ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Књига 19
Vol. 19

БЕОГРАД
1954

„Гласник хемиског друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију Универзитета, Хемиског института и Института за угаљ у Београду

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorètique et appliquée de l'Université, de l'Institut chimique et de l'Institut du charbon à Beograd

Уредник:
А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Технолошки факултет, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
Faculte de Tehnologie, Beograd

САДРЖАЈ

Страна

SOMMAIRE Vol. 19

Књига 19 1954 Свеска 1

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 1

Промена састава горива за време сагоревања*)

од

Александра Косицког

Испитивања сагоревања младих горива, нарочито лигнита, показују да се у току процеса сагоревања мења састав продуката сагоревања[1]). Значи да се у току процеса сагоревања мора мењати и састав горива. Исто то показује и промена састава гаса из гасогенератора између два узастопна ложења са младим горивом[2]).

По теорији природног процеса угљенисања, коју су дали *F. Fischer* и *H. Schrader*[3]) гасови који се издвајају из материјала у току процеса угљенисања мењају се по квалитету. На основу тога може да се закључи да процес угљенисања и процес сагоревања имају неку међусобну сличност.

Овом процесу аналоган је и процес дестилације горива. *Fr. Fischer*[4]) карактерише процес дестилације овако: „Ако се угаљ загрева на температури вишој но што је потребно за његово сушење, долази до појаве (на температури од око 330°*C*) која може да се назове „вештачко угљенисање" („Künstliche Inkohlung"). При овом пада у очи јако издвајање CO_2 и H_2S. За вештачко угљенисање које се још и назива „бертинирање", карактеристично је повећање топлотне моћи остатка пре но што се створи катран нити практично какав сагорљив гас. Између 350—500°*C* настаје стварно разлагање угља и добија се примаран катран и примаран гас; као остатак заостаје полукокс, који садржи готово сав азот угља и до 10% испарљивих делова. На 800°*C* испарљиви делови се издвајају у облику водоника, а исто тако и један део азота, а заостаје кокс, који на температури вишој од 1000° још увек даје мале количине водоника".

Ради испитивања промене састава горива у току процеса сагоревања изведени су ови огледи: у пећ која је монтирана на ваги за сваки оглед убацивано је по 4 *kg* лигнита у комадима од (20×20×20) *mm* до (50×50×50) *mm* у односу

*) Саопштено на седници Српског хемиског друштва 1 јуна 1953.

1:1. Када је одређени део лигнита изгорео (што показује вага) из пећи се вади остатак по слојевима. Сваки се слој стави у лимену кутију, која се херметички затвори. Сваки се слој анализира засебно, а исто тако и првобитни лигнит.

Изведена су два оваква огледа. Резултати ових огледа дати су у таблици I, из које се види да лигнит мења свој

Таблица I — Table I

	1 оглед (experiment)				2 оглед (experiment)		
	лигнит lignite	I горњи слој upper layer	II средњи слој middle layer	слој на решетки glowing layer on the grate	лигнит lignite	I горњи слој upper layer	слој на решетки glowing layer on the grate
$C^0/_0$	41,11	54,48	52,03	60,57	33,60	35,60	63,50
$H^0/_0$	3,59	4,76	3,63	2,11	3,06	3,24	3,18
$S^0/_0$	0,20	0,11	1,50	0,20	0,08	0,038	
$N^0/_0$	0,57	0,74	0,98	0,64	0,43	0,586	0,892
$O^0/_0$	21,19	26,50	22,64	8,83	17,40	19,25	15,10
пепела ash	9,33	9,96	17,17	27,65	4,91	6,91	17,35
воде Water	24,01	3 45	2,05	0	40,57	34,50	0
C_{fix} $^0/_0$	26,29	37,20	38,86	58,27	23,51	26,55	56,15
испарљиво volatiles	40,37	49,39	41,92	14,08	31,01	32,04	26,50
h_u	3792	5288	4986	5349	2909	3221	5620
$\frac{L_{min}}{\Sigma h_u}$	0,975	0,970	0,994	1,100	0,965	0,956	1,065

састав у току процеса сагоревања. Интересантно је при томе повећавање процентуалне садржине водоника у I и II слоју, као и повећање процентуалног садржаја у испарљивим деловима у I и II слоју у првом огледу и у I слоју у другом огледу. Ово се може објаснити тиме, да горњи слојеви апсорбују делимично продукте дестилације доњих слојева. Овим се објашњава и повећање топлотне моћи I слоја.

За оцену промене квалитета горива у току процеса сагоревања узимамо карактеристику[5]):

$$\frac{L_{min}}{\Sigma h_u}$$

Ова карактеристика показује да I слој одговара квалитету горива које је млађе него ли првобитно гориво. То је и разумљиво, јер I слој је апсорбовао испарљиве делове из доњих слојева. Карактеристика горива показује, да квалитет остатка лигнита на решетки одговара у првом огледу квалитету каменог угља, а у другом огледу квалитету мрког угља.

Промене састава горива у току процеса сагоревања не подударају се са процесом дестилације према карактеристици *Fr. Fischer*-а Да бисмо одредили како се мења састав горива у одређеним тренутцима процеса сагоревања изведени су ови огледи: У поменуту пећ убацивано је за сваки оглед 4 *kg* лигнита. Када је изгорела одређена количина лигнита (што показује вага) вађен је остатак из пећи, мерен и анализиран*). Резултати ових огледа дати су у таблицама II и III. Таблица II показује промену састава горива приликом сагоревања. Таблица III показује исту промену само у односу на чисто гориво без воде и пепела. Из ових таблица јасно се види да при сагоревању лигнит мења свој састав при чему се оста-

Таблица III — Table III

сагорело (burnt): природно гориво natural fuel / чисто гориво dry and ashles fuel	29,6% / 19,6%			48,7% / 36,65%			70,4% / 59,5%			89% / 89,5%		
	лигнит lignite	остатак residue	сагорело burnt	лигнит lignite	остатак residue	сагорело burnt	лигнит lignite	остатак residue	сагорело burnt	лигнит lignite	остатак residue	сагорело burnt
$C^0/_0$	64,200	70,700	11,5	64,21	80,80	20,2	62,00	94,5	38.2	61,60	94,1	84%
$H^0/_0$	5,560	4,920	29.2	5,34	3,65	56,7	5,61	1.6	88,5	5,60	1,222	98
$S^0/_0$	0,545	0,396	41,7	0,90	0,204	85,5	0,229	0,06	89,4	0,144	0,0	100
$N^0/_0$	1,335	1,200	27,7	0,95	0,995	33,7	0,565	0,707	49,5	0,788	1,005	86,6
$O^0/_0$	28,400	22,800	35,4	28,60	14,40	67,9	31,600	3,20	96	31,900	3,720	98,7
C_{fix}	38,8	50,5	+4,64	39	68,7	+11,29	39,25	94,2	2,68	48,7	95,4	79,5
volatiles	61,2	49,5	35,2	61	31,3	67,5	60,75	5,8	96	51,3	4,6	99

так обогаћује угљеником, а осиромашује водоником и кисеоником. У овоме је сличност са природним процесом угљенисања. Да би се избегао неспоразум с обзиром на дефиницију „вештачког угљенисања", коју је дао *Fr. Fischer*, ми за процес сагоревања предлажемо израз: „вештачко старење горива". Тако можемо рећи да се у току процеса сагоревања дешава старење угља.

Врло је интересантно знати какве модификације трпи структура угљеника у току процеса сагоревања*. Из таблице II види се докле је извршена квалитативна промена лигнита у току процеса сагоревања. Када је сагорело 48,7% по тежини квалитет остатка одговара квалитету мрког угља, а када сагори 89% по тежини квалитет остатка одговара квалитету каменог угља, према карактеристици $L_{min}:\Sigma h_u$.

*) Све су анализе извршене у Институту за угаљ САН под руководством инж. *Арсине*. Сматрам за пријатну дужност да се захвалим инж. *Арсин* и њеним сарадницима за марљиво извршене анализе.

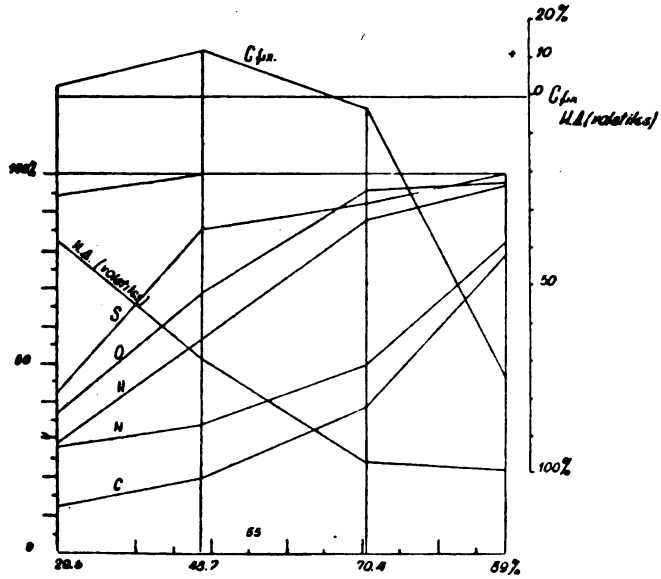
** Мислимо да структура кристалне решетке угљеника са прстеновима бензола сигурно се јавља у угљевима код којих је

$$\frac{L_{min}}{\Sigma h_u} \geq 1{,}124$$ [6]

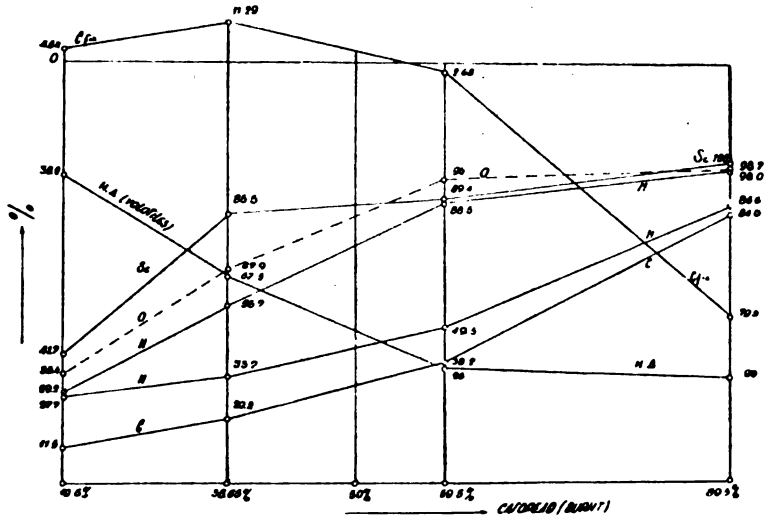
Таблица II — Table II

сагорело burnt	29,6%				48,7%				70,4%				89%			
	лигнит lignite	остатак residue	разлика difference	смањење decrease	лигнит lignite	остатак residue	разлика d fference	смањење decrease	лигнит lignite	остатак residue	разлика difference	смањење decrease	лигнит lignite	остатак residue	разлика difference	смањење decrease
вода % water %	15,57	1,17	14,4	94,5	24,02	0	24,02	100	36,77	0	36,77	100	45,57	0	45,57	100
пепео % ash %	12,85	18,25	5,4		8,49	16,67	8,08		6,60	22,30	15,70	23,8	6,21	40,33		
C%	45,92	57,20	11,28	12,25	43,34	67,29	23,95	20,25	35,10	73,40	38,3	38,5	29,67	56,12	26,45	79,20
H%	3,98	3,97	0,01	29,80	3,60	3,04	0,56	57,00	3,18	1,265	1,915	88,00	2,70	0,73	1,97	97,00
S%	0,39	0,32	0,07	42,36	0,60	0,17	0,43	85,6	0,13	0,0358	0,0942	92,00	0,07	0	0,07	100
N%	0,96	0,97	0,01	27,90	0,64	0,83	0,19	33,60	0,32	0,548	0,228	+49,5	0 38	0,60	0,22	+82,4
O%	20,33	18,40	1,93	36,50	19,31	11,90	7,41	68,40	17,90	2,48	15,42	96,00	15,40	2,22	13,18	98,30
C_{fix} %	27,77	40,70	12,93	+2,99	26,34	57,20	30,86	+12,5	22,24	73,20	50,96	2,883	23,51	56,90	33,39	73,50
испарљиво volatiles	43,81	39,90	3,91	36,5	41,15	26,30	14,81	67,5	34,39	4,5	29,84	96,0	31,01	2,97	28,04	98,52
h_u	4031	5100			3740	5870			3135	5340			2600	4870		
$\frac{L_{min}}{\Sigma h_u}$	0,982	1,03			0,99	1,088			0,966	1,152			0,960	1,151		

Дијаграми 1 и 2 претстављају процентуалне количине сагоревања саставних делова лигнита у зависности од процентуалне количине сагорелог лигнита. Огледи показују:



Дијаграм 1



Дијаграм 2 (чисто гориво)

1) да испаравање воде из горива не почиње пре сагоревања;

2) да гориво задржава испарљиве делове до краја сагоревања.

Из дијаграма се такође види, да количина C_{fix} расте све до тренутка када гориво приближно сагори до 50% по тежини. Количина испарљивих делова брзо се смањује све док гориво не сагори приближно 2/3 по тежини, а затим се брзина издвајања знатно смањује У току процеса сагоревања, када брзина издвајања испарљивих делова почиње да се успорава, брзина сагоревања C_{fix}-а јако се повећава.

Из дијаграма се још врло лепо види како се мењају количине саставних делова горива у току процеса сагоревања. Најбрже се из горива при сагоревању издваја сагорљиви сумпор, затим кисеоник, а после водоник. Азот се издваја нешто брже него што сагорева угљеник. Као што се из дијаграма види угљеник сагорева у почетку малом брзином и тек кад сагори око две трећине горива по тежини брзина сагоревања угљеника знатно се повећава.

Резултати огледа јасно показују да није правилно сматрати да је састав горива сталан у току процеса сагоревања. Зато што се о овоме не води рачуна долази до неслагања при израчунавању топлотног биланса какве термичке направе, нарочито ако се као гориво употреби младо гориво. Извршени огледи показују да, ако хоћемо рачунским путем да одредимо што тачнију количину продуката сагоревања, нарочито у случају употребе младог горива, потребно је експерименталним путем наћи промену састава горива у току процеса сагоревања, претставити ову промену графички и на добивеном дијаграму обележити тачке у којима ће се узимати проба продуката сагоревања ради анализе. Када добијемо овако припремљен дијаграм, онда по њему узимамо пробе продуката сагоревања за време испитивања. На овакав начин можемо за сваку анализу продуката сагоревања одредити количину продуката сагоревања јер из дијаграма знамо састав горива за ову анализу.

Ввод

При израчунавању топлотног биланса какве термичке направе мора се водити рачуна о промени састава горива, нарочито младог, у току процеса сагоревања, јер се гориво мења у смислу природног процеса старења. Аутор предлаже за овај процес израз „вештачко старење".

Београд Примљено 1 јуна 1953

SUMMARY

The Fuel Alteration during the Combustion

by

Aleksandar Kossitzky

Fuel, especially younger fuel, during incineration suffers an alteration which is similar to the natural maturation of fuel (see tables I, II and III). For the calculating of thermic installations it is therefore very important to take into account this phenomenon, for which the author suggests the name „artificial maturation" of fuel.

Beograd Received, June 1-th, 1958.

Литература

1) Гласник хем. др. (Bull. Soc. chim. Beograd), 12, 258 (1947).
2) Гласник хем. др. (Bull. Soc. chim. Beograd), 13, 99 (1948).
3) Brennstoff hemie, 1921, S. 37 u. 213, 1922 H. 5.
4) Brennstoffchemie, 1921, 225.
5) Гласник хем. др. (Bull. Soc. chim. Beograd), 16, 193 (1951).
6) Гласник хем. др. (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 23 (1953).

Прилог познавању пиридилбензимидазола

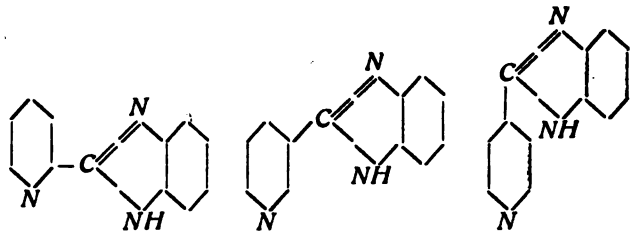
од

Велимира Д. Цанића

1) *Увод*

У наставку ранијих испитивања о амфотерности пиридинкарбонских киселина[1]) ми смо у овом раду проучавали потенциометриском титрацијом амфотерност 2-(α-, β- и γ-пиридил) бензимидазола, 2-метил- и 2-етилбензимидазола.

2-(α-, β- и γ-пиридил) бензимидазоли добијени су кондензацијом пиколинске, никотинске односно изоникотинске киселине са *о*-фенилендиамином, како су показали *Леко* и *Ивковић*[2]) за 2-(α- и β-пиридил)-бензимидазол и *Бастић*[3]) за 2-(γ-пиридил)-бензимидазол.



2-(α-пиридил)-бензимидазол је раније добијен из лактама 2-[бензимидазил (2)]-пиридинкарбонске киселине (3), добијеног топљењем еквимолекулских количина хинолинске киселине и *о*-фенилендиамина, како су то показали *Бистрицки* и *Леко*[4]), односно *Леко* и *Ивковић*[5]), док је 2-(γ-пиридил)-бензимидазол добијен из лактама 4-[бензимидазил (2)]-пиридинкарбонске киселине (3), добијеног топљењем еквимолекулских количина цинхомеронске киселине и *о* фенилендиамина, како су показали *Леко* и *Бастић*[6]). Дејетвом разблажених алкалија поменути лактами прелазе у одговарајућу киселину, која декарбоксилацијом прелази у α- односно γ-пиридилбензимидазол.

Леко и *Влајинац*[7]) су испитивали прва два изомера и неке њихове соли, док је *Бастић*[8]) испитивао трећи изомер. Поменути аутори су испитивали ове бензимидазоле у погледу понашања према алкохолним растворима сребронитрата, жива (II)-хлориду и бакархлориду. При томе се показало да се водоник који је везан за један од атома азота у имидазоловом прстену код сва три изомера може супституисати сре-

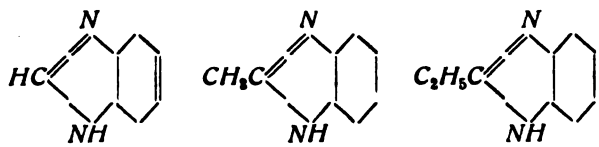
бром, те се понаша као водоник неке киселине. Са алкохолним раствором жива (II) хлорида α- и γ-изомер стварају једињење састава $C_{12}H_9N_3 \cdot HgCl_2$. Са β-изомером под истим условима добија се једињење састава $(C_{12}H_9N_3)_2 \cdot HgCl_2$. Према томе α- и γ-изомер показују слично понашање према жива (II)-хлориду. Са бакархлоридом α-изомер ствара једињење састава $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2$, док је β-једињење дало продукт састава $(C_{12}H_9N_3)_2 \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$. γ-Изомер пак са бакровом соли даје продукт састава $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2$. За овај последњи случај добијени резултати нешто су нижи, но ипак *Бастић* сматра да се може узети да на један молекул бензимидазола долази један молекул бакархлорида.

Бастић и *Тадић*[9]) су пре извесног времена начинили хлориде, нитрате и пикрате ових бензимидазола. β-Бензимидазол даје дихлорхидрат стабилан до 160°, динитрат и монопикрат, γ-изомер даје дихлорхидрат стабилан до 140° који се изнад ове температуре распада у монохлорхидрат и исто тако даје динитрат и монопикрат. α-Изомер даје дихлорхидрат нестабилан већ на обичној температури и разлаже се у монохлорхидрат. α-Изомер под истим условима није дао нитрат, док је као и код прва два изомера добијен монопикрат.

Ми смо сматрали да би било од интереса испитати кисела и базна својства ових бензимидазола, јер смо претпоставили да у амфотерности треба тражити узроке различитог понашања ових једињења. С друге стране желели смо да извршимо упоређење сва три бензимидазола, јер нам је изгледало да ово упоређење може да дâ јасну претставу о утицају азота пиридиновог прстена на имидазолов прстен посебно и пиридилбензимидазолов молекул у целини.

У имидазоловом прстену имамо два атома азота који показују различите хемиске особине. Тако се атому азота који је све три валенце утрошио на прстенасто везивање у имидазоловом прстену приписују базне особине. Водоник пак који је везан за други атом азота у имадазоловом прстену понаша се као водоник какве киселине. С друге стране азот у пиридиновом прстену има базни карактер те у зависности од положаја имидазоловог прстена вероватно утиче на већу или мању базност ових једињења те заједно са базним азотом имидазоловог прстена вероватно омогућује одређивање двеју базних константи дисоцијације што се то показало могућим код β-изомера.

Да би добили јасну претставу о утицају азота пиридиновог прстена у овим бензимидазолима, ми смо испитали кисела и базна својства бензимидазола, 2-метил- и 2-етилбензимидазола и упоредили их са пиридилбензимидазолима.



Schwarzenbach и *Lutz*[10]) су одредили базне константе дисоцијације бензимидазола и 2-метилбензимидазола и нашли на температури 25° да Kb износи $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ ($pK = 5{,}53$), односно $1{,}62 \cdot 10^{-8}$ ($pK = 6{,}19$), док је *Taylor*[11]) за обе константе бензимидазола на 25° нашао вредности $Kb = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$ ($pK = 5{,}3$) и $Ka = 5 \cdot 10^{-13}$ ($pKa = 12{,}3$). Ми смо у овом раду одредили обе константе ових бензимидазола и упоредили их са константама етилбензимидазола, желећи да видимо какав је утицај метил и етил групе на бензимидазолов прстен.

2) *Експериментални део*

Вршена је титрација киселих раствора бензимидазола натријумхидроксидом и праћена промена pH помоћу стаклене електроде спрегнуте са засићеном каломеловом електродом.

При овим одређивањима употребили смо „Radiometer 22". Употребљене су чисте супстанце бензимидазола са одређеним тачкама топљења према подацима из литературе.

Употребљене супстанце. 2-(α-, β- и γ-пиридил) бензимидазоли добијени из *o*-фенилендиамина и пиколинске, никотинске[2]) односно изоникотинске киселине[3]) и прекристалисани из разблаженог алкохола имали су тачке топљења 217,245 односно 214°.

Бензимидазол[12]), 2-метилбензимидазол[13]) и 2-етилбензимидазол[14]) добијени из *o*-фенилендиамина и мрављe, сирћетне односно пропионске киселине и прекристалисани из разблаженог алкохола имали су тачке топљења 170,175 односно 175—176°.

За пиридилбензимидазоле употребљени су раствори начињени тако што је 0,0975 *g* супстанце растворено у 10 *ml* *n*/10 *HCl* и додато 5 *ml* дестилисане воде. При одређивању константи бензимидазола узето је 0,0590 *g* супстанце, за 2-метилбензимидазол 0,0660 *g*, а за 2-етилбензимидазол 0,0730*g*, растворено у 10 *ml* *n*/10 *HCl* и додато 5 *ml* дестилисане воде. Титрација је вршена са *n*/10 раствором натријумхидроксида на температури од 20°C. Добијени резултати су дати у табл. 1, 2, 3, 4, 5 и 6.

Тачка *A* у табл. 1, 2 и 3 одговара створеном дихлорхидрату поменутих бензимидазола Као што се види, из вредности за pH у овој тачки β-изомер реагује базније него γ- и α-изомер. У тачки *B* извршена је полунеутрализација дихлорхидрата. Тачка *C* одговара створеном монохлорхидрату. Овде су вредности pH за α- и β-изомер приближно једнаке. Код γ-изомера почиње таложење бензимидазола у тачки а) испред тачке *C*. Појава замућења и таложење β и α-изомера настаје у тачки а) (табл. 1 и 2) иза тачке *C*. При даљем додавању раствора натријумхидроксида ослобађа се бензимидазол из монохлорхидрата (сектор *C—E*). У тачки *E* ослобођена је целокупна количина бензимидазола и ова је

Табл. 1 (β-изомер)

pH	*ml n*/10 *NaOH*	
1,72	0	A
1 82	1	
2,05	2,5	B
2,25	3,5	
2,4	4	
2,58	4,5	
2,72	4,8	
2,82	5	
2,93	5,2	C
3,04	5,4	
3,11	5,5	
3,16	5,6	a)
3,32	6	
3,40	7,5	D
3,78	9	
4,10	9,5	
4,44	9,7	
4,58	9,75	
4,74	9,80	
5,08	9,85	
5,82	9,90	
8,50	9,95	E
9,45	10	
9,80	10,05	

Табл. 2 (α-изомер)

pH	*ml n*/10 *NaOH*	
1,52	0	A
1,63	1	
1,78	2	
1,87	2,5	B
1,95	3	
2,24	4	
2,49	4,5	
2,68	4,8	
2,75	4,9	
2,82	5	C
2,91	5,1	
3,01	5,2	
3,09	5,3	
3,15	5,4	a)
3,16	6	
3,20	7,5	
3,50	9	
3 92	9,5	
4,58	9,8	
4,90	9,85	
5,80	9,90	E
8,55	9,95	
9,35	10	
9,75	10,05	
10,05	10,10	

Табл. 3 (γ-изомер)

pH	*ml n*/10 *NaOH*	
1,67	0	A
1,78	1	
1,91	2	
1,99	2,5	B
2,08	3	
2,30	4	a)
2,49	5	C

Табл. 4 (бензимидазол)

pH	*ml n*/10 *NaOH*	
1,54	0	A
1,66	1	
1,81	2	
1,90	2,5	B
2,01	3	
2,31	4	
2,69	4,6	
2,95	4,8	
3,52	5	C
4,20	5,2	
4,52	5,4	
5,0	6	
5,42	7	
5,60	7,5	D
5,78	8	
6,22	9	
6,67	9,6	
6,80	9,7	a)
6,98	9,8	
7,26	9,9	
7,88	10	E
9,67	10,1	
10,25	10,2	

највећим делом сталожена. Ово је у исто време и изоелектрична тачка.

