Engineering Chemistry Vol. 44, № 9, 10, 11, 12; Vol. 45, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11.
- 22) Journal of the American Chemical Soc., Vol. 74, № 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24; Vol. 75, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21.
- 23) Journal de Chimie Physique, Paris, Tome 49, № 7—8, 9, 10, 11—12; Tome 50, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7—8, 9.
- 24) Journal of the Scientific Research Institute, Tokyo, Vol. 46, № 1273—1279, 1291—1300; Vol. 47, № 1301—1310, 1311—1316.
- 25) Journal for the Scientific Research, Djakarta, Vol. I, № 5, 6—7, 8—9.
- 26) Journal of the Association of official Agricultural Chemists, Washington, Vol. 36, № 1, 2, 3.
- 27) Journal of the Indian Chemical Society, Calcuta, Vol. XXIX, № 7, 8, 9, 10, 11, 12; Vol. XXX, № 1, 2, 3, 4, 5, 8.
- 28) Kemiја u industriji, Zagreb, Год. II, № 10.
- 29) La Chimica e l'industria, Milano, Anno 34, № 8, 9, 10, 11, 12; Anno 35, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

- 30) Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, Mathematisch-Physikalisch-Chemische Abteilung, 1946, № 1, 2; 1947 № 1, 2; 1948, № 1, 2; 1949; № 1, 2, 3, 4; 1950, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; 1951, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; 1952, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13; 1953, № 1, 2, 3, 4.
- 31) Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, Biologisch-Physiologisch-Chemische Abteilung, 1946, № 1, 2; 1947, № 1, 2; 1948, № 1, 2; 1949, № 1, 2; 1950, № 1, 2, 3, 4, 5; 1951, № 1; 1952, № 1, 2; 1953, № 1, 2, 3, 4.
- 32) O. S. R. News, Djakarta, Indonesia.
- 33) Razprave, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana, 1953, IV/2, IV/3.
- 34) Roczniki chemii, Warszawa, T. 26, № 2, 3, 4; T. 27, № 1, 2, 3.
- 35) Revue des fermentation et des industries alimentaires, Bruxelles, Tome 7, № 2, 4.
- 36) Scientific Papers of the College of General Education University of Tokyo, Tokyo, Vol. 2, № 2.
- 37) The British Chemist, London, Vol. XXV, Part. 1, 3, 4.
- 38) The Science Report of the Research Institutes, Serie 1, Tohoku University, Sendai, Japan, Vol. 4, № 1, 2, 3, 4, 5, 6; Vol. 5, № 1, 2, 3, 4.
- 39) Tehnika, Beograd, God. VII, № 1, 2, 3, 4, 5.
- 40) The Chemical Bulletin, Chicago, Vol. 39, № 6, 8; Vol. 40, № 1, 2, 7.
-





*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*

**S O M M A I R E Vol. 18**  
**N<sup>o</sup> 10**

	Page
The Third Congress of Chemists of the PR of Serbia (Preliminary Program)	609
List of Members of the Serbian Chemical Society . . . . .	681

**Comité de Redaction :**

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

**Цена једној свесци Гласника хемиског друштва  
је динара 100.**

Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва, код Народне банке ФНРЈ бр. 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка Велика Школа, Булевар Револуције 73; тел. 44-133.

### **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, 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.