Из таблица 4, 5 и 6 види се да се вредности *pH* у тачки *A* прилично слажу са вредностима *pH* 2-(α-пиридил)-бензимидазола у истој тачки (табл. 2). Ово исто важи и за тачку *B*, док се у тачки *C*, која одговара хлорхидрату, види осетна разлика и промене *pH* у овом подручју су знатно веће. У тачки *D* (табл. 4, 5 и 6) осећа се утицај пуфера, а у тачки *E* настаје нагла промена *pH* и ова тачка претставља изоелектричну тачку. У овој тачки вредност *pH* потиче од раствора бензимидазола.

На сл. 1 дат је графички приказ промене *pH* у току титрације за β-пиридилбензимидазол и 2-метилбензимидазол.

3) *Израчунавање константи*

Разлика у вредности *pH* у тачки *A* пиридилбензимидазола може се, као што је напред речено, приписати већој базности β- односно γ-изомера у поређењу са α-изомером. Међутим у тачки *C* и α- и β-изомер имају готово исте вредности *pH*. Ова чињеница нас је побудила на претпоставку да ће можда бити могуће одредити и прву и другу константу дисоцијације код β-изомера познавајући вредности *pH* у тачки *B* и *C*. Исто тако из овога смо закључили да прве константе дисоцијације базе за α- и β-изомер имају приближну вредност.

Табл. 5 (2-метилбензимидазол)

pH	*ml n/10 NaOH*	
1,51	0	A
1,63	1	
1,77	2	
1,86	2,5	B
1,96	3	
2,27	4	
2,77	4,7	
2,92	4,8	
3,14	4,9	
3,59	5	C
4,42	5,1	
4,81	5,2	
5,20	5,4	
5,71	6	
5,97	6,5	
6,20	7	
6,39	7,5	D
6 58	8	
7,01	9	
7,58	9,7	
7,75	9,8	
8,02	9,9	
8,66	10	E
9,82	10,1	
10,4	10,2	

Табл. 6 (2 етилбензимидазол)

pH	*ml n/10 NaOH*	
1,54	0	A
1,65	1	
1,80	2	
1,90	2,5	B
2	3	
2,3	4	
2,7	4,6	
3	4,8	
3,93	5	C
4,94	5,2	
5,28	5,4	
5,75	6	
6,2	7	
6,4	7,5	D
6,6	8	
7,02	9	
7,5	9,6	
7,63	9,7	
7,83	9,8 a)	
8,12	9,9	
8,92	10	E
9,95	10,1	
10,46	10,2	

Прву константу дисоцијације базе пиридилбензимидазола израчунали смо из познатих вредности *pH* у тачки *C* (Табл. 1 и 2). При томе смо применили формулу *Brönsted*-а

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c \cdot f - [H^+] + [OH^-]}{c' + [H^+] - [OH^-]}$$, односно

$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{c \cdot f - [H^+]}{[H^+]} \quad \text{и} \quad Kb_2 = \frac{Kw}{K_2}$$

За β-бензимидазол у тачки *C* имамо следеће податке:

$Na^+ = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ $\quad [H^+] = 1{,}51 \cdot 10^{-3}$

$Cl^- = 5 \cdot 10^{-2}$ $\quad \mu = 0{,}05$

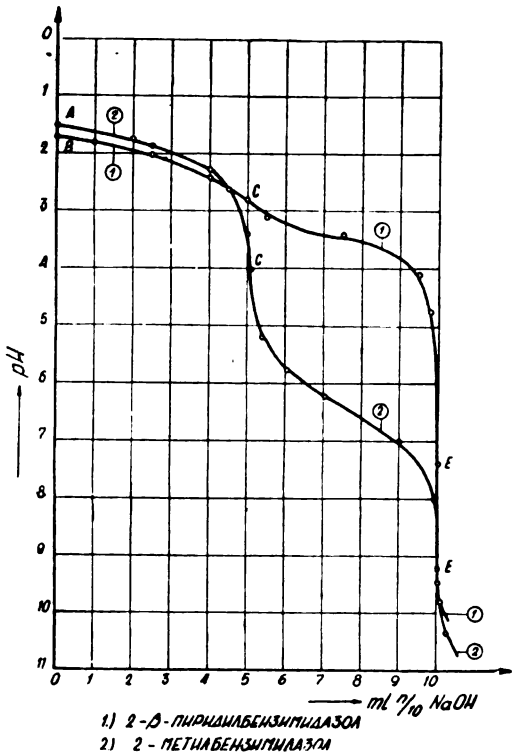
$C = (C_{12}H_9N_3)H^+ = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ $\quad f = 0{,}80$

$Kw = 7{,}2 \cdot 10^{-15}$

где су вредности μ и *f* израчунате по формулама:

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma Mz^2 \text{ и } \log f = \frac{-0{,}506 \quad z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}33 \cdot a \quad \sqrt{\mu}}$$

Добијена константа Kb_1 за β-изомер износи $5{,}9 . 10^{-11}$. За α-изомер добијена је вредност $8{,}5 . 10^{-11}$. За γ-изомер због појаве таложења испред тачке *C* нисмо могли одредити константу у воденом раствору на предњи начин.



Сл. 1

Друга константа дисоцијације базе израчуната је из познате вредности *pH* у тачки *B* која одговара полунеутрализацији дихлорхидрата. При томе смо применили израз:

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{C - [H^+]}{C' + [H^+]}$$

где је *c*·концентрација јона $(C_{12}H_9N_3)2H^+$, а *c'* концентрација јона $(C_{12}H_9N_3)H^+$.

За β-изомер имамо у тачки *B* следеће податке

$$c = 1{,}43 \quad 10^{-2} \qquad [H^+] = 8{,}91 \cdot 10^{-3} \qquad Kb_1 = \frac{Kw}{K_2}$$
$$c' = 1{,}43 \cdot 10^{-2} \qquad Kw = 7{,}2 \cdot 10^{-15}$$

Вредност Kb_2 за β-изомер износи $1{,}9.10^{-13}$ и γ-изомер $1{,}2.10^{-13}$. Обе ове вредности су приближне и служе углавном оријентационо да се види разлика ових изомера. Код α-изомера није било могуће добити неку реалну вредност за константу Kb_2.

Код бензимидазола, 2-метил- и 2-етилбензимидазола, где не долази у питање одређивање двеју константи, константу дисоцијације базе одредили смо на сличан начин из познатих података у тачки *D* (тачка полунеутрализације) примењујући нешто модификовану *Brönsted*-ову формулу. Добијене вредности за *Kb* износе $2{,}3.10^{-9}$, $1{,}4.10^{-8}$ и $1{,}45\ 10^{-8}$.

Што се тиче одређивања константи дисоцијације киселина пиридилбензимидазола због њихове слабе растворљивости ове константе су одређене из познате вредности *pH* у изоелектричној тачки *E* и познате вредности *Kb* примењујући израз:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Ka}{Kb} \cdot Kw}$$

где је $[H^+]$-активност водоничних јона у изоелектричној тачки.

Координате превојне тачке *E* односно изоелектричне тачке добијене су интерполацијом функције полиномом трећег степена чији графикон пролази кроз три блиске тачке у подручју дотичне превојне тачке и применом познатог услова $y'' = 0$.

За координате превојне тачке *E* за β-изомер добијене су вредности $x = 9{,}93$ и $y = pH = 7{,}42$. Израчуната вредност *Ka* износи $1{,}18.10^{-11}$. Константа *Ka* α-изомера износи $1{,}36.10^{-11}$ ($x = 9{,}93$, $y = pH = 7{,}47$), дакле врло блиска константи за β-изомер, ма да би требало очекивати нешто нижу вредност. Ова се вероватна грешка може приписати немогућности прецизнијег одређивања изоелектричне тачке. С тога ове вредности за *Ka* треба примити само као ориентационе вредности, јер у изоелектричној тачки настаје нагла промена *pH* са незнатним додатком титрационог раствора. Дате вредности *Ka* могу послужити добро ради оцењивања реда величине ових константи.

Код бензимидазола, 2-метил- и 2-етилбензимидазола одређивање вредности *Ka* је знатно тачније. За координате превојне тачке *E* табл. 4, 5 и 6 добијене су вредности $x = 10{,}05$ и $y = pH$ 8,78, односно $x = 10{,}05$ и $y = pH = 9{,}24$ и $x = 10{,}03$ и $y = pH = 9{,}23$ Израчунате вредности *Ka* износе за бензимидазол $8{,}8.10^{-13}$, 2-метилбензимидазол $6{,}4.10^{-13}$ и 2-етилбензимидазол $7{,}10^{-13}$.

4) *Закључак.*

Из напред изложених експерименталних података и добијених вредности за киселе и базне константе дисоцијације добија се јаснија претстава о природи пиридилбензимидазола и утицају азота пиридиновог прстена на имидазолов прстен односно молекул бензимидазола.

У ранијим радовима[1]) дата је оцена о томе у коликој мери увођење карбоксилне групе у пиридинов прстен у зависности од положаја утиче код пиколинске, никотинске и изоникотинске киселине у смислу смањења базности и повећања киселости. У овом раду дајемо оцену о томе у коликој мери увођење бензимидазоловог прстена у поменуте монокарбонске киселине утиче у смислу смањења киселости и повећања базности. У току експерименталног рада показано је да је код β-имидазола као једињења насталог из никотинске киселине, која је базнија од осталих двеју изомерних киселина било могуће одредити две базне константе дисоцијације, док то код α-изомера није било могуће, већ је одређена само прва константа. Код γ изомера због слабе растворљивости могли смо одредити само другу константу базе.

Упоређењем базних константи могли би да изведемо закључак да напр. код β-изомера један атом азота има изразитији базни карактер него одговарајући атом азота код α- односно γ-изомера. Други атом азота који условљава прву дисоцијацију базе има приближан базни утицај код α- и β-изомера.

Ако се упореде константе дисоцијације пиридина са константама пиридилбензимидазола види се да је пиридин јача база. Исто тако интересантно је упоређење пиридилбензимидазола са бензимидазолом, 2-метил- и 2-етилбензимидазолом који су се показали као јаче базе, а слабије киселине од пиридилбензимидазола. Изгледа као да присуство метил и етил групе у имидазоловом прстену условљава већу базност него присуство пиридил групе што је тешко разумети и објаснити као што је тешко објаснити чињеницу да су све пиридиндикарбонске киселине хинолинска, цинхомеронска и др. јаче киселине од фталне киселине. Стога би могли на питање коме азоту у молекулу пиридилбензимидазола треба приписати прву, а коме другу константу дисоцијације базе, дати одређенији одговор. Према податцима и добијеним резултатима сматрамо да прву константу дисоцијације базе треба приписати азоту у имидазоловом прстену. У том случају интересантно је приметити да је базност пиридиновог азота у никотинској киселини од реда величине 10^{-12} смањена на 10^{-13} код пиридилбензимидазола.

Из напред изложеног биће нам разумљивије понашање α-, β- и γ-пиридилбензимидазола при стварању различитих соли, што је свакако условљено амфотерношћу ових једињења и утицајем двају базних азота. Код α-изомера као једињења посталог из пиколинске киселине, које има најслабији базни

карактер, могли смо одредити само једну базну константу дисоцијације. Ово једињење, како су показали *Бастић* и *Тадић*[9]) даје дихлорхидрат, нестабилан већ на обичној температури, који се распада у монохлорхидрат. Код β-изомера као једињења посталог из никотинске киселине, која има јачи базни карактер него пиколинска киселина, могли смо одредити и другу константу дисоцијације базе. Овај изомер даје дихлорхидрат постојан до 160°*C*. γ-Изомер постао из изоникотинске киселине налази се на средини, али у овом случају ближе по понашању β-изомеру и даје дихлорхидрат стабилан до 140°*C*. Слично упоређење се може чинити и са солима добијеним са азотном киселином, које су наградили напред поменути аутори. Пикринска киселина као слабија киселина од соне и азотне даје са сва три изомера монопикрате, дакле деривате чије постојање условљава само један базни азот ових бензимидазола. Што се тиче соли које дају ова једињења са алкохолним раствором жива (II) хлорида и бакархлорида, као што је већ напред изложено у радовима *Леко* и *Влајинц*-а[7]) и *Бастића*[8]), постоји знатна разлика између α- и γ-изомера с једне стране и β-изомера с друге стране. И овде се може различито понашање ових имидазола приписати већем или мањем утицају пиридиновог азота на имидазолов прстен, само што та разлика не сме да се схвати сувише оштро. Већ је *Бастић* код анализе бакрове соли γ-пиридилбензимидазола констатовао веће отступање кад је узео да на један молекул бензимидазола долази један молекул бакархлорида. Поставља се питање дали и код справљања бакрове соли γ-изомера не долази поред једињења $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2$ до стварања једињења $(C_{12}H_9N_3)_2 \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$ које се ствара из бакрове соли и β-изомера, због чега се у анализи срачунатој на $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2$ појављује веће отступање.

По питању конституције ових последњих соли сматрамо да се соли α- и γ-изомера (код овог другог у највећој мери) могу сматрати као молекуларна једињења чија би се дисоцијација могла претставити једначином: $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2 \longrightarrow C_{12}H_9N_3 + Cu^{++} + 2Cl^-$, док се соли β-изомера, као што је већ познато, могу сматрати као комплексна једињења чија се дисоцијација може претставити једначином: $(C_{12}H_9N_3)_2 \cdot CuCl_2 \longrightarrow (C_{12}H_9N_3)_2 Cu^{++} + 2Cl^-$ аналого дисоцијацији монохлорхидрата ових бензимидазола: $2C_{12}H_9N_3 \cdot HCl \longrightarrow (C_{12}H_9N_3)_2 2H^+ + 2Cl^-$.

Из добијених константи за бензимидазол, 2-метил- и 2-етилбензимидазол може се оценити у коликој мери присуство метил односно етил групе утиче на смањење киселости односно повећање базности 2-метил- односно 2-етилбензимидазола у односу на бензимидазол. А ово је у складу са чињеницом да је јаче кисели бензимидазол добијен из мрављe киселине ($K = 1{,}77 . 10^{-4}$), а слабије кисели 2-метил- и 2-етилбензимидазол из слабије сирћетне ($K = 1{,}75 . 10^{-5}$) односно пропионске киселине ($K = 1{,}34 . 10^{-5}$).

Желео бих да се нарочито захвалим професору д-р *Александру М. Леко* на помоћи и интересовању за овај рад. Исто тако желим да се захвалим на колегијалној помоћи инж. *Ивану Бајаловићу*, наставнику Фармацеутског факултета, који ми је омогућио да овај рад завршим у Институту за физичку хемију Фармацеутског факултета у Београду.

Извод

Проучавана је амфотерност 2-(α-, β- и γ-пиридил)-бензимидазола и утицај азота пиридиновог прстена на имидазолов прстен односно молекул бензимидазола потенциометриском методом и дата оцена о томе у коликој мери увођење бензимидазоловог прстена у одговарајуће пиридинмонокарбонске киселине утиче у смислу смањења киселости и повећања базности добијених једињења. Одређене су две базне константе и кисела константа дисоцијације за β-изомер, за γ-изомер само друга базна константа дисоцијације, а за α-изомер једна базна константа дисоцијације и кисела константа дисоцијације.

Одређене су константе дисоцијације бензимидазола, 2-метилбензимидазола и 2-етилбензимидазола који су се показали као јаче базе а слабије киселине од пиридилбензимидазола.

Из ових испитивања може се закључити да код пиридилбензимидазола прву константу дисоцијације базе треба приписати азоту у имидазоловом прстену, док би се друга константа дисоцијације базе могла приписати азоту пиридиновог прстена. Ова испитивања омогућују да се схвати различито понашање пиридилбензимидазола при стварању различитих соли што је условљено утицајем двају базних азота.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено јуна 1953

RÉSUMÉ

Contribution à l'étude des pyridyl-benzimidazoles

par

Velimir D. Canić

Par la méthode *pH*-métrique on a obtenu les constantes des dissociations suivantes à 20°*C*:

	K_a	K_{b_1}	K_{b_2}
α-pyridyl-benzimidazole	$1{,}36.10^{-11}$	$8{,}5.10^{-11}$	
β-pyridyl-benzimidazole	$1.18.10^{-11}$	$5{,}9.10^{-11}$	$1{,}9.10^{-13}$
γ-pyridyl-benzimidazole			$1{,}2.10^{-13}$
benzimidazole	$8{,}8\ .10^{-13}$	$1{,}3.10^{-9}$	
2-methyl-benzimidazole	$6{,}4\ .10^{-13}$	$1{,}4.10^{-8}$	
2-éthyl-benzimidazole	$7\cdot10^{-13}$	$1{,}45.10^{-8}$	

Il nous n'était pas possible de déterminer les deux constantes basiques. qu'avec le β-isomère, α-dérivé étant trop peu basique, γ-dérivé, de son côté, étant très peu soluble. On en conclut qu'un des atomes d'azote est plus basique dans le β-isomère que dans les deux autres.

Les trois autres imidazoles examinés qui ne sont pas les dérivés de la pyridine se sont montrés plus basiques que les dérivés de la pyridine et moins acides que ceux-ci.

La première constante de dissociation basique des pyridylbenzimidazoles doit être attribuée à l'azote du noyau imidazolique, tandis que la seconde dérive de l'azote du noyau pyridique. Ceci rend possible une explication de fait que les différents isomères des pyridylbenzimidazoles forment avec les acides des sels des types différents.

Faculté de Technologie
Institut de Chimie technique
Beograd

Reçu, Juin 1958

Литература

1) *В. Д. Цаниħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **17**, 257 (1952), **18**, 221 (1953) и 18, 227 (1953).
2) *Леко* и *Ивковиħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd), **1**, 3 (1930).
3) *Б. Баćшиħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **16**, 141 (1951).
4) *Bistrycki* и *Lecco*, Helv. Chim. Acta, **4**, 427 (1921).
5) *Леко* и *Ивковиħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **1**, 3 (1930).
6) *Леко* и *Баćшиħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **16**, 175 (1951).
7) *Леко* и *Влајинац*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **3**, 85 (1932).
8) *Б. Баćшиħ*, Гл. хем. др. (Bul. soc. chim. Beograd) **16**, 141 (1951).
9) *Баćшиħ* и *Тадиħ*, Гл. хем. др. (Bul. Soc. chim. Beograd) **19**, 27–31 (1954).
10) *G. Schwarzenbach* и *K. Lutz*, Helv. Chim. Acta, **23**, 1162 (1940).
11) *H. F. W. Taylor*, Jour. Chem. Soc. **1948**, 765.
12) *Wundt*, *B.* **1**, 826 (1878); *Heller*, *Kühn*, *B.* **37**, 3116 (1904); *Pauly*, *Gunderman*, *B.* **41**, 4012 (1908).
13) *Ladenburg*, *B.* **9**, 677 (1876); *Hinsberg*, *Funke*, *B.* **27**, 2189 (1899).
14) *Wundt*, *B.* **11**, 829 (1878).

Колориметриско проучавање струјања гасовитих флуида изнад чврстих површина

од

Сл. Кончар-Ђурђевића и П. Ж. Стошића

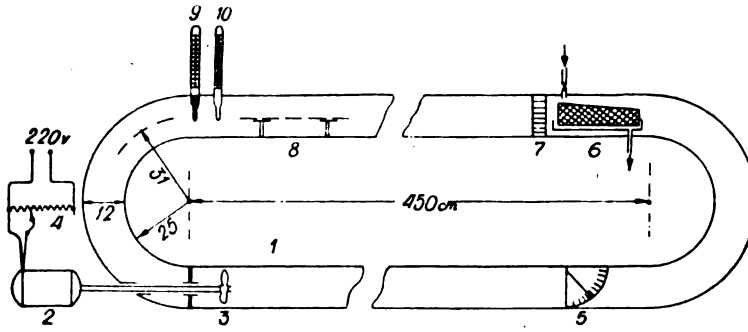
Проучавање утицаја струјања флуида на чврсте површине у последње три деценије врло је актуално због интензивног експерименталног проучавања на моделима и објектима, у аеронаутици у првом реду. *B. Eck*[1]) наводи поступке којима се служи при проучавању струјања ваздуха и гасова: праћењем трајекторија суспендованих честица: алуминијума, плуте, мета-алдехида, зовине сржи, жари, варница или рефракције загрејаног ваздуха; увођењем кроз мале отворе млазева: пламена, димова, магли; превлачењем објекта чађу или сумпором и посматрањем распореда честица, односно капи воде издвојених из засићеног ваздуха; посматрањем честица креде или гипса наталожених по објекту; превлачењем објекта материјама које у ваздуху граде магле или димове (титанхлорид напр.); причвршћавањем кончића по површини тела, који својим положајем показују смер струјница; проучавањем трагова реакције јода или амонијака на објектима превученим скробом или озалид хартијом. *R. C. Pankhurst*[2]) наводи као добар поступак оваквог проучавања праћење сушења глине натопљене бензолом односно етилсалицилатом као и реакцију између оловних соли и сумпорводоника.

Све наведене методе дају квалитативну слику струјања и то у првом реду слику путева главних струјница, односно зоне одвајања, што је за многе циљеве испитивања довољно.

Овим радом поставили смо себи задатак да одразе струјања на површини модела проучавамо и квантитативно. Поред добре репродуктивности, први услов који је потребан за овакво проучавање је да настали ефекат остане довољно дуго на објекту, како би се могао измерити. Сматрали смо да од наведених метода с обзиром на горње услове најбоље одговарају оне са скробом и јодом, односно са озалид хартијом и амонијаком. На основу претходних испитивања, због недовољне репродуктивности интензитета обојења, одустали смо од поступка са скробом и определили се за онај са озалид хартијом. Квантитативна мерења утицаја струјања на озалид хартију проучавали смо колориметриски, пратећи уствари бојену реакцију између 1-диазо-2-хидрокси-нафталинсулфонске киселине, флороглуцина, винске киселине, с једне стране, и амонијака с друге.

Експериментални рад

Озалид-хартија којом смо проучавали струјање била је производ фабрике „Фотокемика" Загреб. Ову хартију смо у виду траке лепили на траке алуминијумског лима и излагали у затвореној апаратури смеши ваздуха и амонијака, одређених брзина. Интензитет обојења одређивали смо помоћу Пулфриховог визуелног фотометра за колориметрисање у дифузно одбијеној светлости. Апаратура у којој смо озалид-хартију излагали струјању ваздуха и амонијака приказана је на слици број 1.



Слика 1

Кроз цев (1) од поцинкованог лима пречника 12 *cm*, креће се гасовита смеша захваљујући раду електромотора (2) који покреће трокраки пропелер (3). Преко потенциометра (4) дају се мотору жељене брзине. Релативно мале брзине гасова, које нису могле прећи 1,7 *m/sek*, мерене су нарочито конструисаним[8]), претходно избаждареним инструментом (5), с покретном плочом. Гасове је умиривао умиривач у виду сећа (7). Објекат са озалид-хартијом причвршћен је на држаче (8), на довољном растојању од последње препреке, како би ваздух наилазећи на њега добио природан распоред брзина. Влажност и температуру ваздуха мерили смо помоћу два термометра (9 и 10).

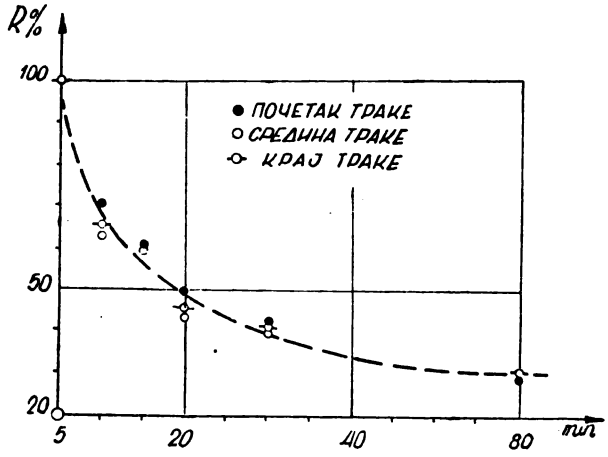
Да би се добијени интензитети обојења могли репродуковати било је потребно одржавати концентрацију гасовитог амонијака константном. На основу наших испитивања показало се да је најпогоднија концентрација гасовитог амонијака она, која под условима рада наше апаратуре стоји у равнотежи са 3% ним воденим раствором амонијака. Да би се ова концентрација могла лако постизати, у апаратуру је подужно постављена мрежа од тила разапета на тростран призматичан стаклен костур. Овај уређај (6) се налазио испред умиривача (7). На горњу ивицу мреже у слабом млазу додаван је свеж раствор амонијака наведене концентрације. Анализом ваздуха нађено је да садржај амонијака варира од 0,00136 до 0,00143 *g* амонијака на 100 *ml* ваздуха. Релативна влажност ваздуха на радним температурама између

15-20° *C* износила је 71-74%. Рејнолдс-ов број за брзине, са којима је рађено, од 0,33 до 1,70 *m/sek* и за наведену температуру кретао се од *Re* = 2.910 до 15.000. Режим кретања је био дакле у свим огледима турбулентан.

Озалид-хартију и пре и после испитивања држали смо у тами да се не би мењала под утицајем светлости. На знатне тешкоће смо наишли при њеном колориметрисању. Под утицајем јаке светлости колориметра, интензитет обојења се знатно мењао, тако да смо морали мерити брзо, што је повлачило за собом одговарајуће грешке. При овоме промена боје била је у толико већа, уколико је бојена реакција мање одмакла. Пошто се при раду са Пулфриховим фотометром боје упоређују, то је требало успешно решити питање обојеног стандарда. Одлучили смо се да нам као стандард послужи интензитет обојења озалид-хартије изложене 5 минута непокретној атмосфери ваздуха са наведеном концентрацнјом амонијака. Ово обојење смо брижљиво акварелом репродуковали; оно нам је као стандард служило за сва даља мерења.

Време излагања струјању износило је 5-20 минута; димензије трака биле су 2 × 12 *cm*, односно 4 × 70 *cm*. Интензитет обојења одређивали смо на почетку, на средини и на крају плоче.

У првој серији огледа испитивали смо утицај амонијака на озалид-хартију, када се ваздух у цеви не креће. На дијаграму сл. бр. 2 на ординатну осу је нанета рефлексија светлости а на апсцисну време излагања у минутима. Интензитет обојења дела трака који је најближи површини са које амонијак испарава означен је тачком, средина траке кружићем, а крај кружићем са цртом.

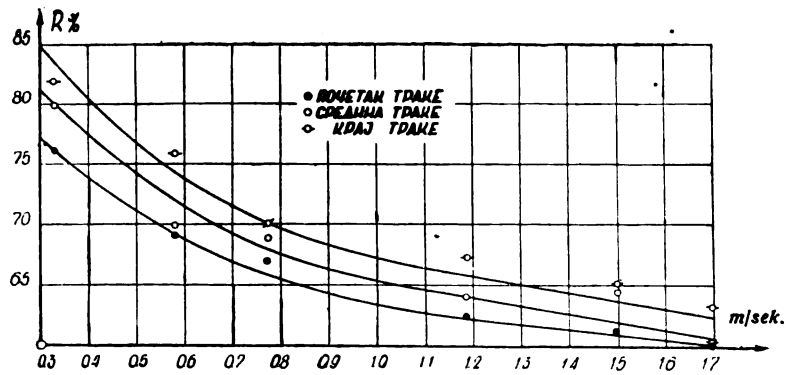


Слика 2

Из дијаграма се види да интензитет обојења са временом излагања расте, у почетку брзо, а касније све спорије тако да би се после бескрајно дугог времена асимптотски приближио

граничној вредности од преко 20% рефлексије. Истовремено се види тенденција да део траке, који је окренут смеру одакле долази амонијак, буде нешто слабије обојен од средине и краја, што се може објаснити присуством веће количине ваздуха у делу апаратуре у коме се налази почетак траке, који је продро овамо при стављању објекта у цев.

Зависност интензитета обојења озалид-хартије од брзине протицања гасовите смеше проучавана је на тракама димензије 4×70 *cm*. Обојења смо мерили на почетку, на средини и на крају траке. Време излагања износило је 5 минута, температура смеше 15° *C* а релативна влажност 71%. Резултате ових мерења приказали смо на дијаграму 3. На ординатну осу наносили смо проценте рефлексије, а на апсцису брзине смеше у *m/sek*.



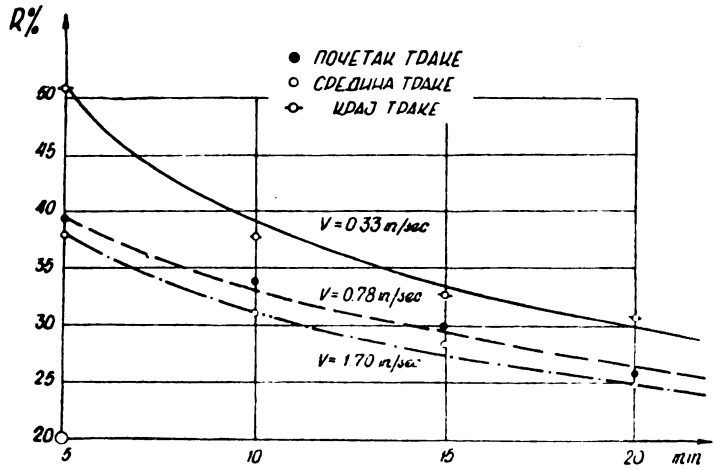
Слика 3

Из дијаграма се види да при истој концентрацији амонијака и при истом времену излагања интезитет обојења расте, (пошто је обрнуто пропорционалан рефлексији) са брзином струјања гасовите смеше. Истовремено се види да је почетак траке, онај на који прво наилазе гасови, најјаче обојен док је крај најслабије. И прва и друга појава су у складу са чињеницом о дебљини граничног слоја дуж равних површина. Према њој је део овога слоја на почетку најтањи а на крају најдебљи, чему одговара најјаче, односно најслабије обојење озалид-хартије, пошто кроз тањи гранични слој, у истом времену, прође дифузијом већа количина амонијака.

Зависност интензитета обојења, траке дужине 12 *cm*, од дужине времена излагања приказана је на слици 4. Унети подаци се односе на интензитет обојења почетка плоче и на брзине: $v_1 = 0{,}33$ *m/sek*, $v_2 = 0{,}78$ *m/sek* и $v_3 = 1{,}70$ *m/sek*.

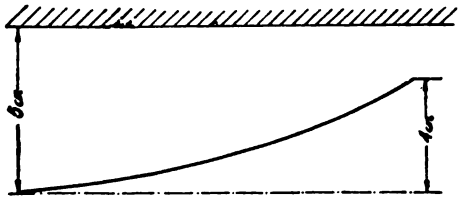
Из дијаграма се види да са повећањем дужине времена излагања и са порастом брзине, интензитет обојења пропорционално расте тежећи ка некој граничној вредности од око

20% рефлексије. Добијени резултати су у складу са теоријом граничног слоја а делом и са резултатима претходних огледа. Сродне криве добијају се и за интензитете обојења средине и краја траке, као и за траке чија је дужина 70 *cm*.



Слика 4

Испитујући на наведени начин струјање, било је интересантно наћи облик површине – пошто се показало да то није равна површина – која ће под датим условима струјања бити по целој дужини једнако обојена, тј. која би, пошто се ради о турбуленцији, требало да има по целој дужини исту дебљину граничног слоја. До траженог облика дошли смо чисто емпириским путем: претходно савијену траку стављали смо у статив и после струјања, прво визуелно а затим колориметриски испитивали интензитете обојења дуж ње. После већег броја покушаја дошли смо до закључка да за траку 4×65 *cm* и брзину гаса од 1 *m/sek*, при излагању од 10 минута на 15° *C* и при 71% влажности, одговара облик површине чији је подужни пресек приказан на слици 5.



Слика 5

Треба очекивати да за друге брзине облик ових површина буде овоме сродан, будући да је дебљина граничног слоја функција брзине.

Репродуктивност резултата оваквог проучавања струјања у нашој апаратури, пошто се ради о субјективном колориметрисању, и пошто на интензитет обојења јако утиче и положај траке, квалитет и манипулација озалид-хартије, као и концентрација амонијака, креће се изнад ±2%.

ИЗВОД

Квантитативно је испитивано струјање гасовитих флуида колориметриском методом, служећи се бојеном реакцијом између амонијака и озалид-хартије. Проучавана је зависност интензитета обојења траке озалид-хартије у зависности од брзине протицања флуида, места дуж траке и времена струјања. Експериментално је одређен облик површине траке који ова треба да има у датом струјном пољу, да би интензитет обојења дуж ње био равномеран. Различити интезитети обојења објашњавани су постојањем граничног слоја различитих дебљина, односно временом дифузије амонијака кроз делове истога. Из добијених кривих могуће је одредити колориметриски, ако су други чиниоци константни, брзину, односно време излагања одговарјућој амонијачној атмосфери. Репродуктивност је задовољавајућа.

Техничка велика школа,
Технолошки факултет, Београд
Завод за неорганску хемиску технологију

Примљено 18 VI 1953

SUMMARY

Colorimetric Study of Flow of gaseous Fluids over solid Surfaces

by

S. Končar-Djurdjević and P. Ž. Stošić

A quantitative examination of flow of gaseous fluids by the colorimetric method was made using the coloured reaction between ammonia and ozalid paper. The dependence of the coloration intensity of ozalid paper band upon the velocity of the flow of fluid, places along the band and the time of flow, was studied. The shape of the surface, which the band should have in the given stream field so that the coloration intensity along it is uniform, was determined experimentally. Different coloration intensities were explained by the existence of a boundary layer of uneven thickness, i. e. by the time of diffusion of ammonia through the parts of the layer. From the curves obtained it is possible to determine, colorimetrically, other factors being constant, the velocity, i. e. the time of exposure to the corresponding ammonia atmosphere. Reproductivity is satisfactory.

Faculty of Technology, Beograd
Institute of Inorganic Technology

Recived, 18 VI 1953

Литература

1) *B. Eck:* Technische Strömungslehre, Berlin, Springer-Verlag, 1949, стр. 304
2) *R. C. Pankhurst:* Cautionary note regarding some chemicals used for transition indication, J. R. Ae. S. **51**. 651-2 (1947)
3) *С. Кончар-Ђурђевић*: Хемиски преглед, Београд, **4**, 37 (1953)

О солима 2 — (α-, β- и γ- пиридил) — бензимидазола са хлороводоничном, азотном и пикринском киселином

од

Боривоја Бастића и Живорада Тадића

Познато је да бензимидазоли пиридинкарбонских киселина граде молекулска једињења са меркуро- и купро-хлоридом[1], док се са сребра нитратом стварају соли типа $C_{12}H_8N_3Ag$, код којих је водоник $N-H$ групе имидазоловог прстена замењен сребром[2].

Бакрове и живине соли α- и γ-имидазола истога су састава (1 : 1), док су соли β-једињења састава 2 : 1 (2 молекула имидазола на 1 молекул жива(II)хлорида, односно бакар (II)хлорида)[3].

Пошто се имидазоли пиридин-монокарбонских киселина понашају као слабо базна једињења, растварају се дакле у разблаженим киселинама и таложе амонијаком, ми смо покушали да направимо хлорхидрате, нитрате и пикрате поменутих имидазола и да испитамо њихов састав очекујући да се α- и γ- изомери понашају међусобом слично, док би се β-изомер вероватно нешто друкчије понашао.

Износимо резултате експерименталног рада из којих се види следеће:

2-(α-пиридил)-бензимидазол са хлороводоничном киселином гради соли састава:

$$C_{12}H_9N_3 \cdot 2\ HCl \text{ и } C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$$

Дихлорхидрат је непостојан и већ дужим стајањем прелази у монохлорхидрат.

2-(β-пиридил) бензимидазол гради соли истог састава као и његов претходни изомер, само је дихлорхидрат стабилан на обичној температури и тек на 160° прелази потпуно у монохлорхидрат.

2-(γ пиридил)-бензимидазол у свему се исто понаша као и претходна два изомера, а његов дихлорхидрат прелази на 140° потпуно у монохлорхидрат. Дихлорхидрат је стабилан и на собној температури.

Хлорхидрати сва три изомера су веома хидроскопни нарочито α изомера, стога се при њиховом добијању мора радити у апсолутном алкохолу.

Порај Кошиц[4] и сарадници наводе да су дејством хлорводоничне киселине на алкохолни раствор 2-(β-пиридил)-бен-

зимидазола добили хлорхидрат тачке топљења 296-297°. Међутим састав соли нису одређивали.

Ми смо утврдили, као што смо већ навели, да се ствара дихлорхидрат који загревањем на 160° прелази потпуно у монохлорхидрат тачке топљења 302—303°. Ова разлика у тачки топљења између нашег и њиховог хлорхидрата потиче вероватно отуд што су они, да би добили хлорхидрат, растварали β-имидазол у 96% алхохолу и том раствору додали концентровану хлорводоничну киселину, док смо ми таложили хлорхидрат са хлорводоником, кога смо уводили до засићења у апсолутни алкохол да би сваки траг воде искључили.

Дихлорхидрат β-имидазола би према томе био најстабилнији, јер тек на 160° прелази потпуно у монохлорхидрат, што би могло да се објасни вероватно тиме да је код 2-(β-пиридил)-бензимидазола најјаче изражен базни карактер у поређењу са α-и γ- изомером.

Нитрати 2-(β- и γ-пиридил)-бензимидазола су добијени тако, што је алкохолном раствору имидазола додана концентрована азотна киселина претходно разблажена алкохолом, Под овим условима нитрат 2-(α-пиридил)-бензимидазола није могао да се добије.

Ако се ради у апсолутном алкохолу нитрат 2-(γ-пиридил)-бензимидазола је жуто обојен и кристалише у облику правилних ромбова, међутим ако се ради у 96% алкохолу, добије се бео талог нитрата у облику правилних штапића, који сушењем прелазе у жуто обојен облик. Вероватно да загревањем једињење губи кристалну воду. Нитрати су састава 1:2 (1 молекул бензимидазола на 2 молекула азотне киселине).

Пикрати сва три изомера су добијени на исти начин и имају исти сасгав.

Експериментални део

Хлорхидрати 2-(α-пиридил)-бензимидазола.

У раствору од 0,4 *g* 2-(α-пиридил)-бензимидазола (добијеног према упуству *Леко* и *Ивковић*[5]) у 40 *ml* апсолутног алкохола, уз загревање са хладњаком за повратно дестиловање, уводи се сува гасовита хлорводонична киселина око 2 часа, када се појављује талог који се дужим стајањем квантитативно издваја. Талог се брзо оцеди и опере етром. Добијени дихлорхидрат се постепено разлагао већ на собној температури прелазећи у монохлорхидрат.

За анализу монохлорхидрата сушили смо добијену супстанцу на 120° у вакууму изнад P_2O_5 до константне тежине која је остала непромењена и после стајања од 3 часа на овој температури. Тачка топљења 245—246°.

Измерену количину ове супстанце прелили смо са 5 *ml* концентроване азотне киселине и таложили са нитратом сребра. Среброхлорид одређивали смо на већ уобичајени начин.

Велика количина азотне киселине потребна је при таложењу, јер се у слабо киселој средини ствара среброва со самога имидазола, која онда остаје заједно са среброхлоридом.

0,1448 *g* супстанце даје 0,0916 *g* *AgCl*.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$		израчунато	нађено
	Cl	15,31 %	15,6 %

Хлорхидрати 2-(β-пиридил)-бензимидазола

У раствору од 0,1 *g* 2-(β-пиридил)-бензимидазола[6] додато 20 *ml* апсолутног етилалкохола претходно на хладно засићеног сувом хлороводоничном киселином. Издвојени талог опран је етром и сушен три часа на 30° у вакууму изнад P_2O_5

0,1846 *g* супстанце даје 0,1996 *g* *AgCl*.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2HCl$		израчунато	нађено
	Cl	26,45 %	26,74 %

Један део супстанце загревали смо по један час сукцесивно повишавајући температуру и пратећи губитак у тежини; запажено је да тежина стално опада све до температуре од 160° на којој и после три часа стајања супстанца није променила тежину. Ово нам је дало повода да закључимо да је дихлорхидрат 2-(β-пиридил) бензимидазола прешао потпуно у монохлорхидрат. Исто потврђује и анализа овако добијене супстанце. Тачка топљења 302–303°.

0,2568 *g* супстанце даје 0,1626 *g* *AgCl*.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$		израчунато	нађено
	Cl	15,31 %	15,6 %

Хлорхидрати 2-(γ-пиридил)-бензимидазола добијен је на исти начин као и хлорхидрати β-изомера. За анализу супстанца је третирана такође на исти начин.

0,1414 *g* супстанце даје 0,1490 *g* *AgCl*.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2HCl$		израчунато	нађено
	Cl	26,45 %	26,08 %

Истим поступком постепеног загревања, констатован је губитак у тежини све до 140°; на основу извршене анализе после трочасовног стајања на овој температури констатовали смо да је дихлорхидрат потпуно прешао у монохлорхидрат. Тачка топљења 285°.

Нитрати 2-(β-пиридил)-бензимидазола

0,1778 *g* супстанце даје 0,1094 *g* *AgCl*.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$		израчунато	нађено
	Cl	15,31 %	15,22 %

У раствор од 0,3 *g* 2-(β-пиридил)-бензимидазола у 40 *ml* апсолутног алкохола, додаје се раствор од 4 *ml* HNO_3 у 80 *ml* апсолутног етилалкохола; после стајања од три дана издвојио се обилан талог, који је оцеђен и опран апсолутним алкохолом.

За анализу сушено три часа изнад P_2O_5 на 140°.
Тачка топљења 201° (уз разлагање).

17,0 *mg* супстанце даје 27,89 *mg* CO_2 и 5,43 *mg* H_2O.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$		израчунато	нађено
	C	44,86 %	44,75 %
	H	3,42 %	3,57 %

21,7 *mg* супстанце даје (752 *mm Hg*, $t = 25°$) 4,22 *ml* N_2

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$		израчунато	нађено
	N	21,8 %	22 %

Нитрат 2-(γ-пиридил)-бензимидазола.

Добијен је на исти начин као и нитрат претходних изомера. Када смо радили са апсолутним алкохолом добили смо талог у облику правилних жутих ромбова док је талог био бео и у облику правилних ламела када је апсолутни алкохол био замењен 96 %-ним. Овај последњи сушењем опет прелази у жути облик.

За анализу сушено три часа изнад P_2O_5 на 104°.
Тачка топљења 213° (уз разлагање).

16,27 *mg* супстанце даје 26,57 *mg* CO_2 и 4,74 *mg* H_2O.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$		израчунато	нађено
	C	44.86 %	44,73 %
	H	3,42 %	3,27 %

20,1 *mg* супстанце даје (747 *mm Hg*, $t = 21°$) 3,83 *ml* N_2.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$		израчунато	нађено
	N	21,8 %	21,58 %

2-(α-пиридил)-бензимидазола на овај начин са азотном киселином није дао нитрате.

Пикрати 2-(α-, β- и γ-пиридил)-бензимидазола.

У раствор од 1 *g* пикринске киселине у 100 *ml* воде загрејан до кључања, додан је раствор од 0,1 *g* имидазола са 5 *ml* сирћетне киселине и четрдесет пет *ml* воде; волуминозан талог опран је више пута најпре топлом, затим хладном водом. Овако добијени пикрати сва три изомера сушени су 4 часа на 120° и анализирани.

Пикрат 2-(α-пиридил)-бензимидазола. Т. т. 246°.

19,9 *mg* супстанце даје (750 *mm Hg*, $t = 24°$) 3,49 *ml* N_2.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$		израчунато	нађено
	N	19,8 %	19,8 %

Пикрат 2-(β-пиридил)-бензимидазола. Т. т. 220°.

21,5 *mg* супстанце даје (750 *mm Hg*, $t = 24°$) 3,8 *ml* N_2.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$		израчунато	нађено
	N	19,8 %	19,96 %

Пикрат 2-(γ-пиридил-бензимидазола. Т. т. 250°.

20,4 *mg* супстанце даје (750 *mm Hg*, $t = 24°$) 3,61 *ml* N_2.

За $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$	израчунато	нађено
N	19,8 %	20,08 %

ИЗВОД

2-(α-, β- и γ-пиридил)-бензимидазоли граде са хлорводоничном киселином једињења састава $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HCl$ и $C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$, док β- и γ-изомер са азотном киселином граде соли састава $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$ а са пикринском киселином сва три изомера граде соли састава $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Од дихлорхидрата најстабилнији је дихлорхидрат β-изомера, који тек на 160° прелази у монохлорхидрат. Дихлорхидрат γ-изомера на 140° прелази у монохлорхидрат, док је хлорхидрат α- изомера непостојан већ на обичној температури.

Технолошки факултет, Београд
Завод за органску хемију
Примљено 15-VI-1953

SUMMARY

On the Salts of Pyridyle Benzimidazoles

by
Borivoye Bastić and Živorad Tadić

The three pyridyle benzimidazoles form with hydrochloric acid the salts: mono-and dihydrochlorides ($C_{12}H_9N_3 \cdot HCl$ and $C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HCl$).

The most stable dihydrochloride is that of β- isomer, which passes at 160° into monochloride. Dihydrochloride of γ- isomer passes into monochloride at 140° and that of α- isomer is unstable at room temperature.

The picrates of all three pyridyle benzimidazoles have the formulas $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (melting points 246°, 220° and 250° respectively).

The nitrates of β- and γ- isomers are of the type 1 : 2 ($C_{12}H_9N_3 \cdot 2\,HNO_3$). Melting points 201° and 213° respectively.

Faculty of Technology, Beograd
Institute for Organic Chemistry
Received, June 15th 1953

Литература

1) *А. Леко* и *Г. Влаинац*, Гл. хем. др. (Bull. Soc chim., Beograd) 3,88 (1932), 1, 17 (1933)
2) *Б. Бастић*. Гл. хем. др. (Bull. Soc. chim., Beograd) 2,141 (1951)
3) Loc. cit.
4) Ж.О.Х. 10, 1771 (1947)
5) Гл. хем. др. (Bull. Soc. chim., Beograd) 1, 8 и 9 (1930)
6) Loc. cit.

Прилог познавању хинанила и хинанилне киселине

од

Ђорђа М. Димитријевића и Живорада Д. Тадића

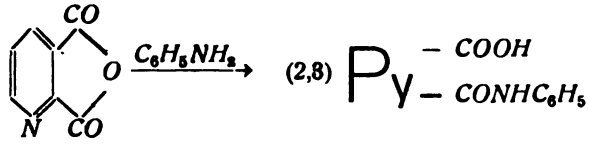
До данас су у литератури наведена три различита једињења, добијена на различите начине, којима су одговарајући аутори приписали структуру *N*-фенилимида хинолинске киселине (хинанила).

Тако је најпре *Engler*[1]) делујући анилином на имид хинолинске киселине добио једињење т. т. 228°, коме је приписао горе поменуту структуру. Доцније је *Ghosh*[2]) добио дејством анилина на хинолинску киселину једињење т. т. 248-251°, коме је приписао такође структуру *N*-фенилимида хинолинске киселине. Необично је међутим било за једињење овакве структуре да се није дало хидролизовати ни дејством кључалог алкохолног раствора калијумхидроксида ни дејством јаке хлороводоничне киселине. Најзад су *Das* и *Sarker*[3]) добили дужим загревањем дианилида хинолинске киселине на 225-240° једињење т. т. 208°, за које тврде, базирајући се и на одређивању процента азота и количине анилина који се издваја приликом хидролизе, да претставља поменути хинанил. Ови аутори су дејством алкохолног раствора амонијака на ово једињење добили једињење, које се топи на 217° уз разлагање, за које сматрају да је настало хидролитичким отварањем имидног прстена хинанила и да претставља моноанилид хинолинске киселине (хинанилну киселину). Питање положаја супституенада, тј. да ли се слободна карбоксилна група налази у α или β положају оставили су отворено.

У овом раду ми смо предузели да до краја расветлимо питање структуре поменутих продуката реакције између хинолинске киселине и анилина,тј. да потврдимо, коме се од наведена три једињења има приписати структура хинанила, и да одредимо положај слободне карбоксилне групе код хинанилне киселине.

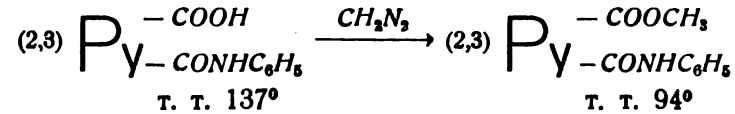
За добијање хинанилне киселине ми смо међутим пошли другим путем примењујући познату општу реакцију добијања анилних киселина дејством анилина на анхидриде двобазних киселина са карбоксилним групама на суседним угљениковим

атомима[4]) што се у нашем случају формулише на следећи начин:



т. т. 137°

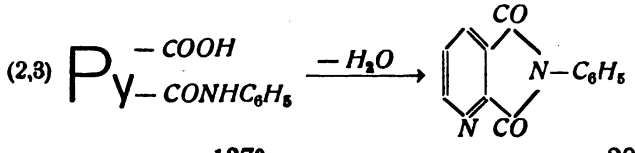
Делујући анилином на анхидрид хинолинске киселине у бензолском раствору добили смо једињење киселог карактера, молекулске формуле $C_{18}H_{10}O_3N_2$, што одговара формули хинанилне киселине. Ово се једињење међутим топи на 137° уз разлагање, док се раније поменуто једињење, коме су *Das* и *Sarker*[3]) приписали структуру хинанилне киселине топи на 217°. Дејством диазометана на наше једињење добили смо једињење састава $C_{14}H_{12}O_3N_2$, што одговара саставу очекиваног метилестра хинанилне киселине, а додатком амонијакалног



т. т. 137° т. т. 94°

раствора сребранитрата амонијакалном раствору нашег једињења таложи се једињење састава $C_{18}H_9O_3N_2Ag$, што одговара молекулској формули среброве соли хинанилне киселине.

У нашем уверењу да се код нашег једињења т. т. 137° ради о хинанилној киселини утврђује нас и чињеница, да оно показује и општу особину анилних киселина, да приликом загревања изнад тачке топљења прелазе уз издвајање једног молекула воде у одговарајуће аниле[5]), што се у нашем случају формулише следећом једначином:

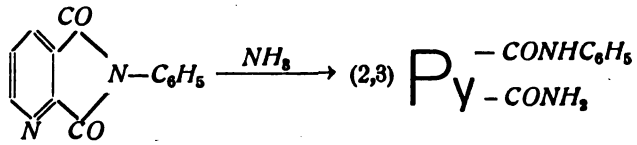


т. т. 137° т. т. 209°

Ми смо загревањем нашег једињења у присуству анхидрида сирћетне киселине а исто тако и загревањем самог једињења на температури његове тачке топљења добили једињење т.т. 209°, чији процентуални садржај азота одговара садржају азота код хинанила. *Das* и *Sarker*[3]) наводе за свој хинанил т.т. 208°. Ми смо ово једињење добили и на начин како су радили *Das* и *Sarker*[3]) из дианилида хинолинске киселине и уверили смо се да је идентично са нашим једињењем т.т. 209° пошто оба препарата помешана не показују никакву депресију тачке топљења. Тиме смо потврдили, да структуру хинанила треба приписати једињењу т.т. 209°, које су добили *Das* и *Sarker*[3]), а

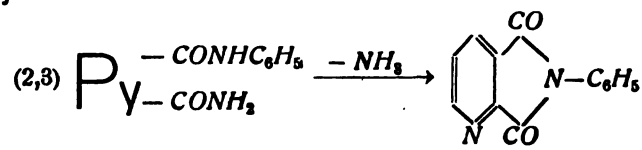
не једињењима т. т. 228° односно 248—251° које су добили *Engler*[1]) односно *Ghosh*[2])

Што се пак тиче једињења, коме су *Das* и *Sarker*[3]) приписали структуру хинанилне киселине, видимо да постоји велико неслагање. Да бисмо утврдили да се овде не ради можда о два изомера хинанилне киселине од којих једна има слободну карбоксилну групу у α-а друга у β-положају, с обзиром да су ова једињења добијена на различит начин, – наше отварањем прстена анхидрида хинолинске киселине дејством анилина, а њихово отварањем прстена фенилимида дејством алкохолног раствора амонијака —, ми смо поновили њихов оглед и добили доиста као и они једињење, које се топи на 217° уз разлагање. Међутим наша анализа овог једињења дала нам је молекулску формулу $C_{18}H_{11}O_2N_3$, што одговара формули амида хинанилне киселине. Процентуални садржај азота код хинанилне киселине (11,5%) толико се разликује од процентуалног садржаја азота код њеног амида (17,5%) да интерпретација аналитичких података не оставља никакву сумњу. Сем тога ово се једињење не раствара на хладно ни у 10 %-ном раствору калијумхидроксида што показује да нема слободне карбоксилне групе. Радећи са апсолутним алкохолом и уводећи суви гасовити амонијак добили смо исто једињење То значи да приликом реакције између хинанила и амонијака у алкохолно-воденом раствору под наведеним условима није дошло до хидролизе имидног прстена, као што су претпоставили *Das* и *Sarker*[3]), већ да се отварање овог прстена извршило уз адицију једног молекула амонијака, тако да настало једињење т.т. 217° није хинанилна киселина већ амид хинанилне киселине.



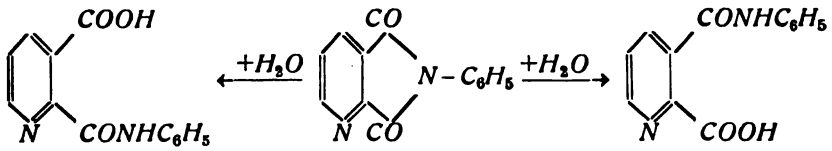
т. т. 209° т. т. 217°

Овај је закључак потврђен и термичким разлагањем овог амида, које се врши загревањем једињења изнад његове тачке топљења, при чему је оглед био подешен тако да су се могли да идентификују гасовити продукти разлагања. При томе је констатовано да се развија амонијак а да се не показују ни трагови угљендиоксида, док је остатак после разлагања идентификован као хинанил, што значи да се одиграла следећа реакција:



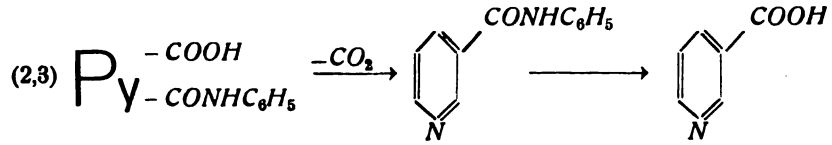
т. т. 217° т. т. 209°

Међутим, ми смо извршили и стварну хидролизу имидног прстена хинанила делујући на хинанил сасвим разблаженим воденим раствором калијумхидроксида. При томе смо добили две кристалне фракције, прву теже растворну у води т.т. 144° и другу т. т. 137°. Ове се фракције разликују и по кристалном облику, а помешане показују депресију тачке топљења, што несумњиво значи да претстављају два различита једињења, од којих се оно т. т. 137° показало идентично са хинанилном киселином добијеном на раније описани начин. Даље се показало да друга фракција т. т. 144° претставља једињење молекулске формуле $C_{18}H_{10}O_8N_2$, што међутим такође одговара молекулској формули хинанилне киселине. Једињење је киселог карактера а приликом топљења се такође разлаже прелазећи у хинанил. Из свега овог се може извести закључак да једињење т. т. 144° претставља други изомер хинанилне киселине са различитим положајем слободне карбоксилне групе. То значи да алкална хидролиза хинанила иде у два правца:



Алкалном хидролизом раније поменутог амида хинанилне киселине добијено је такође једињење т. т. 144°, које се показало идентично са горе наведеним изомером хинанилне киселине т. т. 144°, што значи да се код овог амида карбонанилидна група налази у истом положају као код киселине т. т. 144°.

Приликом раније поменутог термичког разлагања хинанилне киселине т. т. 137° поред издвајања воде дошло је и до декарбоксилације и као продукат реакције добијен је поред хинанила и анилид никотинске киселине. Сапонификацијом овог анилида са соном киселином добијена је никотинска киселина.



т. т. 137°

Из овога би се могао извести закључак да се код хинанилне киселина т. т. 137° слободна карбоксилна група налази у α-положају.

Међутим чињеница да је декарбоксилацијом ове киселине добијен анилид никотинске киселине не може да нам послужи као сигуран доказ да је хинанилна киселина т. т. 137° β-анилид хинолинске киселине, јер је могуће да приликом

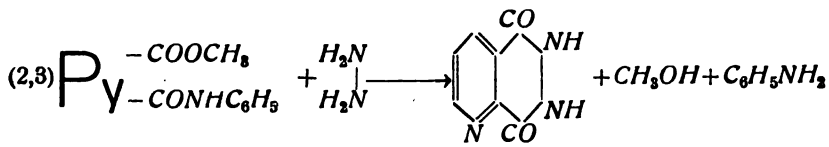
декарбоксилације α-анилида хинолинске киселине претходно дође до изомеризације α-анилида у β-анилид, аналого изомеризацији α-метилестра хинолинске киселине у њен β-метилестар, која се дешава приликом загревања α-естра на 140° и претходи декарбоксилацији[6]).

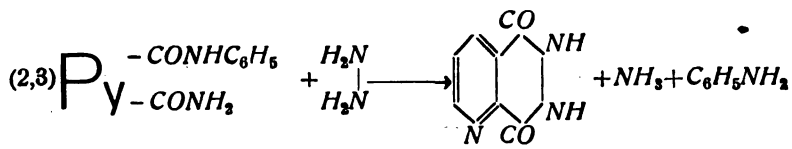
Сигуран доказ о положају слободне карбоксилне групе би се могао међутим извести код другог изомера хинанилне киселине т. т. 144° *Хофмановим* преграђивањем раније поменутог и овој киселини одговарајућег амида. Идентификација аминопиридинкарбонске киселине, која би се том приликом добила не би претстављала тешкоћу будући да су и 2-аминоникотинска киселина и 3-аминопиколинска киселина позната једињења.

Међутим *Хофманово* преграђивање и поред свих варирања услова није нам овде пошло за руком. Изгледа да се амид том приликом увек сапонификовао. С тога смо одлучили да исти циљ постигнемо *Курциусовим* преграђивањем азида хинанилне киселине.

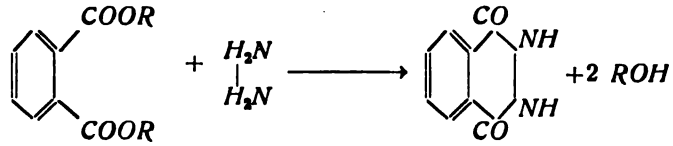
За добијање азида који би одговарао хинанилној киселини т. т. 137° преко одговарајућег хидразида стајао нам је на расположењу њен метилестар, док се за добијање азида изомерне хинанилне киселине т. т. 144° могло поћи од већ поменутог амида.

Међутим код покушаја добијања одговарајућих хидразида показало се да се на уобичајени начин дејством хидразина на естар или амид хинанилне киселине не добија хидразид хинанилне киселине, већ да се том приликом издваја поред једног молекула алкохола односно амонијака и један молекул анилина и настаје секундарни хинолинилхидразид, који је као већ познато једињење[7]) могао бити идентификован на основу тачке топљења (310°), анализе и карактеристичног жутог обојења које показује у алкалном раствору.

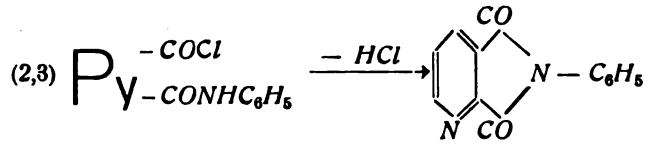




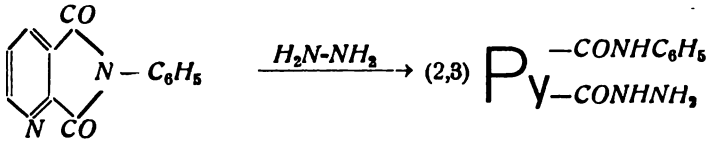
Наведене реакције су аналоге реакцијама хидразина са естрима фталне киселине, при чему се такође добија искључиво секундарни фталилхидразид[8])



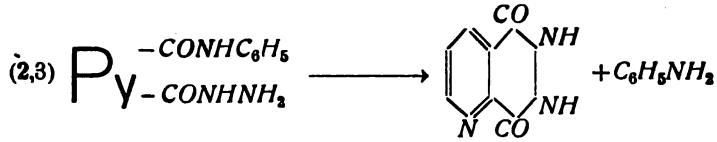
Ни покушај да се до хидразида дође преко хлорида хинанилне киселине није пошао за руком из разлога што се није могао добити сам хлорид, будући да се деловањем PCl_5, PCl_3 и $SOCl_2$ на хинанилну киселину добијао увек само хинанил. Ово се може тумачити тако да поменути агенси делују на хинанилну киселину просто анхидрујући, али и тако да интермедијарно створени хлорид реагује одмах са анилино-групом уз издвајање хлороводоничне киселине.



Коначно смо покушали да до хидразида једне од поменуте две изомерне хинанилне киселине дођемо деловањем хидразина на хинанил аналогу добијању амида хинанилне киселине деловањем амонијака на хинанил, што је и пошло за руком.

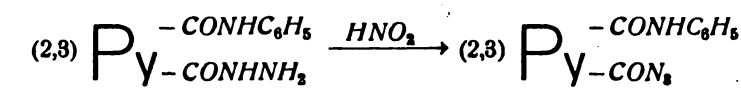


Морамо да нагласимо да је код извођења ове реакције била потребна нарочита пажња, јер се и овом приликом врло лако ствара горе поменути секундарни хинолинилхидразид, што значи да створени хидразид хинанилне киселине издваја анилин уз затварање пиридазинског прстена.



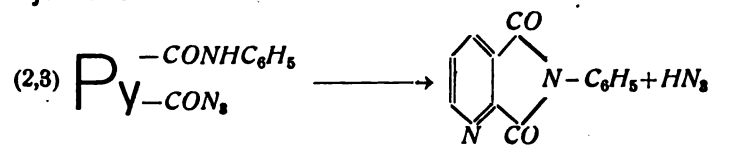
Горња реакциона схема потврђена је и чињеницом да до издвајања анилина и стварања секундарног хинолинилхидразида долази и приликом загревања чистог препарата хидразида хинанилне киселине и то већ на температури нижој од температуре топљења хидразида, што је најпре констатовано приликом покушаја одређивања његове тачке топљења у капилари и због чега ова није могла бити ни одређена. Количина издвојеног анилина одређивана. је квантитативно и потпуно одговара горњој једначини.

Азид хинанилне киселине добили смо на уобичајени начин дејством азотасте киселине на хидразид хинанилне киселине.



Алкалном хидролизом овог азида добијена је хинанилна киселина т. т. 144°, што значи да се код овог азида а исто тако и код хидразида из кога је азид добијен, карбонанилидна група налази у истом положају у коме се налази код хинанилне киселине тачке топљења 144°. То исто тако значи да се отварање имидног прстена код хинанила под дејством хидразина извршило на истом месту на коме и под дејством амонијака, будући да је као што је раније речено хидролизом амида добијена иста хинанилна киселина т. т. 144°.

При покушају хидролизе азида у киселој средини дошло је међутим до издвајања азотоводоничне киселине и затварања имидног прстена, тако да је као продукат реакције добијен опет хинанил.



Овом реакцијом се може објаснити и исход нашег претходног неуспелог покушаја да извршимо редукцију овог азида и евентуално га доведемо у генетску везу са раније добијеним амидом. И овом приликом уз издвајање азотоводоничне киселине настао је хинанил.

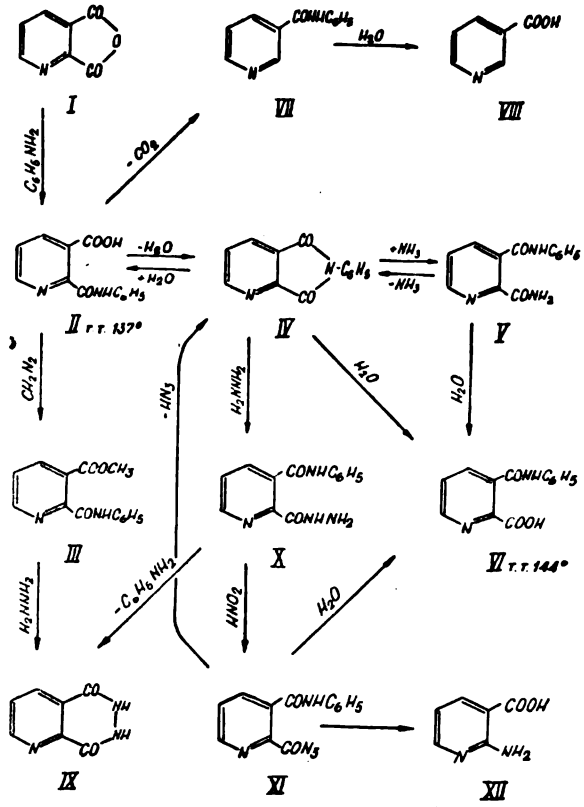
Иста реакција се одигравала и при покушају да извршимо *Курциусово* преграђивање овог азида. Радећи под условима иначе уобичајеним код извођења овог преграђивања добијали смо као продукат реакције опет хинанил, будући да нам се уместо азота и овде издвајала азотоводонична киселина уз затварања имидног прстена.

Међутим користећи се једним запажањем *Курциуса*[9]) да азиди у етарском раствору анилина на нижој температури дају анилиде уз издвајање азотоводоничне киселине док третирани са чистим и већ загрејаним анилином претрпе премештање дајући карбанилиде, ми смо третирајући наш свеже приправљени азид нагло врелим толуолом ипак успели да извршимо преграђивање и да затим енергичном хидролизом реакционог продукта са концетрованом хлорводоничном киселином на 150° у затопљеној цеви добијемо 2-аминопиридинкарбонску киселину-(3).

Тиме је доказано да је поменути азид пиридинкарбоназид-(2)-карбонанилид-(3) (XI), да је одговарајући хидразид пиридинкарбонхидразид-(2)-карбонанилид-(3) (IX), да је хина-

нилна киселина т. т. 144°, пиридинкарбонска киселина-(2)-карбонанилид-(3) (VI), и да је амид т.т. 217°, пиридинкарбонамид-(2)-карбонанилид-(3) (V) и према томе да је хинанилна киселина т. т. 137° пиридинкарбонска киселина-(3)-карбонанилид-(2) (II), а одговарајући метилестар метилестар пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилид-(2) (III). Пошто је међутим декарбоксилацијом хинанилне киселине т.т. 137° добијен анилид никотинске киселине, о значи да је приликом ове декарбоксилације дошло до премештања анилинског остатка са карбоксилне групе у α-положају на карбоксилну групу у β-положају.

Све наведене реакције дате су још једному доњој шеми.



Експериментални део

Пиридинкарбонска киселина-(3)-карбонанилид-(2) (II). 3 *g* анхидрида хинолинске киселине суспендовано је у 80 *ml* бензола и томе постепено додано 2 *g* анилина. Из реакционе масе, која се услед топлоте реакције загрејала и добила изглед галерте после 24-часовног стајања на собној температури издвојио се кристалан талог, који је оцеђен и испран петролетром. Добијено 4,8 *g* продукта што одговара скоро теориском приносу. Продукат је пречишћен раствара-

њем у еквивалентној количини 1%-ног раствора *KOH* и таложењем са *HCl* при *pH* = 4. Безбојни кристали се топе на 137° уз разлагање.

За анализу сушено 3 сата изнад P_2O_5 на 20 *mm Hg* и 100°.

18,09 *mg* супстанце дало је 42,80 *mg* CO_2 и 6,73 *mg* H_2O
30,70 *mg* супстанце дало је 3,13 *ml* N_2 (21°, 755 *mm Hg*)

$C_{13}H_{10}O_3N_2$ Израчунато *C* 64,46%, *H* 4,16%, *N* 11.57%
Нађено *C* 64,56%, *H* 4,16%, *N* 11,76%

Метилестар пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилид-(2) (III). 3 *g* α-анилида хинолинске киселине (II) растворено је у 80 *ml* сувог свеже дестилисаног ацетона. Раствор је охлађен на 0° и додаван постепено етарски раствор од 1 *g* диазометана. По завршеној реакцији отпарен је растварач већим делом на собној температури а остатак на воденом купатилу. Заостаје уљаста маса, која после извесног времена искристалише. Принос сировог продукта квантитативан. Прекристалисано из метилалкохола; безбојни кристали т. т. 94°. За анализу сушено више часова изнад P_2O_5 на 20 *mm Hg* и 40°.

17,5 *mg* супстанце дало је 42,2 *mg* CO_2 и 7,0 *mg* H_2O
23,8 *mg* супстанце дало је 2,30 *ml* N_2 (20°, 757 *mm Hg*)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Израчунато C 65,61% H 4,72% *N* 10 93%
Нађено C 65,81% H 4,48% *N* 11,21%

Среброва со пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилида-(2). α-анилид хинолинске киселине (II) суспендован је у мало воде, додато је толико раствора амонијака док се све не раствори и загрејано је до кључања. Из врелог раствора при додавању врелог раствора сребранитрата издвајају се игличасти кристали. Талог је отфилтриран и испран водом и алкохолом уз додатак мало амонијака. За анализу сушено 4 сата на 110°.

0,1813 *g* супстанце дало је 0,0560 *g* *Ag*

$C_{13}H_9O_3N_2Ag$ Израчунато *Ag* 30,90%
Нађено *Ag* 30,89%

N-фенилимид пиридиндикарбонске киселине-(2,3), (хинанил) (IV). 1,5 *g* α-анилида хинолинске киселине (II) суспендује се у 8*g* анхидрида сирћетне киселине и лагано загрева у парафинском купатилу. Између 70° и 80° супстанца се раствара а при даљем загревању издвајају се игличасти кристали који се на температури од 130° поново растварају. По охлађењу се издваја густ, кашаст, кристалан талог, који се филтрира и испере етром. Добијено 1,13 *g* (87%). Прекристалисавањем из алкохола добијени су дуги, игличасти, безбојни кристали т. т. 209°. Помешани са хинанилом добијеним из дианилида хинолинске киселине по упутству *Sarker-a* и *Das*-а[3]) показују т. т. 209°. За анализу сушено 3 сата на 110°.

26,1 *mg* супстанце дало је 2,98 *ml* N_2 (27°, 750 *mm Hg*)

$C_{13}H_8O_2N_2$ Израчунато *N* 12,5% Нађено 12,8%.

Термичка дехидратација и декарбоксилација пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилида-(2) (II). 1 *g* α-анилида хинолинске киселине (II) загревано је постепено у уљаном купатилу у малом балончићу, кроз који је провођена лагана струја сувог и пречишћеног ваздуха. Супстанца се топи и разлаже на температури од 126—130° (што је нешто ниже од температуре топљења и разлагања мерене у капилари) уз издвајање угљендиоксида и воде. Угљендиоксид је доказан увођењем гасовитог продукта разлагања у раствор баријумхидроксида, док се вода кондезовала по зидовима балончића. Смоласти остатак је растворен у мало хлороформа; из раствора се по додатку 40 *ml* петролетра при кувању издваја чврст бео талог, који се иситни и прокува са 80 *ml* воде, при чему иде делимично у раствор. Нерастворни део је прекристалисан из алкохола. Добивени су безбојни игличасти кристали т. т. 209°, који помешани са хинанилом показују т. т. 209°. Водени раствор је третиран коштаним угљем и упарен на малу запремину. По охлађењу се издвајају безбојни кристали т. т. 84°. Добијено једињење се раствори у мало концентроване *HCl* и загрева 2 сата на воденом купатилу, дода концентрованог амонијака у вишку, упари до сува, и остатак екстрахује са ацетоном на топло. Из ацетонског екстракта се по охлађењу издвајају безбојни кристали т. т. 231-232°, који помешани са никотинском киселином показују непромењену т. т. 231-232°.

Пиридинкарбонамид-(2)-карбонанилид-(3) (V).

а) добијање у средини која садржи воде.

0,5 *g* хинанила (IV) суспендовано је у 50 *ml* 96%-ног етилалкохола, загрејано, додато 20 *ml* конц. амонијака и кувано све док се све не раствори. По охлађењу се издваја обилан талог, који је оцеђен и добро испран водом. Прекристалисавањем из алкохола добијени су безбојни игличасти кристали, који се топе на 217° уз разлагање. Једињење се не раствара у води а на хладно ни у 10%-ном воденом раствору *KOH*. За анализу сушено 4 сата на 110°.

20,6 *mg* супстанце дало је 49,1 *mg* CO_2 и 8,2 *mg* H_2O

30,8 *mg* супстанце дало је 4,72 *ml* N_2 (20°, 748 *mm Hg*)

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Израчунато *C* 64,72%, *H* 4,60%, *N* 17,42%

Нађено *C* 64,73%, *H* 4,43%, *N* 17,57%

б) добијање у безводној средини.

1 *g* хинанила (IV) суспендован је у 64 *ml* апсолутног алкохола, загрејано до кључања и увођен сув амонијак. Том приликом хинанил најпре иде потпуно у раствор а затим при даљем загревању и увођењу амонијака пада густ, кристалан талог, који је филтриран и испран водом. Добијено 0,85 *g*.

Прекристалисавањем из алкохола добијени су безбојни игличасти кристали, који се топе на 217° уз разлагање. За анализу сушено 4 сата на 110°.

25,5 *mg* супстанце дало је 3,94 *ml* N_2 (20°, 745 *mm Hg*)
$C_{18}H_{11}O_2N_3$ Израчунато *N* 17,44%, Нађено *N* 17,6%

Термичко разлагање пиридинкарбонамида-(2)-карбонанилида-(3) (V). 0,5 *g* пиридинкарбонамид-(2)-карбонанилида-(3) (V) загревано је постепено у парафинском капатилу у малом балону кроз који је провођен сув и пречишћен ваздух, који је даље превођен преко индикаторске хартије и увођен у раствор баријумхидроксида. На температури од 217° супстанца се топи уз издвајање гаса, који је давао на индикаторској хартији јаку реакцију на амонијак, док се међутим при увођењу у раствор баријумхидроксида нису показали ни трагови угљендиоксида. По завршетку издвајања гаса реакциона маса је поново очврсла. Прекристалисавањем из алкохола добијени су игличасти кристали т. т. 209.

Хидролиза хинанила. Пиридинкарбонска киселина-(2)-карбонанилид-(3) (VI). 3 *g* хинанила суспендовано је у 100 *ml* 0,5%-ног раствора *NaOH*, загревано 1 час на 60° и повременим додавањем раствора хидроксида одржавана базност средине. Пошто се сав хинанил растворио, закишељено је са соном киселином до *pH* = 4. По охлађењу издвојио се тежак, кристалан талог у виду ромбичних плочица; добијено 0,85 *g*. Прекристалисан из воде топи се на 144° уз разлагање. Смеша ових кристала са кристалима α-анилида хинолинске киселине (II) показује т. т. 130-131° уз разлагање. За анализу сушено 3 сата изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

19,4 *mg* супстанце дало је 45,6 *mg* CO_2 и 7,3 *mg* H_2O
18,7 *mg* супстанце дало је 1,92 *ml* N_2 (18°, 735 *mm Hg*)
$C_{18}H_{10}O_3N_2$ Израчунато *C* 64,46%, *H* 4,16%, *N* 11,57%
Нађено *C* 64,14%, *H* 4,21%, *N* 11,65%

Из филтрата који остаје после одвајања једињења (VI) при испаравању издваја се кристалан талог, који је понова растворен у 0,5%-ном раствору *NaOH* и исталожен додатком *HCl* до *pH* = 4. Добијени су кристали облика правоугаоних плочица, који се топе на 137° уз разлагање. Смеша са једињењем (II) показује непромењену т. т. 137°, док смеша са једињењем (VI) показује т. т. 130—131° уз разлагање.

Хидролиза пиридинкарбонамида-(2)-карбонанилида-(3) (V). 0,45 *g* пиридинкарбонамида-(2)-карбонанилида-(3) (V) суспендовано је у 30 *ml* 0,5% раствора *KOH* и загревано више часова на 60° док се све није растворило. Раствор је концентрисан испаравањем у вакуму до запремине од око 10 *ml* и закишељен са конц. *HCl* (до *pH* = 4). При

хлађењу се издвајају безбојни ромбични кристали који су прекристалисани из воде и који се топе на 144° уз разлагање. Смеша ових кристала са једињењем VI показује непромењену т. т. 144°.

Покушај Хофмановог преграђивања пиридинкарбонамида-(2)-карбонанилида-(3).

0,5 *g* амида (V) суспендовано је у охлађеном раствору хипобромита (2,4 *g* $NaOH$, 0,6 *ml* брома, 20 *ml* H_2O). Амид се у хладном раствору хипобромита не раствара већ тек при накнадном загревању уз појаву мехурова, који дају базну реакцију на индикаторској хартији. Из филтрираног раствора таложењем са HCl и прекристалисавањем из воде добијени су безбојни кристали, који се топе у широком интервалу од 140—170° без разлагања те према томе не одговарају ни једној од две очекиване изомерне аминопиридинкарбонске киселине.

И други слични покушаји са растворима хипобромита разних концентрација у воденој и алкохолној средини дали су сличне резултате.

Покушај добијања хидразида хинанилне киселине из естра односно амида хинанилне киселине. Секундарни хинолинилхидразид (IX). 0,2 *g* метилестра (III) помешано је са 5 *ml* 50%-ног хидразинхидрата и остављено 3 сата на собној температури Естар се при томе најпре потпуно растворио, а из жуто обојеног раствора се стајањем издвојио жут кристалан талог. Прекристалисавањем из глацијалне сирћетне киселине добијени су бели игличасти кристали т. т. 310°. Једињење се раствара у разблаженом раствору KOH уз интензивно жуто обојење. За анализу сушено 2 сата на 120°.

21,0 *mg* супстанце дало је 4,82 *ml* N_2 (23°, 747 *mm Hg*) $C_7H_5O_2N_3$ Израчунато N 25,76% Нађено N 26,01%

Други оглед, извршен на исти начин са амидом хинанилне киселине (V), дао је идентичан резултат.

Покушај добијања хлорида хинанилне киселине. 0,5 *g* хинанилне киселине т. т. 137° (II) измешано је са око 0,8 *g* PCl_5. Реакција наступа већ на хладно, при чему смеша најпре постаје течна, а затим очврсне. Реакциони продукт је испран апсолутним алкохолом и прекристалисан из апсолутног алкохола. т. т. 209°. Смеша са хинанилом показала је непромењену т. т. 209°.

Покушај добијања хлорида дејством PCl_3 и $SOCl_2$ на хинанилну киселину т. т. 137° (II) довели су до истог резултата.

Пиридинкарбонхидразид-(2)-карбонанилид-(3) (X). 1,5 *g* спрашеног хинанила (IV) суспендовано је у 60

ml апсолутног алкохола и томе додаван уз интензивно мешање на хладно кап по кап 50%-ни хидразинхидрат док се све није растворило. При стајању убрзо се издвојио обилан бео кристалан талог, који је после неколико минута оцеђен и испран алкохолом и етром; добијено је 1,4 *g*, прекристалисано из алкохола. При загревању у капилари у циљу одређивања тачке топљења констатовано је да супстанца на температури од 155 — 158° почиње да се мења а да се при томе не топи, и да се на горњем хладнијем делу капиларе кондезује безбојна течност, која даје са хлорним кречом љубичасто обојење (квалитативна проба на анилин). Остатак у капилари се топи на 310°. За анализу сушено 2 сата на 100°

20,0 *mg* супстанце дало је 44,6 *mg* CO_2 и 8,5 *mg* H_2O
20,8 *mg* супстанце дало је 3,96 *ml* N_2 (20°, 757 *mm Hg*)
$C_{13}H_{12}O_2N_4$ Израчунато *C* 60,93%, *H* 4,72% *N* 21,87%
Нађено *C* 60,82% *H* 4,76% *N* 22,09%

Уколико се приликом добијања овог једињења по завршеној реакцији издвојени талог остави да стоји дуже времена у матичној лужини, то првобитно бели кристали добијају жуту боју а и сам се раствор обоји интензивно жуто. Ови кристали после прекристалисавања из глацијалне сирћетне киселине поново постају бели и топе се на 310°.

На основу ранијег запажања да хидразид (X) приликом загревања у капилари на 158° издваја анилин и прелази у једињење т. т 310° изведен је одговарајући квантитативан оглед. У мали балончић чији је врат савијен под правим углом и проширен у куглицу стављено је 0,2134 *g* хидразида (X) и загревано у парафинском купатилу постепено до 200°. Издвојени анилин се кондензује у проширењу хоризонталног дела врата балончића. На крају се овај део отсече. Добијено 0,0771 *g* анилина, што срачунато на узету количину хидразида (X) претставља 36,13%, док израчуната вредност износи 36,34%.

Остатак добијен после издвајања анилина прекристалисан је из алкохола и показао је тачку топљења 309°. Једињење се раствара у разблаженом раствору *KOH* уз интензивно жуто обојење. Кристали овог једињења помешани са кристалима секундарног хинолинилхидразида добивеног из естра хинанилне киселине (III) не показује депресију тачке топљења.

Пиридинкарбоназид-(2)-карбонанилид-(3) (XI). 2 *g* хидразида (X) суспендовано је у 30 *ml* воде, охлађено на 0° и додавана кап по кап конц. *HCl*, док се сав хидразид није растворио. Затим је уз даље јако хлађење и интензивно мешање додаван кап по кап концетрован раствор $NaNO_2$ све до позитивне реакције на калијумјодскробној хартији (око 0,6*g* $NaNO_2$). При крају додавања издвојио се бео талог, који је брзо филтриран и испран леденом водом. Талог је испресован на порозном порцелану и сушен у вакууму

водене пумпе на собној температури. Добијени продукат је непостојан и спонтано издваја HN_3, тако да приликом стајања проценат азота постепено опада.

15,7 *mg* супстанце дало је 3,49 *ml* N_2 (24°, 750 *mm Hg*) $C_{18}H_9O_2N_5$ Израчунато *N* 26,21%; Нађено *N* 25,39%

Хидролиза пиридинкарбоназида-(2)-карбонанилида-(3) (XI) у алкалној средини. Око 0,3 *g* сировог анилида (XI) пресованог на тањирићу од порозне печене глине суспендовано је у 5 *ml* воде и томе је додаван опрезно 10%-ни раствор калијумхидроксида, док се није све растворило. Затим је благо загрејано и закисељено додатком соне киселине до *pH* = 4. По охлађењу се издвојио кристалан талог, који оцеђен, испран водом и осушен показује т. т. 144° уз разлагање. Смеша са пиридинкарбонском киселином-(2)-карбонанилидом-(3) (VI) показује непромењену т. т. 144°. За анализу сушено на 80° у вакууму водене пумпе.

23,5 *mg* супстанце дало је 2,41 *ml* N_2 (25°, 750 *mm Hg*) $C_{18}H_{10}O_3N_2$ Израчунато *N* 11,57% Нађено *N* 11,62%

Хидролиза пиридинкарбоназида-(2)-карбонанилида-(3) (XI) у киселој средини. Око 0,3 *g* азида преливено је са 2 *ml* 80%-не H_2SO_4. Уз бурно развијање гаса (који је са $AgNO_3$ идентификован као азотоводонична киселина) азид се расгворио. По завршетку реакције разблажено је са око 150 *ml* воде, при чему се издвојио бео талог, који је прекристалисан из алкохола. Т.т. 209°. Смеша са хинанилом не даје депресију тачке топљења.

Покушај редукције пиридинкарбоназида (2)-карбонанилида-(3) (XI). У суспензију од око 1 *g* цинка у праху и 5 *ml* глацијалне сирћетне киселине стављено је око 0,5 *g* азида (XI) добијеног на раније описани начин. Загревано је на воденом купатилу око 2 сата. Талог је филтриран, испран водом и екстрахован топлим алкохолом. Из алкохолног екстракта по охлађењу издвојио се бео кристалан талог т. т. 209°. Смеша са хинанилом не показује депресију тачке топљења.

Курциусово преграђивање пиридинкарбоназида-(2)-карбонанилида-(3) (XI). 0,5 *g* сировог азида добијеног на раније описани начин, пресованог на тањирићу од печене глине суспендовано је у 30 *ml* толуола и постепено загревано до 100°. Азид се постепено растварао, при чему су се издвајали мехурићи гаса. По охлађењу се издвојио обилан, бео, кристалан талог, који је међутим показивао т. т. 209°. Смеша ових кристала са хинанилом показала је непромењену т. т. 209°.

1 *g* пиридинкарбонхидразида-(2)-карбонанилида-(3) (X) суспендовано је у 30 *ml* воде, охлађено на 0° у смеши за хлађење и уз интензивно мешање додато је постепено 0,76

ml 37%-не *HCl* и мешано док се сав хидразид не раствори. Затим је додано 200 *ml* етра, све поново охлађено на 0° и уз даље мешање и хлађење додан постепено раствор од 0,54 *g* $NaNO_2$ у 5 *ml* воде. При томе се у воденом слоју издваја бео кристалан талог азида, који се одмах и раствара у етарском слоју. Етарски раствор азида је неутралисан у левку за одвајање са око 30 *ml* разблаженог раствора натријумбикарбоната уз додатак од око 60 *g* леда, одвојен, филтриран у округли балон и испарен до сува на собној температури у вакууму водене пумпе. Остатку у балону је додато одједном 100 *ml* кључалог толуола и загревано још око пола сата уз јако кључање а потом толуол отпарен до сува на собној температури. Остатак је растворен у 10 *ml* конц. *HCl* и загреван на воденом купатилу до престанка издвајања гаса. Раствор је филтриран и неутралисан са конц. амонијаком, при чему се издвојио безбојан кристалан талог, који је прекристалисан из воде. Т. т. 174°.

0,5 *g* овог талога загревано је са 10 *ml* конц. *HCl* 2 сата у затопљеној цеви на 150° а потом у пехару испарено до запремине од 2 *ml* и пажљиво неутралисано са конц. амонијаком. Благим загревањем испарен је вишак амонијака при чему се издвојио обилан бео талог, који је прекристалисан из воде. Т. т. 310°. Смеша добијеног једињења и 2-аминоникотинске киселине, која је добијена *Хофмановим* преграђивањем пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонамида-(2) дала је непромењену тачку топљења 310°.

18,6 *mg* супстанце дало је 3,29 *ml* N_2 (22°, 767 *mm Hg*) $C_6H_6O_2N_2$ Израчунато *N* 20,29%, Нађено *N* 20,66%

ИЗВОД

Деловањем анилина на анихидрид хинолинске киселине (I) добијена је пириндикарбонска киселина-(3)-карбонанилид-(2) (II). Дејством диазометана на ову киселину добијен је метилестар пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилид-(2) (III), а ради даље идентификације начињена је и њена среброва со $C_{13}H_9O_3N_2Ag$. Загревањем пиридинкарбонске киселине-(3)-карбонанилида-(2) (II) са анхидридом сирћетне киселине а исто тако и загревањем самог једињења изнад његове тачке топљења добијен је *N*-фенилимид хинолинске киселине (хинанил, IV). Хидролизом хинанила (IV) са разблаженим раствором калијумхидроксида добијене су обе изомерне хинанилне киселине: пиридинкарбонска киселина-(3)-карбонанилид-(2) т. т. 137° (II) и пиридинкарбонска киселина-(2)-карбонанилид-(3) т. т. 144° (VI). Деловањем амонијака на хинанил (IV) добијен је пиридинкарбонамид-(2)-карбонанилид-(3) (V), који загревањем на 217° издваја један молекул амонијака и прелази натраг у хинанил (IV). Хидролизом овог амида (V) добијена је одговарајућа хинанилна киселина (VI). Дејством хидразина на хинанил добијен је

пиридинкарбонхидразид-(2)-карбонанилид-(3) (X) а из овога пириндикарбоназид-(2)-карбонанилид-(3) (XI), који је *Курциусовим* прграђивањем и хидролизом преведен у 2-аминоникотинску киселину (XII), чиме је утврђен положај карбонхидразидне односно карбоназидне групе. Алкалном хидролизом азида (XI) добијена је хинанилна киселина т. т. 144° (VI) и тиме је одређен положај слободне карбоксилне групе код хинанилне киселине т. т. 144° (VI) и карбонамидне групе код амида (V), а посредно и положај карбоксилне групе код хинанилне киселине т. т. 137° (II).

Поред овога констатовано је да хидразид (X) загревањем издваја молекул анилина и прелази у секундарни хинолинилхидразид (IX), који је добијен и деловањем хидразида на метилестар хинанилне киселине (III) и амид изомерне хинанилне киселине (V). Даље је утврђено да азид (XI) у киселој средини издваја азотоводоничну киселину и прелази у хинанил (IV). Хинанил је добијен као једини продукат и деловањем фосфорпентахлорида, фосфортрихлорида и тионилхлорида на хинанилну киселину (II) при покушају синтезе хлорида ове киселине.

Приликом декарбоксилације хинанилне киселине (II) добијен је анилид никотинске киселине а хидролизом овог никотинска киселина, што доказује да приликом ове декарбоксилације долази до премештања карбонанилидне групе из α- у β-положај.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 10 јуна 1958

SUMMARY

Contribution to the Knowledge of Quinanil and Quinanilic Acid

by

Djordje Dimitrijević and Živorad Tadić

By the reaction of aniline with quinolinic anhydride (I) 3-carboxpyridine-2-carboxanilide (quinanilic acid) (II), m. p. 137° (decomp.), has been obtained, which with diazomethane gives 3-carbmethoxy-pyridine-2-carboxanilide (III), m. p. 94°; for further identification the silver salt of (II) $C_{13}H_9O_3N_2Ag$ has been prepared. By heating 3-carboxpyridine-2-carboxanilide (II) above its melting point or with acetic anhydride the *N*-phenylimide of quinolinic acid (quinanil) (IV), m. p. 209°, has been obtained (in accordance with *Sarker* and *Das*[3]), and contrary to *Engler*[1]) and *Ghosh*[2]).

By hydrolysis of quinanil (IV) with diluted aqueous potassium hydroxide the quinanilic acid (II) as well as its isomer 2-carboxpyridine-3-carboxanilide (VI), m. p. 144° (decomp.), have been obtained. By the reaction of ammonia with quinanil (IV)

pyridinecarboxamide-(2)-carboxanilide-(3) (V), m. p. 217° (decomp.), has been prepared. *Das* and *Sarker*[8] on the contrary, consider compound (V), m. p. 217°, obtained in the same way, as quinanilic acid. By hydrolysis of the amide (V) the corresponding quinanilic acid (VI), m. p. 144°, has been obtained. By the reaction of quinanil (IV) with hydrazine pyridine-carboxhydrazide-(2)-carboxanilide-(3) (X) has been prepared and from it the pyridine-carboxazide-(2)-carboxanilide-(3) (XI) has been obtained, which by *Curtius* rearrangement and hydrolysis has been converted into 2-aminonicotinic acid (XII); in this way the position of the carboxazide and carboxhydrazide groups have been established.

By hydrolysis of the azide (XI) in alcaline media quinanilic acid m. p. 144° (VI) has been obtained; thus the position of the free carboxylic group in quinanilic acid, m. p. 144° (VI) of the carboxamide group in the amide (V) and indirectly of the free carboxylic group in the quinanilic acid, m. p. 137°, (II) have been established.

It has also been found that by heating the hydrazide (X) one molecule of aniline is eliminated and (X) is converted into the secundary quinolynilhydrazide (IX) which has also been obtained by the reaction of hydrazine with the quinolynil ester (III) and quinolynil amide (V) respectively. Further it has been established that in acid media hydroazoic acid is eliminated from the azide (XI) which converts into quinanil.

By decarboxylation of quinanilic acid (II) the anilide of nicotinic acid (VII) has ben obtained; this proves that a transition of the carboxanilide group from the α- into the β-position takes place in this decarboxylation.

Faculty of Technology, Beograd
Institute of Organic Chemistry

Received, 10 VI 1958

Литература

1) *C. Engler*, Ber. 1894, **27**, 1789.
2) *P. C. Ghosh*, J. Chem Soc., 1919, **115**, 1105
3) *A. K. Das* and *J. B. Sarker*, J. Indian Chem. Soc., 1934, **11**, 707.
4) *R. Anschütz*, Ber. 1887, **20**, 3214; 1888, **21**, 88; Ann. 1890, **259**, 137, *K. Auwers*, ibid, 1859, **285**, 225.
5) *K. Auwers*, *A. Oswald* and *J. F. Thorpe*, Ann. 1895, **285**, 229.
6) *A. Kirpal*, M. 1900, **21**, 958.
7) *G. Gheorghiu*, Bull. Soc. chim, 1930, **47**, 630.
8) *Th. Curtius* und *Davidis*, J prakt. Chem. 1896, **54**, 66.
9) *Th. Curtius*, J. prakt. Chem. 1917, **95**, 327.

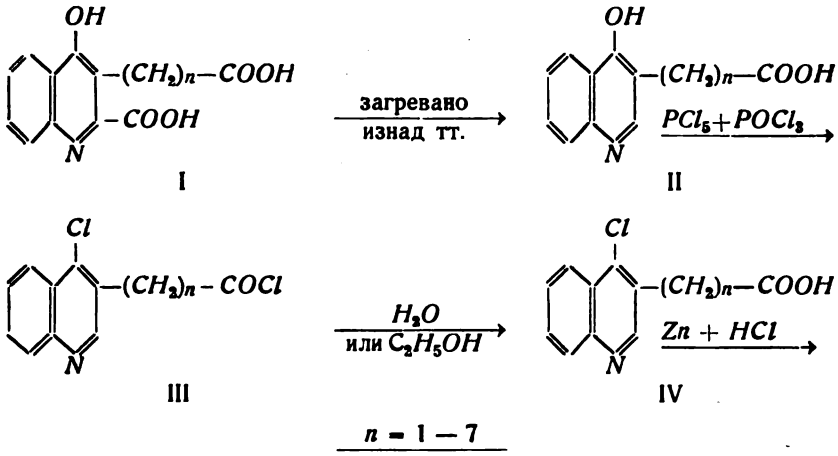
Синтеза тетрахидрохинолин-3-алкил-карбонских киселина

I. Део. Синтеза 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина*)

од

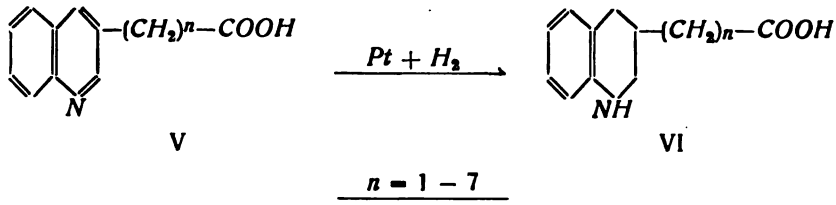
Ђорђа Стефановића и Миленка Б. Ћелапа**)

Проширујући наша биохемиска истраживања *N*-супституисаних ω-амино киселина ($R \cdot NH \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$), $n > 3$, у циљу проучавања оксидативне деградације *in vivo*, ми смо претпоставили да се у извесном смислу и тетрахидрохинолин-алкил-карбонске киселине могу сматрати *N*-супституисаним ω-амино киселинама. Од тетрахидрохинолин-алкил-карбонских киселина ми смо одабрали за наше студије тетрахидрохинолин-3-алкил-карбонске киселине. Како синтеза ових киселина као и саме киселине и њихови деривати нису били познати, ми ћемо у овом првом саопштењу дати синтезу 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (I), из којих се према назначеној схеми добивају тетрахидрохинолин-3-алкил-карбонске киселине (VI).

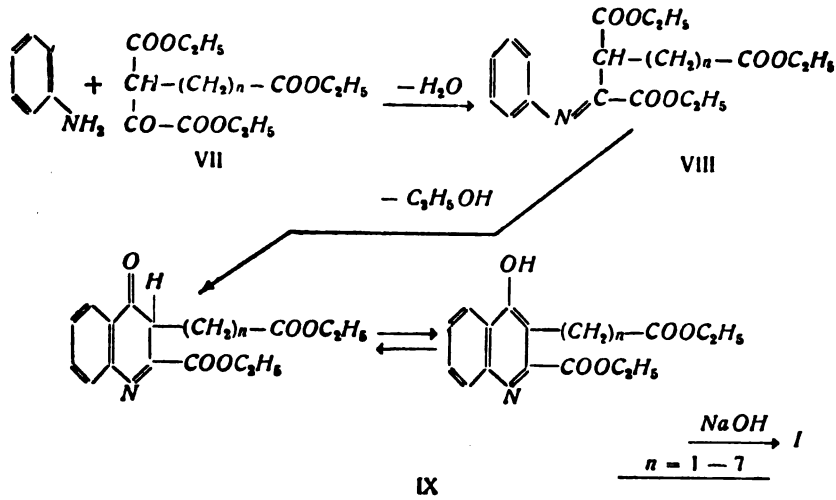


*) Ово саопштење је део докторске дисертације *Миленка Б. Ћелапа*, асистента Хемиског института Природно-математичког факултета Универзитета у Београду.

**) Овај је рад објављен у Rec. trav. chim. 72, 825 (1953).



За синтезу окси-хинолин-дикарбонских киселина (I) ми смо употребили методу коју је један од нас дао 1931 год. (Ђ. С.)[1]) за синтезу кинуренске киселине, само с том разликом што се при синтези кинуренске киселине узима као једна од реакционих компонената естар оксалил-сирћетне киселине, а при овој синтези естри оксалил-дикарбонских киселина (VII). Сама метода састоји се у томе што се кондензују естри оксалил-дикарбонских киселина с анилином на хладноћи при чему се добивају одговарајући анили (VIII) који затим затварају хинолински прстен загревањем у парафинском уљу на температури изнад 240°.

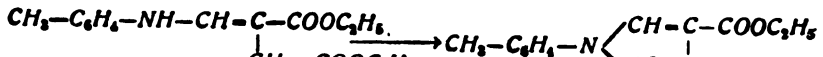


Напомињемо да се естри оксалил-дикарбонских киселина као и њима одговарајући анили не могу добити у потпуно чистом стању за анализу као што то помињу и други аутори за естре оксалил-дикарбонских киселина[2]). Али су приноси како сирових естара оксалил-дикарбонских киселина (од 62—80%) тако и анила (од 61—99%) добри. Исто тако добивају се и саме 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонске киселине из сирових естара у добрим приносима и у

чистом стању. Није потребно сирове естре прво пречишћавати да би се добиле чисте киселине као што је то случај код кинуренске киселине.

Добивене киселине (I, $n = 1—7$) су слабо обојене кристалне супстанце. Лако се растварају у алкохолу, теже у топлој води а нерастворне су у бензолу. Тачке топљења крећу се од 190—230°. Загреване изнад тт. отпуштају угљендиоксид прелазећи при томе у 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонске киселине (II).

Наши покушаји да се место естара оксалил-дикарбонских киселина употребе естри формил-дикарбонских киселина па да се ови циклизују у хинолинске деривате како би се горња синтеза скратила за једну фазу (декарбоксиловање) остали су безуспешни. При овим кондензацијама уместо 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина добивају се лактами типа:



као што је раније констатовао *Carrière*[8]) при синтези етилестра 1 *p*-крезил-5-пиролином-3-карбонске киселине.

Експериментални део
(Тачке топљења нису кориговане)

А. Добивање триетил-естара α-оксалил-дикарбонских киселина (VII, n = 1—7)

Сви диетил-естри дикарбонских киселина који су овде употребљени, добивени су по методи *Мићовића*[4]) у приносима од 89—96,5%.

1. Триетил-естар оксалил-ћилибарне киселине

Добивен је по методи *Wislicenus*-а и *Waldmüller*-а[5]). Узето је 59,5 *g* (0,34 мола) диетил-естра ћилибарне киселине, 50 *g* (0,34 мола) диетил-естра оксалне киселине, 13,4 *g* (0,34 мола) калијума, 40 *g* апс. алкохола и 20 *ccm* апс. етра. Добивено је 75 *g* или 80% сировог естра.

2. Триетил-естар α-оксалил-глутарне киселине

Добивен је по методи *Gault*-а[6]). Узето је 50 *g* (0,27 мола) диетил-естра глутарне киселине, 46,6 *g* (0,27 мола + 20% вишка) диетил-естра оксалне киселине, 7,3 *g* (0,27 мола + 20% вишка) натријума, 14,7 *g* (0,27 мола + 20% вишка) апс. алкохола и 80 *ccm* апс. етра. Добивено је 59 *g* или 77% сировог естра.

3. Триетил-естар α-оксалил-адипинске киселине

Добивен је по методи *Goldberg*-а и сарадника[7]). Узето је 101 *g* (0,5 мола) диетил-естра адипинске киселине, 74 *g* (0,5 мола) диетил-естра оксалне киселине, 19,5 *g* (0,5 мола)

калијума, 23 *g* (0,5 мола) апс. алкохола и 300 *cm* апс. етра. Добивено је 103 *g* или 68% сировог естра.

4. Триетил-естар α-оксалил-пимелинске киселине

Добивен је применом методе *Goldberg*-а и сарадника[7]) за добивање триетил-естра α-оксалил-адипинске киселине, иако је овај естар синтетизовао *Adickes*[8]) по методи *Gault*-а[6]). Узето је 56 g (0,26 мола) диетил-естра пимелинске киселине. 37,9 *g* (0,26 мола) диетил-естра оксалне киселине, 10,1 *g* (0,26 мола) калијума, 11,9 *g* (0,26 мола) апс. алкохола и 150 *cm* апс. етра. Добивено је 51 *g* или 62% сировог естра.

Естре под 5, 6 и 7 нисмо могли добити у добрим приносима по методи *Сакутскаја* и сарадника[9]), [10]), [11]), с тога смо методу *Goldberg*-а и сарадника[7]) применили и за добивање тих естара.

5. Триетил-естар α-оксалил-суберинске киселине

Узето је 73 *g* (0,32 мола) диетил-естра суберинске киселине, 46,3 *g* (0,32 мола) диетил-естра оксалне киселине, 12,4 *g* (0,32 мола) калијума, 14,6 *g* (0,32 мола) апс. алкохола и 190 *cm* апс. етра. Добивено је 66 *g* или 63% сировог естра.

6. Триетил-естар α-оксалил-азелаинске киселине

Узето је 44 *g* (0,18 мола) диетил-естра азелаинске киселине, 26,3 *g* (0,18 мола) диетил-естра оксалне киселине, 7 *g* (0,18 мола) калијума, 8,3 *g* (0,18 мола) апс. алкохола и 110 *cm* апс. етра. Добивено је 40 *g* или 64,5% сировог естра.

7. Триетил-естар α-оксалил-себацинске киселине

Узето је 60 *g* (0,23 мола) диетил-естра себацинске киселине, 35 *g* (0,23 мола) диетил-естра оксалне киселине, 9,1 *g* (0,23 мола) калијума, 10,7 *g* (0,23 мола) апс. алкохола и 140 *cm* апс. етра. Добивено је 55 *g* или 66% сировог естра.

Б. Добивање триетил-естара анил-оксалил-дикарбонских киселина (VIII, n = 1 – 7)

1. Триетил-естар анил-оксалил-ћилибарне киселине (VIII, n = 1)

68,5 *g* (0,25 мола) триетил-естра оксалил-ћилибарне киселине и 23,3 *g* (0,25 мола) свеже дестилованог анилина, помеша се на хладноћи (0°*C*) у градуисаном цилиндру од 100 *cm* и остави да стоји на истој температури још 5 часова, а затим још недељу дана на собној температури. За то време издвоји се у горњем делу цилиндра 4,5 *cm* воде, што је доказ да је реакција довршена.

Главни део воде удаљи се пипетом, а остатак заједно са кондензационим производом раствори се у 100 *cm* етра. Етарски раствор осуши се анхидрованим натријум-сулфатом, процеди и етар испари у вакууму на собној температури.

Добивено је 76,5 *g* сировог анила (VIII, *n* = 1) као густо црвено уље. Приноси се крећу од 88—99%.

2. Триетил-естар α-анил-оксалил-глутарне киселине (VIII, n = 2)

46,9 *g* (0,16 мола) триетил-естра α-оксалил-глутарне киселине и 15,2 *g* (0,16 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Сирови анил (VIII, *n* = 2) је густо наранџасто уље (55 *g*). Приноси се крећу од 93 — 99%.

3. Триетил-естар α-анил-оксалил-адипинске киселине (VIII, n = 3)

100,7 g (1/3 мола) триетил-естра α-оксалил-адипинске киселине и 31 *g* (1/3 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Сирови анил (V II, *n* = 3) је густо мркоцрвено уље (113 *g* или 90%).

4. Триетил-естар α-анил-оксалил-пимелинске киселине (VIII, n = 4)

51 *g* (0,16 мола) триетил-естра α-оксалил-пимелинске киселине и 15 *g* (0,16 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Добивено је 59 *g* или 93,7% сировог анила (VIII, *n* = 4) као густо црвено уље.

5. Триетил-естар α-анил-оксалил-суберинске киселине (VIII, n = 5)

66 *g* (0,2 мола) триетил-естра α-оксалил-суберинске киселине и 18,6 *g* (0,2 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Издвојени жути талог је оцеђен. Добивено је 49 *g* или 60,5% сировог анила (VIII, *n* = 5) као густо црвено уље.

6. Триетил-естар α-анил-оксалил-азелаинске киселине (VIII, n = 6)

40 *g* (0,12 мола) триетил-естра α-оксалил-азелаинске киселине и 10,8 *g* (0 12 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Добивено је 44 *g* или 90% сировог анила (VIII, *n* = 6) као густо црвено уље.

7. Триетил-естар α-анил-оксалил-себацинске киселине (VIII, n = 7)

33 *g* (0,09 мола) триетил-естра α-оксалил-себацинске киселине и 8,6 *g* (0,09 мола) анилина кондензује се као под Б. 1. Сирови анил (VIII, *n* = 7) је густо мркоцрвено уље (36,5 *g*). Приноси се крећу од 91,5 — 99%.

На горе наведени начин добивени анили не могу се пречистити, већ се као такви употребљавају за даљу синтезу.

B. Добивање етил-естара 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (IX, n = 1 — 7)

1. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-сирћетне киселине (IX, n = 1)

У трогрлом балону од 500 *сст* који је снабдевен мешалицом са живиним затварачем и капалицом, као и термометром и силазним кондензатором, загреје се 300 *сст* парафинског уља до 240° у металном или уљаном купатилу. Затим се, одржавајући стално исту температуру, додаје капима 19 *g* сировог анила (VIII, *n* = 1) за 8 минута, при чему дестилује ослобођени алкохол. Да би се маса што пре охладила, купатило се уклони и балон нагло хлади, при чему се стално меша.

После хлађења издваја се мркоцрвена лепљива кристална маса која се оцеди и изапере петрол-етром. Добивено је 10,5 *g* сировог естра (IX, *n* = 1) т. т. око 172°. Приноси се крећу од 68—70%.

Сирови естар кристализује се из бензола, т. т. 181°, бледожута супстанца која се лако раствара у бензолу и алкохолу, а нерастворна је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{16}H_{17}O_5N$: 63,37% *C*; 5,61% *H*; 4,62% *N*.
Нађено: 63,62% *C*; 5,60% *H*; 4,62% *N*.

Сви следећи естри добивени су на сличан начин.

2. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-пропионске киселине (IX, n = 2)

21 *g* сировог анила (VIII, *n* = 2) додато је за 7 минута у 400 *сст* парафинског уља претходно загрејаног до 250°. Добивено је 16 *g* или 87% сировог естра (IX, *n* = 2); мркожута кристална маса т. т. око 155°.

Сирови естар пречишћава се кристализацијом из 96% алкохола, т. т. 163°. То је бледожута супстанца која се лако раствара у бензолу и алкохолу а нерастворна је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{17}H_{19}O_5N$: 64,36% *C*; 5,99% *H*; 4,42% *N*.
Нађено: 64,44% *C*; 6,09% *H*; 4,17% *N*.

3. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-путерне киселине (IX, n = 3)

36 *g* сировог анила (VIII, *n* = 3) додато је за 12 минута у 750 *сст* парафинског уља претходно загрејаног до 250°. Добивено је 16 *g* сировог естра (IX, *n* = 3); сиви прах т. т. око 154°. Приноси се крећу од 50 — 75%.

Сирови естар пречишћава се кристализацијом из 96% алкохола, т. т. 158°. Бледожуте иглице свиластог сјаја које

се лако растварају у бензолу и алкохолу, а нерастворне су у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{18}H_{21}O_5N$: 65,26% C; 6,34% H; 4,23% N.
Нађено: 65,36% C; 6,30% H; 4,42% N.

4. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-валеријанске киселине (IX, n = 4)

29 *g* сировог анила (VIII, $n = 4$) додато је за 12 минута у 400 *cct* парафинског уља претходно загрејаног до 240°. Сирови естар (IX, $n = 4$) гради црвене кристале т. т. око 123° (19 *g*). Приноси се крећу од 74 — 90%.

Прекристалисан из 96% алкохола естар се топи на 128°, бледожуте је боје и лако се раствара у бензолу и алкохолу а нерастворан је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за: $C_{19}H_{23}O_5N$: 66,09% C; 6,67% H; 4,06% N.
Нађено: 66,35% C; 6.78% H; 4,44% N.

5. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-каиронске киселине (IX, n = 5)

23 *g* сировог анила (VIII, $n = 5$) додато је за 10 минута у 400 *cct* парафинског уља претходно загрејаног до 245°. Сирови естар (IX, $n = 5$) је жута кристална маса т. т. око 90° (12 *g*). Приноси се крећу од 59 — 80%.

Сирови естар тешко се пречишћава, с тога је хроматографисан на стубу алуминијум-оксида, као растварач употребљава се бензол, а за елуирање апс. алкохол.

Средња бледожута зона хроматограма садржи чист естар. Жута кристална супстанца т. т. 94 — 96° која се лако раствара у бензолу и алкохолу, а нерастворна је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{20}H_{25}O_5N$: 3,90% N.
Нађено: 4,16% N.

6. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-хептилне киселине (IX, n = 6)

22 *g* сировог анила (VIII, $n = 6$) додато је за 10 минута у 350 *cct* парафинског уља претходно загрејаног до 250°. Сирови естар (IX, $n = 6$) је мркожута маса (15,5 *g*). Приноси се крећу од 79 — 86%.

Сирови естар тешко се пречишћава, с тога је хроматографисан као, под В. 5. Жута супстанца т. т. 78 — 80° која се лако раствара у бензолу и алкохолу, а нерастворна је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{21}H_{27}O_5N$: 3,75%N.
Нађено: 4,12%N.

7. Етил-естар 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-каприлне киселине (IX, n = 7)

14 *g* сировог анила (VIII, $n = 7$) додато је за 10 минута у 300 *сст* парафинског уља претходно загрејаног до 240°. Сирови естар (IX, $n = 7$) је мркожута маса (8 *g*). Принсси се крећу од 64 — 78%.

Сирови естар тешко се пречишћава, стога је хроматографисан као под В. 5. Жута кристална супстанца т. т. 75—77° која се лако раствара у бензолу и алкохолу, а нерастворна је у петрол-етру.

Анализа

Израчунато за $C_{22}H_{29}O_5N$: 3,62%N.
Нађено: 3,88%N.

Г. Добивање 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (I, n = 1 — 7).

За добивање киселина могу се употребити и непречишћени естри (IX, $n = 1 — 7$).

1. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-сирћетна киселина (I, n = 1)

2 *g* естра (IX, $n = 1$) и 10 *сст* 10% натријум-хидроксида загрева се 20 минута до кључања. Добивени раствор закисели се до конго-киселе реакције 10% хлороводоничном киселином и остави да се охлади. Сирова киселина (*I*, $n = 1$) је слабо обојена, има т. т. 219° (1,5 *g*). Принос 87%.

Прекристалисана из воде има т. т. 221°. Бледожуте сјајне иглице, које загреване изнад т. т. (221°) отпуштају угљендиоксид. Лако се раствара у алкохолу а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато за $C_{12}H_9O_5N$: 58,30%C; 3,64%H; 5,67%N.
Нађено: 58,26%C; 3,60%H; 5,34%N.

2. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-пропионска киселина (I, n = 2)

1,5 *g* естра (IX, $n = 2$) сапонификује се помоћу 10 *сст* 10% натријум-хидроксида као под Г. 1. Добивено је 1,1 *g* или 90% сирове киселине (*I*, $n = 2$) т. т. 202°.

Прекристалисана из воде има т. т. 204°. Бледожута супстанца, која загревана изнад т. т. (204°) отпушта угљен-диоксид. Лако се раствара у алкохолу, а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато са $C_{13}H_{11}O_5N$: 59,77%C; 4,22%H; 5,37%N.
Нађено: 59,80%C; 4,54%H; 5,61%N.

3. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-путерна киселина (*I*, *n* = 3)

2,5 *g* естра (IX, *n* = 3) и 25 *cm* 10% натријум-хидроксида, загрева се пола часа до кључања. Добивени раствор разблажи се са 25 *cm* воде и закисели до конго-киселе реакције 10% хлороводоничном киселином, па остави да се охлади. Сирова киселина (*I*, *n* = 3) бледожуте боје има т. т. 228°. Принос је скоро квантитативан.

Прекристалисана из воде има т. т. 230°. Бледожуте сјајне иглице које загреване изнад т. т. (230°) отпуштају угљен-диоксид. Лако се раствара у алкохолу, а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато за $C_{14}H_{13}O_5N$: 61,09%C; 4,72%H; 5,09%N.
Нађено: 61,25%C; 4,82%H; 5,20%N.

4. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-валеријанска киселина (*I*, *n* = 4)

2 *g* естра (IX, *n* = 4) сапонификује се помоћу 10 *cm* 10% натријум-хидроксида као под Г. 3. Сирова киселина (*I*, *n* = 4) је бела и топи се на 226°. Принос је скоро квантитативан.

Прекристалисана из воде има т. т. 227°. Загревана изнад т. т. (227°) отпушта угљен-диоксид. Лако се раствара у алкохолу, а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчинато за $C_{15}H_{15}O_5N$: 62,28%C; 5,19%H; 4,84%N.
Нађено: 62,03%C; 5,40%H; 4,87%N

5. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-капронска киселина (*I*, *n* = 5)

16,3 *g* естра (IX, *n* = 5) сапонификује се помоћу 40 *cm* 10% натријум-хидроксида као под Г. 3. Добивено је 11,5 *g* или 83,6% сирове киселине (*I*, *n* = 5) т. т. 223°.

Овако добивена киселина пречисти се неколико пута растварањем у разблаженом амонијаку, цеђењем добивеног раствора и поновним таложењем хлороводоничном киселином. Најзад се прекристалише из 96% алкохола, т. т. 225°. Бледожута супстанца која загревана изнад т. т. (225°) отпушта угљен-диоксид. Раствара се у алкохолу а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато за $C_{16}H_{17}O_5N$: 63,37%C; 5,61%H; 4,62%N.
Нађено: 63,39%C; 5,95%H; 4,67%N.

6. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-хептилна киселина (I, n = 6)

13 *g* естра (IX, *n* = 6) сапонификује се помоћу 30 *cct* 10% натријум-хидроксида као под Г. 3. Сирова киселина (*I*, *n* = 6) је мркожута, има т. т. 193°. Принос је скоро квантитативан.

Овако добивена киселина пречисти се растварањем неколико пута у разблаженом амонијаку, цеђењем добивеног раствора и поновним таложењем хлороводоничном киселином. Најзад се прекристалише из воде, т. т. 210°. Загревана изнад т. т. (210°) отпушта угљен-диоксид. Киселина је бела, кристална, лако се раствара у алкохолу а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато за $C_{17}H_{19}O_5N$: 64,21% *C*; 5,99% *H*; 4,42% *N*.
Нађено: 64,00% *C*; 6,21% *H*; 4,42% *N*.

7. 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-каприлна киселина (I, n = 7)

4 *g* естра (IX, *n* = 7) сапонификује се помоћу 15 *cct* 10% натријум-хидроксида као под Г. 3. Сирова киселина (*I*, *n* = 7) је мркожута, т. т. 185°. Принос је скоро квантитативан.

Овако добивена киселина пречишћава се као под Г. 6. Тачка топљења 190°. Бледожуте иглице које загреване изнад т. т. (190°) отпуштају угљен-диоксид. Лако се раствара у алкохолу, а нерастворна је у бензолу.

Анализа

Израчунато за $C_{18}H_{21}O_5N$: 65,26% *C*; 6,34% *H*; 4,23% *N*.
Нађено: 65,44% *C*: 6,56% *H*; 4.30% *N*.

Микро-анализе наведене у овом раду, урадила је *Милица Павичић*, асистент Хемиског института Природно-математичког факултета, на чему јој захваљујемо и овом приликом.

ИЗВОД

Описана је синтеза 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкилкарбонских киселина које се добивају кондензацијом триетил-естара α-оксалил-дикарбонских киселина с анилином. Загревањем тако добивених анила постају естри, чијом сапонификацијом се граде саме киселине.

Хемиски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду

Примљено 4-VII-1953

SUMMARY

Synthesis of Tetrahydroquinoline-3-alkylcarboxylic Acids.

Part I. Synthesis of 2-carboxy-4-hydroxy-3-quinoline-alkylcarboxylic acids

by

Gjorgje Stefanović and Milenko B. Ćelap*)

The synthesis of 2-carboxy-4-hydroxy-3-quinoline-alkylcarboxylic acids is described, which are prepared by the condensation of the triethyl esters of α-oxalyldicarboxylic acids with aniline. By heating the anils thus obtained, esters are formed which, upon saponification, yield the free acids.

Institute of Chemistry
Faculty of Sciences
University of Beograd

Received, July 4, 1953

Литература

1) Као сарадник Хемиске фабрике F. Hoffmann — La Roche, Basel, D. R. P. 575534 kl. 12 p vom 29/9 1931, ausg. 28/4 1933. Chem. Zentr. 1933, I, 4040.
2) *W. Wislicenus* und *A. Schwanhäusser*, Ann. 297, 111 (1897).
3) *M. E. Carriére*, Ann. Chim. (9), 17, 48 (1922).
4) *V. M. Mitchovitch*, Bull. Soc. Chim. France (5), 4, 1661 (1937).
5) *W. Wislicenus* und *M. Waldmüller*, Ber. 44, 1564 (1911)
6) *M. H. Gault*, Bull. Soc. Chim. France (4), 11, 383 (1912).
7) *M. W. Goldberg. F. Hunziker, J. R. Billeter* und *H. R. Rosenberg*, Helv. Chim. Acta 30, 202 (1947)
8) *F. Adickes*, Ber. 58, 214 (1925)
9) *М. А. Сакушская* и *В. А. Глобин.* Ж. Общ. Хим. 8, 222—224 (1938); Chem. Zentr. 1939, II, 628.
10) *М. А Сакушская* и *Р. А. Гудович*, Ж. Общ. Хим. 8, 216-221 (1938); Chem. Zentr. 1939, II, 628.
11) *М. А. Сакушская*, Ж. Общ. Хим. 10, 1553 (1940); Chem. Zentr. 1941, I 2657.

*) Cf. Rec. trav. chim. 72, 825 (1953)

Прилог проучавању и побољшање једне нове електроде у поларографији

од

Ђорђа Лазаревића и Миленка Шушића

Од како је *Heyrovsky* (1,2) 1925 год. увео поларографску анализу као елегантну и брзу методу у аналитичкој хемији, многи аутори настојали су да путем разних модификација, како саме електроде, тако и помоћних уређаја подигну осетљивост методе на што већи степен. *Lévêque* (3) је употребио амалгамирану платинску жицу низ коју се слива жива; врх жице био је урођен у течан диелектрикум, чиме је уклањан ефекат капи. На тај начин добио је, повећање дифузионе струје за 30 до 40 пута, као резултат повећања површине електроде.

Будући да у нашој лабораторији постоји интерес за поларографско одређивање елемената у микроколичинама, ми смо ставили себи у задатак да детаљније испитамо понашање ове електроде и да погодним избором материјала жице олакшамо њено амалгамирање и на тај начин омогућимо њену примену у ширим размерама.

Припремање електроде

Првобитно смо покушали да користимо амалгамирану платину, одн. легуру платина-паладијум и платина-злато. Док је амалгамирање, а такође и одржавање слоја амалгама у току експеримената код прва два материјала претстављало тешкоћу, легура платине и злата амалгамирала се лако, али после краћег времена рада површина жице бивала је рапава услед чега се приликом сливања живе није могао добити у току процеса на електроди стационирани дифузиони слој. Никал се може електролитички превући слојем живе, али тај се слој не може дуго одржати, нарочито код жица већег пресека и дужине. Најбоље се показала легура никла са бакром. Користили смо се легурама од 23% и 60% бакра, које су нам стајале на расположењу. Легура са 60% бакра била је неподесна у толико што се на почетку рада са њом добијао талас бакра.

Електролотичко облагање наведених легура слојем живе из сумпорно киселог раствора меркуро сулфата изводи се лако.

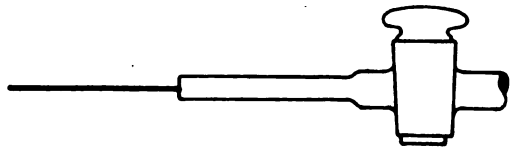
Пошто се жица полира, хромира се онај њен део који треба да се налази у капилари. На тај начин регулише се дебљина жице према унутрашњем пречнику капиларе. Такође,

жива не амалгамише глатку хромну превлаку, што је један од услова за њено несметано протицање. Међутим, потребно је да амалгамисани део жице досеже 1 до 2 *mm* у капилару, што је услов за образовање хомогеног слоја живе на жици од самог излаза из капиларе.

Тако припремљена жица амалгамише се, опере се дестилованом водом, осуши и увуче у чисту капилару претходно напуњену живом.

Приликом монтирања електроде треба водити рачуна да у капилари не заостане ваздуха, пошто у том случају настају сметње при раду. Опсег брзина протицања живе од 0,01 до 0,07 $g\,Hg/min.\,mm^2$ за висине стуба живе од 5 до 80 *cm* добијен је при следећим димензијама електроде: дужина капиларе 45 *mm*, унутрашњи пречник 0,74 *mm*, пречник жице 0,66 *mm*.

У току рада показало се да се тако припремљена електрода може одржати када није у раду до следећих експеримената на различите начине (урођавањем електроде у живу, држањем у дестилованој води). Најједноставније је да се пред сам експеримент подигне ниво живе, отвори славина и док жива капље из капиларе да се депонује електролитички жива на жицу. За неколико секунди целокупна површина жице облије се хомогеним слојем живе, који надаље остаје постојан у току низа експеримената. Разумљиво је да по свршетку рада треба опрати електроду, брижљиво је осушити и тек онда затворити славину.



Сл. 1

Експериментални резултати

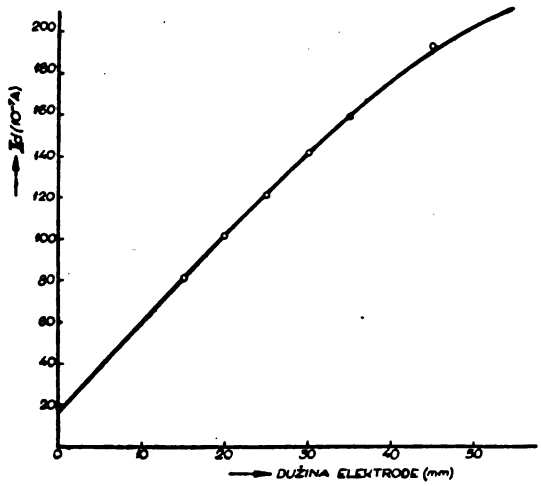
Експерименти су извођени на поларографу фирме *Československa Zbrojovka-Brno*, тип V 301.

Сва испитивања вршена су без елиминисања капи, чиме смо хтели да стекнемо што потпунију претставу о њеном утицају на криву: дифузиона струја-напон. Из приложених поларограма види се да је њен утицај безначајан, што се и очекивало с обзиром да је површина капи мала у односу на укупну површину електроде.

Радило се под следећим условима: дужина електроде 30 *mm*, дебљина електроде 0,66 *mm*, брзина протицања живе 0,038 $gHg/min.\,mm^2$, састав електролита био је $5 \cdot 10^{-6}\,g\,Cd/ml$, 1 *n* NH_4Cl, 1 *n* NH_3, 0,1 *n* Na_2SO_3. Температура је била константна; брзина поларизације била је 0,44 *V/min*. Употребљен

је кондензатор од 1000 μF. Поједини од ових услова су мењани да би се одредио њихов утицај.

Дијаграм на слици 2 даје зависност између дужине електроде и величине дифузионе струје. Као што се види постоји праволиниска зависност у области дужина електроде од 0 до 35 *mm*. При дужини електроде 0 имамо уствари један облик капљуће електроде са великом капи.



Сл. 2 Утицај дужине електроде на величину дифузионе струје (дебљина електроде 0,55 *mm*, брзина протицања живе 0,038 *g Hg/min. mm*²)

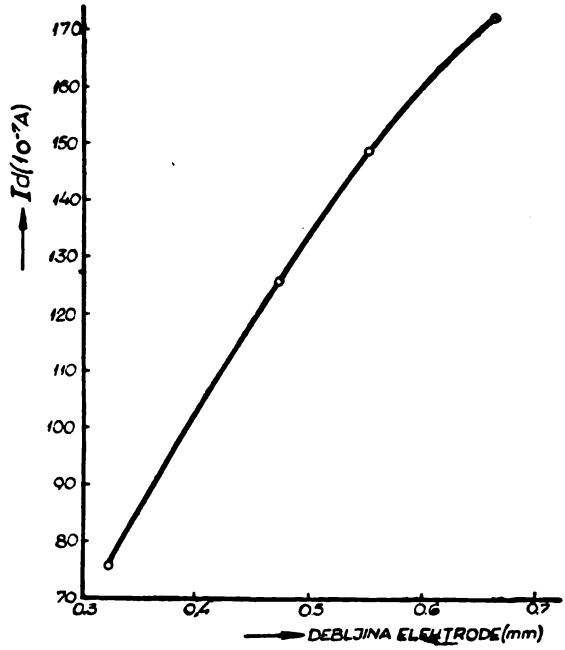
Утицај дебљине електроде на величину дифузионе струје дат је на дијаграму на слици 3. Поред тога што даје малу дифузиону струју, електрода дебљине 0.33 *mm* неподесна је и због тога што жива има тежњу да се на њој неравномерно слива. Извесно је да се може радити и са електродама дебљине веће од 0,66, али за сада ми не би могли указати на границу до које се може ићи са повећавањем дебљине.

Осетна зависност величине дифузионе струје од брзине протицања живе (дијаграм на слици 4) указује на то да се ниво живе у току рада мора одржавати константан. Осим тога треба бирати такве димензије капиларе и жице да протоку који желимо да добијемо одговара што већи ниво живиног стуба над капиларом.

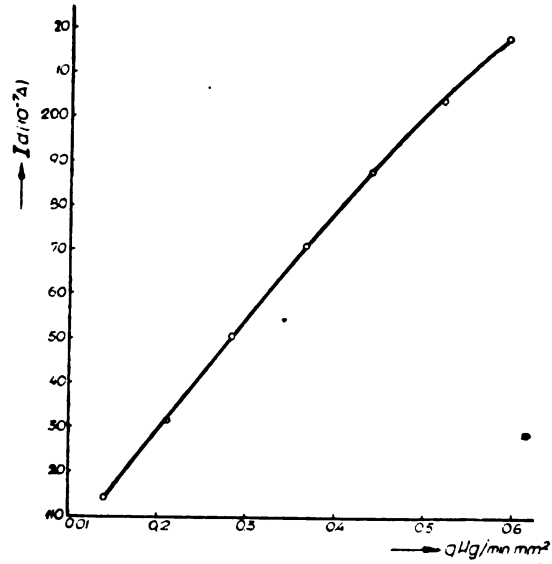
Биће предмет другог саопштења тумачење изложених резултата. Чињеница је да се ова нова електрода може применити у поларографији и омогућава примену ове методе за квантитативно одређивање трагова, што је потврђено у случају кадмијума (дијаграм на слици 5, поларограми на слици 6 и 7).

Међутим, овде треба истаћи и неке проблеме који се нарочито намећу приликом примене ове електроде. При испитивањима у области ниских концентрација мора кисе-

оник веома брижљиво да се уклони. Ово је нарочито отежано у киселим растворима. У том случају мора се прибећи и

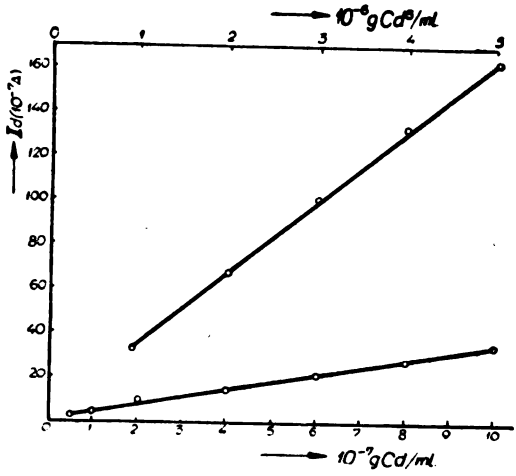


Сл. 3 — Утицај дебљине електоде на величину дифузионе струје (дужина електроде 30 *mm*, брзина протицања живе 0,038 *g Hg/min. mm²*)



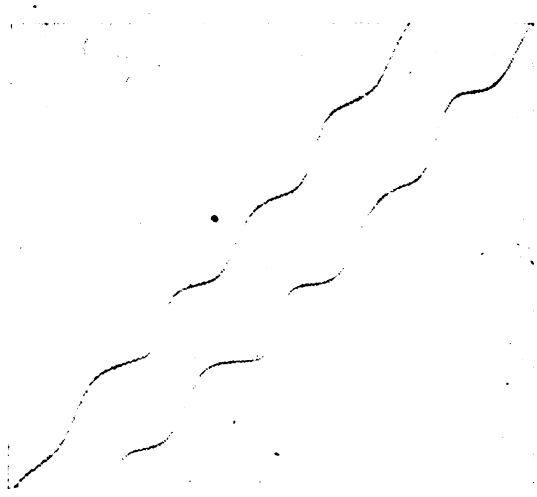
Сл. 4 — Утицај брзине протицања живе на величину дифузионе струје (дужина електроде 30 *mm*, дебљина електроде 0,66 *mm*.)

таквим решењима која су за обичне услове рада неподесна (4). Осим тога примесе нечистоћа у аналитичким реагенци-

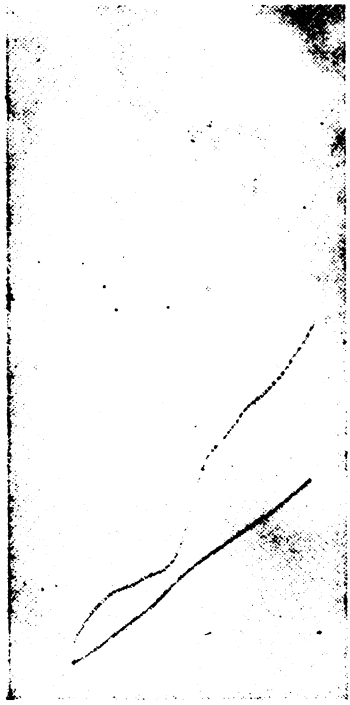


Сл. 5 — Утицај концентрације катјона на величину дифузионе струје (дебљина електроде 0, 6 *mm*, брзина протицања живе 0,038 *gHg/min.mm²*)

јама, које се обично употребљавају, такође могу причињавати сметње, те се исте морају подвргнути даљем пречишћавању (види слику 7). Ово се такође односи на употребљену живу



Сл. 6 — Поларограми раствора који садржи *Cu*, *Cd*, *Ni* и *Zn* у електролиту $NH_4Cl - NH_3$ — сулфит. Леви поларограм добијен је са капљућом електродом при осетљивости $1 \cdot 10^{-8}$ *A/mm*. Поларограм са чврстом електродом добијен је при осетљивости $5{,}56 \cdot 10^{-7}$ *A/mm*.



Сл. 7 — Поларограми раствора који садржи $1 \cdot 10^{-7}$ $g\,Cd/ml$ у електролиту NH_4Cl—NH_3-сулфит. Лева крива добијена је са чврстом електродом при осетљивости $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm. Поларограм са капајућом електродом добијен је при највећој осетљивости $4{,}9 \cdot 10^{-9}$ $A\ mm$

Закључак

Приказан је начин припремања чврсте амалгамисане електроде за поларографска одређивања.

Испитиван је утицај дужине и дебљине електроде као и утицај брзине протицања живе низ њу на величину дифузионе струје.

Утврђена је пропорционалност између величине дифузионе струје и концентрације катјона који подлеже редукцији (кадмијум) у области концентрација од $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml.

Утицај величине капи, која се откида на крају електроде, на облик криве дифузиона струја-напон безначајан је и може се занемарити.

Описана електрода може се искористити у поларографији, а нарочито за одређивање трагова, што је потврђено у експериментима са кадмијумом.

На крају желимо да се захвалимо професору *Павлу Савићу* за подршку и корисне савете у току овог рада.

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“
Физичко-хемиска лабораторија
Београд (Винча)

Примљено 13 VII 1953 год.

RÉSUMÉ

Nouvelle mode de préparation d'une électrode fixe destinée aux dosages polarographiques

par

Djordje Lazarević et Milenko Šušić

Les auteurs décrivent la mode de préparation d'une électrode fixe amalgamée destinée aux dosages polarographiques le long de laquelle s'écoule du mercu e.

Après avoir effectué des éssais avec les fils de différents métaux, un fil en alliage nikel/cuivre a donné les meilleurs résultats. On peut facilement déposer une couche de mercure

sur cet alliage par électrolyse à partir d'une solution sulfurique de sulfate de mercure. Le long de l'électrode préparée ainsi le mercure s'écoule en formant une couche homogène et permet d'obtenir des polarogrammes satisfaisants (voir fig. No. 6 et 7).

Des recherches ont été effectuées sur l'influence de la longeur (fig. No. 2), du diamêtre (fig No. 3) de l'électrode et de la vitesse d'écoulement du mercure (fig. No. 4) sur la grandeur du courant de diffusion.

Il s'est avéré que la grandeur du courant de diffusion est proportionelle à la concentration du cation qui se réduit (cadmium) dans l'intervalle de concentration $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-8}$ *g/ml.*

Tous les éssais ont été réalisés sans suppression de la goutte de mercure qui se détache périodiquement du bout de l'électrode. Son influence sur la forme du graphique courant de diffusion/tension est négligeable.

Cette électrode peut être employée, de préférence pour la polarographie des traces d'ions. Comme exemple d'applications, on cite les éssais effectués sur cadmium.

Institut des Sciences nucléaires „Boris Kidrič"
Laboratoire physico-chimique
Beograd (Vinča)

Reçu, le 13 VII 1953.

Литература

1) *Heyrovsky J.* — Phylos. Mag. Sci. 45, 308 (1923).
2) *Heyrovsky J.* and *M. Shikata* — Requeil Trav. chim. Pays-Bas 44, 496 (1925).
3) *Lévêque P.* — J. Chim. Phys. 49, 263 (1952).
4) *Зосимович Д. П* — Зав. лабор. 14, 149 (1948).

Библиографија

Радмила Жежељ и д-р *Александар Леко:* **Неорганска хемија.** I део. За VI разред гимназија. — Београд — 1953. 8°. с. 129. (Изд. предузеће за уџбенике *Знање.)*

Уџбеничка литература наших средњих школа приновила се пре кратког времена једним скромним, али не и неоригиналним хемиским списом, чији смо натпис исписали у врху ових редака. На 8 штампаних табака мале осмине аутори — један гимназиски наставник и један професор ТВШ — дали су настави хемије у разреду, који за то одређују садашњи наставни план и програм ових школа, уџбеник, који се методом и начином излагања кардинално и високо разликује од метода и обраде градива у готово свих наших досадашњих средњошколских хемиских па и физичких или и других уџбеника. Неорганска хемија, I део, *Р. Жежељ* и д-р *А. Леко,* не спада у број оних, тзв. „систематских" уџбеника, који се израђују по угледу на извесне универзитетске уџбенике, енциклопедије итд., којима је циљ да више или мање догматички, сумарно или и специјално изложе односна научна факта у што већем обиму, како би се тим уједно добио и што потпунији преглед саме науке. Сасвим супротно томе, у овој ће хемији читалац лако опазити један доследно изведен педагошко-методски поступак у излагању извесног градива ове науке, прилагођен моћи схватања оних, којима је књига намењена, тако да она чини готово толико исто и лепу, популарну читанку, колико и уобичајени уџбеник. Толико су у њој заступљена основна начела педагогиске методике: излагати градиво разумљиво, ићи од познатог непознатом, од простог сложеном, од посебног општем итд. У хемиској настави на овом ступњу школског система није толико важно унети у знање поједина специјална факта о хемиским *телима* ни сувопарно, лексиконски, описивати поједине елементе, њихове физичке особине, извесне реакције итд., колико је важно научити проматрати *појаве* и њих умети тумачити. За ово обоје последње, проматрање и тумачење појава, пресудан је и од битног значаја нарочито експеримент, а он је у хемији и аналитички и синтетички. Уз то познавање појава и долази се до познавања односа или закона, по којима се оне збивају, а што и чини врховни циљ не само ове наставе већ и саме науке. На том гледишту стоји и овај уџбеник. Његова знатна одлика такође је и у том, што се у њему не само ученик уводи у ову науку методски, поступно и идући од познатог непознатом, новом, него што се у њему већ и од првих страна, поред проматрања и експеримента, истичу основни хемиски закони, који се на њима заснивају, а без чијег би познавања настава ове науке у даљем току била не само отежана већ и бесцељна и беспредметна. Улазак у ближу студију хемиских појава отпочиње, истина, и овде електролизом воде — једним експериментом од кога многи писци уџбеника као да беже, јер он, наводи се, није прост појав ни директна анализа, којом се упознају односна приступна тела и закони. Али поред свега тога ипак ова је анализа класичан експеримент и као лако изводљива врло умесно и у овом делу употребљена за намењени јој циљ. У једном нашем ранијем уџбенику за ову науку а за један нижи разред и сами смо на исти начин поступили. С друге стране и независно од набројаних тачака програмом одређеног градива не може

се не поздравити ни ред, који су писци изабрали да то градиво учине што схватљивијим и доследнијим. Сасвим је дакле логично приступити упознавању тако сложених и умногом и хипотетичних појава и излагања, као што су теорија о електролитичкој дисоцијацији, валентно стање елемената, динамизам хемиских реакција итд., — тек после већ увелико упознатих особина неколиких најобичнијих елемената и уобичајених конвенција за претстављање хемиских тела и реакција (симболи, формуле итд.). За оно прво послужили су писцима нарочито три елемента: водоник, кисеоник и хлор, које су они сматрали, ваљда с обзиром на њихово гасовито стање, за врло погодне за извођење нарочито основних хемиских закона, па и других. У томе погледу нама се чини да би баш с обзиром на потребу што простијег и елементарнијег увођења у студију ове науке било још погодније упознавање приступних појава, основних закона итд. заснивати на још коме обичнијем елементу и његовом споју, као напр. сумпору или познатијем металу итд. Прустов, Лавоазијев, па и Далтонов закон, на прилику, могу се исто тако демонстративно извести мерењем и ужаривањем смесе спрашеног сумпора и гвожђа или бакра, увођењем појма о спојној тежини, оксидацијом олова, па и неколиким другим експериментима с обичним, свакоме познатим телима и појавама, а за што су овде употребљени (само описани) хлорводоник и водоников супероксид. У овом реду мисли чини нам се мало некритичан и покушај да се у засебном заглављу и као осврт на хемиско-технолошку страну прикаже „налажење и добијање појединих материја", што је довело да се напр. о добијању хлорводоника, сумпорне киселине итд. говори на два различна, па и диспаратна места. Аутори су то, изгледа, и сами осетили и у Предговору извесно обавештење дали. Уосталом и не гледајући на тај детаљ, стоји факат да су иначе све друге хемиске појаве, које имају значаја за циљ ове науке у нашем образовном систему, обрађиване методски и на местима где се наилазило на елементе или материје, код којих су оне најуочљивије изражене. То нарочито вреди за начин, на који су приказане појаве катализе, колоидних стања, калориметрије, растворљивости, концентрације итд.

Међутим, поред методичности и доследности, којом се овај уџбеник одликује, као и поред већ довољно формулисаних проблема и тачака, које могу служити за методске јединице у настави — а то има особитог значаја за мање искусне наставнике и претстављено је обилним списком питања и вежби уз свако заглавље, — овај уџбеник има још једну особеност, која га чини врло оригиналним делом не само у нашој школској књижевности већ увелико и у стручној и научној књижевности уопште. У њему је ваљда први пут у оваквом уџбенику у нас приказана и кроз сва тумачења хемизма доследно спроведена модерна теорија о структури материје, сводећи притом динамизам хемиских реакција на улогу електрона и „валентно стање елемената", које и чини главну карактеристику сваког елемента. Ма како да је овај последњи израз само описни термин за појам валенце, ипак се не може предвиђати његова оригиналност у примени или спровођењу у тексту једног средњошколског уџбеника, у коме је на сасвим схватљив и елементаран начин примењена и теорија *Ратфорда (Rutherford), Бора, Сомерфелда* и других. Може само бити да би наши аутори, који су желели да ради веће јасноће ствар и графички, схематски, илуструју, ствар још јасније и претставили, да су у својим јонским једначинама задржали знак + (плус, штампајући га крупном, масном цифром), само као знак за сабирање тела, која ступају у реакцију са задатком да даду крајњи резултат, у једначини $Na + Cl = NaCl$ и сличним, а означавање збира јонова претстављали схематичном једначином по типу: $H^{\cdot +}Cl^{-} + Na^{\cdot +}OH = HOH + Na^{\cdot +}Cl^{-}$, односно $H^{\cdot +}Cl^{-} + Na^{\cdot +}OH^{-} = HOH + NaCl$, тј. стављајући у формули јонских спојева само тачку између јонских симбола (уместо +). Уосталом, то је више штампарски недостатак, као што прави забуну, на прилику, и штампарска грешка на стр. 67, где је

стављено qCl' уместо qCl' Две друге веће штампарске грешке аутори су и сами исправили на крају књиге.

Да поменемо још да су језик и стил у овом уџбенику без замерке, као и схематичке илустрације апарата и операција. Излагање је катедарско и живо, неуобичајено иначе у нашим школским књигама. Жалити је само што су, како смо обавештени, несталност и несређеност положаја, који хемији у нашем систему средњих школа одређују данашњи наставни план и програм, ограничили употребу овог лепог уџбеника само на ову школску годину.

Проф. А. Станојевић

Из Српског хемиског друштва

ГОДИШЊИ ИЗВЕШТАЈ

Двадесетпрвог јануара 1954 године одржана је редовна Годишња скупштина Српског хемиског друштва. Скупштина је одржана у амфитеатру Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду с уобичајеним дневним редом.

Скупштина је била заказана за 16 часова а почела је са радом у 17 часова, обзиром на чл. 15 друштвених Правила. На предлог Др. *А. Лека* за претседника скупштине изабран је дипл. хем. *Светолик Дреновац* (једногласно). На предлог претседавајућег за записничара је изабран инж. *Владимир Алмажан* а за овераче записника Д-р *Радивоје Живадиновић* и инж. *Славко Рашајски*

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 26 јануара 1953 године до 21 јануара 1954 год.

У наведеном временском периоду одржано је 10 редовних састанака.

1) 2-II-1953	Др *Сретен Шљивић* и дипл. физ. *Ђорђе Басарић:* Флоуресценција бакра-јодида
2) 2-III-1953	а) Инж. *Ђ. Димитријевић* и инж. *О. Стојановић:* Бекманова изомеризација код аминосупституисаних кетоксима
	б) Инж. *Ђ. Димитријевић* и инж. *Ј. Мићић:* Испитивање бензинске фракције лендавске нафте
	в) Др. инж. *Б. Бастић* и инж. *В. Голубовић:* О кондензационим продуктима 2,3-нафталидиндиамина са пиридин карбонским киселинама
3) 6-IV-1953	а) Дипл. хем. *Иван Драганић:* Нуклеарне нечистоће и методе за њихово одређивање
	б) Инж. *В. Цанић:* Прилог познавању пиридилбензимидазола
4) 4-V-1953	а) Инж. *С. Рашајски* и инж. *Д. Џокић:* Испитивање једног измењивача јона
	б) Др. инж. *П. С. Тутунџић:* Извештај о оснивању Савета хемиских друштава ФНРЈ
5) 1-VI-1953	а) Инж. *А. Косицки:* Промена састава горива у току процеса сагоревања
	б) Др *А. Хоровиц* и инж. *Д. Светел:* Механизам стварања комплекса меркури јона са сулфосалицилном киселином

6) 19-VI-1953

Др *Norman Sheppard*, Кембриц: Неки нови проблеми научног истраживања

7) 20-VI-1953

Др *Norman Sheppard*, Кембриц: Одређивање молекулске структуре инфрацрвеном спектроскопијом

8) 7-IX-1953

а) Инж. *А. Косицки:* Инсталације гасогенератора у фабрикама

б) Др инж. *П. С. Тутунџић:* XIII Међународни конгрес за чисту и примењену хемију и XVII Конференција Међународне уније за чисту и примењену хемију — Штокхолм — Упсала — 1953

9) 5-X-1953

а) Др *А. Хоровиц:* Услови под којима гвожђе не кородира у природи

б) Инж. *С. Кончар-Ђурђевић:* Примена атсорпционе методе на проучавање рада хемиске апаратуре

в) Дипл. фарм. *Б. Рашајски:* II Састанак стручњака за хигијену рада

г) Обавештење о III Саветовању хемичара НР Србије

10) 2-XI-1953

а) Дипл. хем. *М. Миленковић—Беначек:* Динамика слободних амино-киселина у току вегетационе периоде у плоду кајсије

б) Инж. *В. Голубовић* и инж. *А. Анђелковић:* Продукти кондензације неких хинолин-монокарбонских киселина и о-фенилендиамина, односно 1,2-нафталиндиамина

Просечна посета предавања на којима су наши стручњаци излагали своје радове износила је 70 чланова.

Од предавача из иностранства као гост Српског хемиског друштва био је *Dr Norman Sheppard*, директор научног одељења за колоидну хемију из Кембрица.

Ради упознавања чланова са методиком и техником научног и стручног рада Српско хемиско друштво организовало је један низ предавања са следећим дневним редом:

1) 7-XII-1953

Др. инж. *Панта С. Тутунџић:* О научном раду

2) 21-XII-1953

Др *А. Хоровиц:* Скупљање, сређивање и искоришћавање података из литературе

3) 4-I-1954

Дипл. хем. *Слободан Ристић:* Физички и хемиски стандарди у научном истраживању и настави

4) 22-II-1954

Др *Антон Билимовић:* Математичка обрада експерименталних резултата

5) 15-III-1954

Инж. *С. Кончар—Ђурђевић:* Пајлот Плант *(Pilot Plant)*

6) 19-IV-1954

Дипл. правн. *Андра Богдановић:* Заштита ауторства (патенти и проналазаштво)

До данас су одржана прва три предавања, при чему је просечан број присутних био 128, по чему се може видети да је овај низ предавања заинтересовао релативно велики број слушалаца а у првом реду млађих хемичара.

Управа Српског хемиског друштва организовала је ове године III Саветовање хемичара НР Србије.

Програм III Саветовања хемичара НР Србије обухватио је 5 радних дана, од 18 до 22 јануара 1954 г. Прва два дана, у две сале паралелно, била су посвећена темама из свих области хемије. Укупно је изнето 78 научних радова. Трећег дана изнесени су оригинални научни радови везани за целулозу, скроб и шећер. Поред једног уводног реферата овога дана изнето је 18 научних радова, који су третирали наведену проблематику. Четвртог дана пре подне одржали су састанке Наставна секција Српског хемиског друштва; радна група за хемију и технологију силиката и радна група за хемију и технологију угљених хидрата са претставницима заинтересованих индустрија.

На састанку Наставне секције одржали су уводне реферате Dr *Вукић Мићовић* и дипл. хем. *Миленко Милић*. На овом састанку било је преко 200 посетилаца.

На састанку радне групе за хемију и технологију силиката присуствовало је 12 стручњака који се баве овом проблематиком и 6 претставника индустрије. На састанку радне групе за хемију и технологију угљених хидрата било је 6 стручњака и 4 претставника индустрије. На овим састанцима дискутовано је о усмеравању научног и стручног рада појединих истраживача на проблеме који интересују индустрију као и о евентуалној будућој сарадњи. Овом новином — организовањем састанака истраживача и индустрије коју њихова проблематика интересује — Управа Српског хемиског друштва жели, пошто се на саветовањима хемичара НР Србије третирају проблеми одређене привредно важне области и тако спонтано образују радне истраживачке групе, да их доведе непосредно у додир са претсавницима заинтересованих индустрија, што води у крајњој линији сарадњи тако потребној и нашој привреди и нашој науци.

Пети дан овог Саветовања био је посвећен посети Комбинату прехранбене индустрије *„Серво Михаљ“* у Зрењанину. Зрењанин је посетило 320 учесника.

Шестог дана Саветовања одржан је састанак претставника хемиских друштава из целе земље, у Координационом одбору хемиских друштава Југославије.

На Саветовању првог дана било је присутно пре подне 605, а после подне 260 лица; другог дана 323 пре подне, а 212 после подне; трећег дана пре подне 430, а после подне 206; четвртог дана пре подне укупно 230.

Одржавање саветовања су материјално помогли Савет за просвету и културу НР Србије и колектив Графичке индустриске школе НРС.

У протеклој 1953 години отштампано је 11 свезака „Гласника хемиског друштва“ и то:

Књига XVII, свеска 6 са 5 оригиналних радова (4 сарадника

Књига XVIII, свеска 1 са 7 оригиналних радова (11 сарадника).

Књига XVIII, свеска 2 са 7 оригиналних радова (14 сарадника).

Књига XVIII, свеска 3 са 6 оригиналних радова (8 сарадника).

Књига XVIII, свеска 4 са 8 оригиналних радова (9 сарадника).

Књига XVIII, свеска 5 са 6 оригиналних радова (10 сарадника).

Књига XVI I, свеска 6—7 са 13 оригиналних радова (21 сарадник).

Књига XVIII, свеска 8 са 4 оригинална рада (8 сарадника).

Књига XVIII, свеска 9 са 5 оригиналних радова (11 сарадника).

Књига XVIII, свеска 10 садржи списак 103 пријављена рада за III Саветовање хемичара НР Србије од 130 сарадника из 30 разних институција, затим списак чланова Српског хемиског друштва и часописа које је библиотека Српског хемиског друштва примила у току 1953 године. Од тога су 82 рада из неорганске и органске хемије, а 21 рад из хемије и технологије целулозе, скроба и шећера.

У књизи XVIII укупно је објављено 56 оригиналних научних радова од 62 сарадника, од којих се знатан део појављује први пут са својим радовима у научним часописима. У поређењу са 1952 годином број објављених радова у 1953 години повећао се за 22, а број сарадника за 32, што претставља досада највећи достигнути број у једној години.

Због повећаног броја радова Управни одбор је ове године био приморан да повећа број свезака „Гласника хемиског друштва“ са 6 на 10, али је и поред тога остало још неотштампано преко 20 радова примљених у 1953 години, који ће се отштампати у 1954 години.

Ускоро ће се дати у штампу свеска 1, књига XIX, „Гласника“ за 1954 годину. Она ће садржавати 7 оригиналних радова од 9 сарадника.

У току 1953 године изишле су из штампе 4 заостале свеске „Хемиског прегледа“ из 1952 године и свих 6 предвиђених свезака за 1953 годину.

У 6 свезака „Хемиског прегледа“ за 1953 годину објављено је 31 већи чланак и 52 мања: из историје хемије, теорије хемије, наставе хемије, из технике извођења огледа, о проблемима хемиске индустрије, затим реферати о конгресима и скуповима хемичара, новости из науке и технике

и прикази. На „Хемиском прегледу“ у 1953 години сарађивало је 30 сарадника.

Укупно у 1953 години отштампано је 77 штампаних табака „Гласника хемиског друштва“ и „Хемиског прегледа“, што такође у поређењу са ранијим годинама претставља највећи број штампаних табака у једној години.

Прва свеска „Хемиског прегледа“ за 1954 годину биће ускоро дата такође у штампу. Верујемо да ће убудуће наши часописи излазити временски уредно.

Свим члановима уредно је достављан „Гласник“, изузев онима чије су нове адресе нама непознате. Свим новим члановима из 1953 године дат је „Гласник“, укупно 619 комплета. Почетком протекле године било је 34 претплатника на „Гласник“ док се при крају овај број попео на 57. У иностранство шаљемо „Гласник“ ради размене часописа и као репрезентацију у 63 примнрка, у 20 разних држава.

У току 1953 године предузете су мере да се регулише питање претплатника на „Хемиски преглед“ и да се повећа њихов број. Несрећено стање претплатника на овај часопис примљено од „Научне књиге“ можемо сматрати да је у протеклој години уређено и да је већ доста учињено на продаји старих комплета и повећању претплатника. У току другог полугођа 1953 године продато је 62 комплета за 1950 годину, 121 комплет за 1951 годину као и 30 половина комплета за исту годину. За 1952 годину продато је 267 комплета а за 1953 годину 338. У 1954 години имамо 365 претплатника и рачунамо да ће се та цифра током ове године знатно повећати. Од укупног броја претплатника 105 претплатника су установе и предузећа, остало су чланови Српског хемиског друштва или студенти и ђаци разних школа у земљи.

У току 1953 год. Наставна секција Српског хемиског друштва одржала је 3 седнице, осам пленарних састанака и састанака за експериментални курс.

Седнице Управе одржане су почетком јануара, у марту и октобру – почетком нове школске године, на којима је утврђен план рада.

На пленарним састанцима одржали су наставници ова предавања:

25-II-1953	Др инж. *Панта С. Тутунић* — О јонима
25-III-1953	Др *Александар Леко* — О појму валенције
15-IV-1953	Др *Александар Хоровиц* — Целулоза и њено разлагање у живом организму. I део
22-IV-1953	Др *Александар Хоровиц* — Микробиолошко разлагање целулозе (II део)
27-V-1953	Др *Александар Леко* — О основним структурним јединицама
18-XI-1953	Дипл. хем. *Миленко Милић* — Неколико квантитативних огледа који се могу извести у школи
19-XII-1953	Др *Вукић Мићовић* — О слободним радикалима

Поред предавања приказивани су и неки наставни филмови или вођена дискусија о текућим школским питањима: о успеху из хемије у средњој школи, о уџбеницима, о наставном програму итд. На једном посебном састанку дискутовано је о пројекту новог наставног плана за хемију у средњој школи, где се предвиђа смањење броја часова у вишем течају од 7 на 4 часа недељно.

Један од задатака Наставне секције био је и организовање феријалних курсева за наставнике хемије. За овогодишњи курс, који је по програму био добро и разноврсно припремљен. зато што време које је Савет за просвету и културу НРС предвидео није одговарало, није се пријавио довољан број наставника. Наставна секција је организовала за београдске наставнике само експериментални део курса, који је још у току. За овај курс Српско хемиско друштво добило је од Секретаријата за просвету и културу града Београда 20.000 динара. Обављена је и колективна посета наставника Комбинату шећера и врења на Чукарици.

Одбор за популаризацију хемије одржао је три састанка на којима је расправљао питања у вези с остварењем постављеног плана и организовања предложене сарадње на овом пољу рада. На позив Месног синдикалног већа у Београду, Одбор за популаризацију хемије организовао је низ предавања за Раднички универзитет и то:

1) Инж. *Спасоје Ђорђевић:* О атомима
2) Др инж. *Боривоје Бастић:* О молекулима
3) Др инж. *Панта С. Тутунџић:* Како постају хемиска једињења
4) Инж. *Славко Рашајски:* Хемија у индустрији
5) Инж. *Слободан Кончар-Ђурђевић:* Хемија у свакодневном животу

Нека од ових предавања већ су држана, а последње предавање је поновљено и на Радничком универзитету у Земуну. Одбор за популаризацију хемије доставио је Месном синдикалном већу и предлог курса за хемију намењеног стручном уздизању радника. Курс ће одржати дипл. хем. *Миленко Милић.*

Земљорадничка издавачка задруга „Прва бразда“ обратила се Српском хемиском друштву за помоћ, тражећи ауторе који би у књижицама овог предузећа третирали питања хемије блиска нашем сељаку. Један аутор је преко чланова Одбора за популаризацију хемије нађен; његов се рукопис налази у штампи.

Довршено је штампање рукописа Историјата хемије, који су реферисани на I Саветовању хемичара НР Србије, као и Књижевна и научна сарадња Југословена у развитку хемије од проф. *Алексе Станојевића.* Ови рукописи су отштампани у прошлогодишњим бројевима „Хемиског прегледа“.

На народним универзитетима појединачно су одржали предавања популаришући хемији:

1) Др *Вукић Мићовић:* О инсектицидима

2) Дипл. хем. *Миленко Милић:* Справљање хране и витамини (3 пута)

3) Др инж. *Панта С. Тутунџић:* Наука у служби човечанства (Народни универзитет на Авали)

4) Др инж. *Панта С. Тутунџић:* Хемија у служби човечанства (Народни универзитет у Крагујевцу)

Преко Радио Београда одржали су популарна предавања из хемије:

Емисије Радио Универзитета:

1) Др *А. Ф. Дамански:* Биолошка вредност хлеба
2) „ „ : Масти у исхрани
3) „ „ : Биогени елементи
4) *Др инж. П. С. Тутунџић:* Хемија на новим теориским основама
5) „ „ „ „ „ : Савремени проблеми хемије
6) *Др А. Хоровиц:* Како биљка ствара хемиска једињења
7) „ „ : Шта је небо
8) „ „ : Чудесан невидљиви свет под нашим ногама
9) „ „ : Унутрашња структура и спољашни облик материје
10) Др инж. *П. С. Тутунџић:* Хемија у служби човечанства

Емисија Радио школа:

1) *Р. Жежељ:* Разговор о води
2) *А. Матејић — Р. Жежељ:* Занимљивости из хемије
3) *А. Матејић:* О ватри
4) Др. инж. *П. С. Тутунџић:* Хемија око нас

Одбор за терминологију Српског хемиског друштва показао је у току протекле године слабу активност у погледу састанака самога Одбора, јер стварно није одржан ни један састанак свих чланова. Ипак се рад Одбора донекле изводио и изван његовог званичног оквира. Слично стању у претходној години питање рада на терминологији хемиској и физичкој није остало сасвим необраћивано, како се види из неколико публикација чланова Одбора, нарочито Dr. *В М. Мићовића,* који је у часопису *„Наш језик“*, IV, 33, 238 (1953) и V, 45 (1953) објавио и овога пута неколико терминолошких расправа. Саопштење дипл. хем. *Слободана Ристића* на Загребачком конгресу хемичара „Неколико примедаба по питању наше хемиске терминологије“, које је било и написано да потстакне дискусију и рад на питањима наше терминологије, отштампано је у часопису *„Хемиски преглед“*, св. 6, 1953, да би се учинило лакше приступачно свима онима који би могли корисно да учествују у дискусији тог проблема.

Током протекле године Одбор за припрему материјала за хемиски музеј упутио је свима члановима Српског хемиског друштва позив на сарадњу са потребним објашњењима и упутствима. Одбор је примио досада 5 сугестија и неколико усмених и писмених обећања, која се односе на будућу сарадњу по овом питању.

У току 1953 године примано је на рачун размене 9 часописа из наше земље од којих су четири нова размена; из иностранства примана су 34 часописа, од којих 5 нових и то: један из Шведске, један из САД, два из Немачке и један из Пољске. Број часописа по појединим земљама је следећи:

САД	4	ком.
Француска	4	„
Аргентина	2	„
Немачка	2	„
Бугарска	1	„
Пољска	2	„
Чехословачка	1	„
Италија	2	„
Индија	1	„
Аустрија	1	„
Данска	2	„
Јапан	5	„
Енглеска	2	„
Индонезија	2	„
Швајцарска	2	„
Шведска	1	„
Укупно	34	ком.

За размену писано је и у Канаду и то за 3 часописа, али до сада није добијен одговор.

Библиотека је примила на поклон 54 сепарата од проф. др *Владимира Његована* из Загреба, Споменицу Технолошког факултета 2 примерка, Годишњак Балнеолошког института НР Хрватске и од Библиографског института ФНРЈ, Journal of American Chemical Society, целе књиге 63 и 64. Из области хемиске литературе на нашем језику библиотека је набавила 8 књига. Дата су на коричење 22 годишта примљених часописа.

Картотека часописа који се налазе у Београду и другим главним градовима ФНРЈ је завршена. Библиотечки подаци коју су сакупљени по нашим библиотекама биће штампани на специјалном додатку у виду картона приложеном уз „*Хемиски преглед*“ почев од првог броја за 1954 годину. На тај начин биће омогућено широком кругу наших хемичара да дођу до обавештења о часописима који су расути по врло великом броју библиотека у Београду и целој земљи. Ова картотека налазиће се и у библиотеци Српског хемиског друштва, тако да ће бити приступачна и хемичарима и стручњацима који нису претплаћени на „*Хемиски преглед*“. Управа Српског хемиског друштва жели и овом приликом да се захвали др *А. Хоровицу*, који је несебично радећи, уз помоћ хонорисаних лица, завршио овај обиман посао.

Скраћен годишњи извештај *Подружнице Српског хемиског друштва у Новом Саду* гласи: Као и у протеклим годинама рада Подружнице Управни одбор имао је пред собом задатак да повеже хемичаре у Новом Саду у заједнички рад на подизању њихове стручности, упознавања са пробле-

матиком стручног рада и новим достигнућима хемиске науке у целом свету. Као посебан задатак Управни одбор Подружнице је узео на себе да организује курс за стручно усавршавање наставника хемије у гимназијама и осмолеткама. Од стручних предавања у Подружници током 1953 године одржана су на састанцима следећа предавања:

1) Инж. *Аранка Гиадрошић:* Од рудаче до електричних спроводника.
2) Др *Александар Дамански,* као гост: Витамин Ц у биљном свету.
3) Инж. *Тамара Марић:* Динамика витамина Ц у кромпиру.
4) Др *Ладислав Славић:* Индустрија шећера (у два дела).
5) Др *Вукић Мићовић,* као гост: Синтеза у органској хемији.
6) Инж. *Миодраг Јанчић,* као гост: Синтеза и примена силикона.
7) Инж. *Ђорђе Мандрино:* Конституција и боја.
8) Инж. *Ђорђе Грујић:* О микро-морфолошким одређивањима пшенице и брашна.
9) Инж. *Vanhofen,* стручни сарадник F. A. O.: Хемија и њена примена у педологији у Холандији.

Управа Подружнице је организовала колективну посету фабрици шећера и скробари у Зрењанину, током курса који је одржаван за наставнике хемије. После разгледања фабрика одржан је заједнички састанак који је организовала Подружница Друштва у Зрењанину. Том приликом су се састали наставници хемије из целе Војводине, чланови Подружнице Српског хемиског друштва у Зрењанину и Новом Саду. Може се сматрати да је ово био први састанак свих хемичара Војводине; Он је много допринео узајамном упознавању и приближавању наших хемичара.

Од 28 јуна до 6 јула 1953 године Подружница Српског хемиског друштва у Новом Саду, на иницијативу Удружења професора и наставника средњих школа и уз подршку и материјалну помоћ Савета за просвету и културу АПВ-е, организовало је један курс за усавршавање професора и наставника хемије. Програм курса је био подељен на три дела: теориска предавања из хемије, технологије и наставе са освртом на најновија истраживања; повезивање теорије с праксом у појединим предузећима и повезивање првог и другог дела рада са наставом на практичним лабораториским вежбама. Анкета која је после курса спроведена показала је да је курс успео.

Подружница је повећала број својих чланова на 48.

Рад Подружнице Српског хемиског друштва у Новом Саду био је потпомогнут од стране Савета за просвету и културу АП Војводине дотацијом у износу од 100.000 динара.

Скраћен извештај *Управног одбора Подружнице Српског хемиског друштва у Нишу* гласи:

У временском периоду од 10 јануара 1953 године до 6 јануара 1954 године у Подружници Српског хемиског друштва у Нишу одржано је 8 редовних и 2 ванредна састанка са наредним темама:

1) Дипл. хем. *Бранко Раденковић:* Галванизација.
2) *Душан Радовановић,* настав.: Извештај са Годишње скупштине Српског хемиског друштва у Београду.
2) *Миленко Перовић,* настав.: Обрада хемиских закона у осмогодишњим школама.
Миленко Перовић, настав.: Анализа наставног кадра у осмогодишњим школама у Нишу.
3) *Димитрије Симић,* настав.: Бојнохемиске материје.
4) *Предраг Тодоровић,* настав.: Дијалектички метод у тумачењу природних појава у настави хемије и физике.
5) Дипл. хем. *Славка Бошњаковић:* Периодни систем елемената и његово физичко тумачење.
6) Дипл. хем. *Славка Бошњаковић:* Распоред наставног кадра по осмогодишњим школама и у Вишој мешовитој гимназији у Нишу.
7) *Емилија Драгић,* настав.: Металургија гвожђа — обрада методске јединице.
8) Дипл. хем. *Станимир Арсенијевић:* Синтетички каучук.
9) Инж. *Слободан Кончар-Ђурђевић,* као гост: Примена атсорпционе методе за испитивање рада хемиских апаратура.
10) *Бранко Раденковић,* дипл. хем.: Обрада методске јединице: хемиски знаци, формуле и једначине.

Просечна посета на састанцима била је 12 присутних што значи да је 46% од чланова присуствовало просечно састанцима.

У 1953 години учлањено је 8 нових лица те према томе Подружница има 26 чланова.

Подружница је непрекидно била у вези са Саветом за просвету и културу који јој се обраћао за сарадњу у решавању школских питања. Савет за просвету и културу одао је признање овој Подружници на њеном раду и на помоћи коју му је указала. У циљу популаризације хемије Подружница је организовала предавање „О каучуку“ на Народном универзитету и повећала број претплатника на „Хемиски преглед“, тако да је данас претплаћено 14 редовних чланова на овај часопис.

Скраћен извештај рада у 1953 години *Подружнице Српског хемиског друштва у Крагујевцу* гласи:

Састанци Подружнице су одржавани месечно једанпута тако да је укупно одржано 11 састанака на којима су кроз дискусију и разговор расветљена многа стручна питања, која су интересовала чланове. Сем тога су одржана и два предавања:

1) Др инж. *Панта С. Тутунџић:* Проблеми савремене хемије.
2) *Михаило Малетић,* настав.: Нафта.

У току ове године учланило се у Подружницу Српског хемиског друштва у Крагујевцу још 9 чланова, тако да данас ова Подружница има укупно 16 чланова. Захваљујући помоћи Савета за просвету и културу НО града Крагујевца омогућено је хемичарима Подружнице да присуствују III Саветовању хемичара НРС као и евентуално учествовање на курсу за наставнике који треба да се одржи током летњег распуста у Београду.

Скраћен извештај о раду *Подружнице Српског хемиског друштва у Зрењанину* у 1953 години гласи:

У 1953 години одржано је 11 пленарних састанака на којима су саопштена ова предавања и реферати:

1) Инж. *С. Кончар-Ђурђевић:* Achema X.
2) Дипл. хем. *Ласло Месарош:* О стручном раду на Конгресу хемичара у Загребу.
3) Инж. *Сигмонд Волф:* О научној, технолошкој и привредној важности Скробног индустриског комбината.
4) Др *Вукић Мићовић:* Синтеза у органској хемији.
5) Инж. *Ђорђе Мандрино:* О хемизму боја.
6) Инж. *Вељко Микашиновић:* О технолошкој основи Скробног комбината.
7) Инж. *Ђорђе Мандрино:* О угљеним хидратима.
8) Др *Војислав Борјановић:* Најновији елементи периодног система у вези са вештачком трансмутацијом елемената.
9) Дипл. хем. *Јанош Јозо:* О стању хемиске наставе у нашим средњим школама.
10) Инж. *Вељко Микашиновић:* Екстракција течно-течно и равнотежа у систему са три компоненте.
11) Инж. *Слободан Кончар-Ђурђевић:* Примена атсорпционе методе на проучавање рада хемиске апаратуре.

Чланови Подружнице организовали су посету Скробари са два предавања хемичарима из целе Војводине, који су били у посети Зрењанину. 35 чланова Подружнице учинило је колективну посету Институту за нуклеарне науке у Винчи.

Да би могла да изведе планом предвиђене задатке и да би средила питање претплатника, које је за „Хемиски преглед" од „Научне књиге" примила, Управа Српског хемиског друштва је ангажовала једно хонорарно лице, које је преузело на себе бригу око претплата и експедиције свих наших публикација. Успех који је на овом пољу постигнут, као и делом повећање броја ново уписаних и ревносна уплата чланарине потврђује правилност ове одлуке Српског хемиског друштва.

У чланство Српског хемиског друштва уписано је укупно 665 чланова. Од овог броја Друштво у Београду има 519 чланова, Подружница у Новом Саду 48 чланова, Подружница у Нишу 26, Подружница у Крагујевцу 16, Подружница у Зрењанину 46 чланова. У току 1953 године у Српско хемиско друштво уписало се 175 чланова, од којих је 128 уписано у Београду.

Током 1953 године Српско хемиско друштво изгубило је два члана: инж. *Косту Тодоровића*, професора Технолошког факултета у пензији и бившег претседника Српског хемиског друштва и инж. *Миодрага Кановића*.

У току протекле године Српско хемиско друштво било је заступљено преко својих делегата у Координационом одбору хемиских друштава у ФНРЈ. На седници Координационог одбора од 13 и 14 априла 1953 год. у Београду, донета

је одлука о оснивању Савета хемиских друштава ФНРЈ, чији је статут поднет надлежнима на одобрење. Због једног формалног питања овај Статут није одобрен о чему ће бити решавано на VII заседању Координационог одбора хемиских друштава у ФНРЈ, које је заказано за 23 јануар 1953 год. у Београду.

Током године Српско хемиско друштво је одржавало везу са Друштвом хемичара и технолога НР Србије и на тај начин, што је своје чланство обавештавало и позивало на интересантније и значајније приредбе овог Друштва.

Током 1935 године Управни и Надзорни одбор одржали су 8 заједничких седница поред већег броја ужих састанака.

За извршење свега изнетог у овом извештају Управа Српског хемиског друштва дугује захвалност свом чланству а нарочито Савету за просвету и културу НР Србије на помоћи, подршци и разумевању за нашу делатност.

Извештај о стању благајне Српског хемиског друштва прочитала је инж. *Зора Марковић*.

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

По саслушању свих извештаја Скупштина их је примила без примедаба и дала разрешницу старој Управи.

У име старе Управе инж. *С. Кончар-Ђурђевић* прочитао је на Годишњој скупштини предлог Плана рада Друштва за 1954. Предлог Плана рада Друштва за 1954 год. гласи:

1) Организациони сектор

а) Повисити број чланова Друштва;

б) Испитати могућност за оснивање бар једне нове подружнице и основати је;

в) Наставити са прикупљањем хемиске литературе на нашем језику, а нарочито оне која претставља историски материјал, као и сепарате југословенских научника-хемичара;

г) Радити на повећању размене публикација са иностранством;

д) Организовати IV Саветовање хемичара НР Србије као и прославу стогодишњице прве наставе хемије у Србији;

ђ) Обратити пажњу на повећање броја претплатника на *„Гласник хемиског друштва“* и *„Хемиски преглед“*.

2) Научно-стручни сектор

а) У циљу научног и стручног обавештавања својих чланова и давања могућности за изношење оригиналних радова и за дискусију, организовати једанпут месечно стручне састанке на којима ће се приказивати оригинални радови. Настојати да при томе дискусија буде што шира;

б) Довршити Циклус предавања из Методике и технике научног и стручног рада, и отпочети са новим циклусом;

в) Издати 10 свезака *„Гласника хемиског друштва"*;

г) Издати 6 бројева *„Хемиског прегледа"*;

д) Издати Јубиларан број *„Гласника"* у вези са стогодишњицом хемиске наставе у Србији;

ђ) Отштампати регистар радова из првих 10 књига „Гласника хемиског друштва";

е) Отпочети са издавањем монографија домаћих аутора;

ж) Наставити са израдом рукописа Хемиског енциклопедиског речника и

з) Наставити сарадњу са сродним стручним друштвима и са привредом.

3) Наставни сектор

а) Ради упознавања наставника београдских средњих школа са најновијим резултатима хемије, наставити са предавањима и састанцима у оквиру Наставне секције;

б) Обрађивати и даље питања наставе у *„Хемиском прегледу"*;

в) Организовати један курс за наставнике хемије.

4) Сектор популаризације хемије

а) Одржавати научно-популарна предавања пред скуповима и преко емисија Радио Београда.

б) Продужити са предавањима и курсевима на радничким универзитетима у циљу културног уздизања радника;

в) Отпочети са објављивањем предавања добитника Нобелове награде одржаних при добијању истих.

На седници од 19 II 1954 године конституисали су се одбори овако:

Управни одбор

Претседник: *Александар М. Леко*

Потпретседници: *Вукић Мићовић* и *Панта С. Тутунџић*

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

Благајници: *Зора Марковић* и *Владимир Алмажан*

Књижничар: *Спасоје Ђорђевић*

Чланови: *Милош Младеновић, Александар Дамански, Ненад Радошевић, Александар Хоровиц, Чедомир Јеник, Глигорије Мундрић, Јован Илић, Ђорђе Стефановић, Ђорђе Димитријевић, Миленко Милић, Слободан Ристић, Синиша Станковић, Боривоје Бастић, Персида Илић, Радмила Жежељ, Даница Безуховић, Никола Милутиновић, Божидар Рашајски, Миленко Ћелап, Драгомир Виторовић, Ђорђе Лазаревић, Кајица Јузбашић, Момир Јовановић.*

Надзорни одбор

Претседник: *Светолик Дреновац*

Потпретседник: *Миљуб Тодоровић*

Чланови: *Јован Ћирић, Ксенија Малетић* и *Озра Татић*

Управа Подружнице у Нишу, за 1954 годину

Претседник: *Станимир Арсенијевић*
Секретар: *Славка Бошњаковић*
Благајник: *Миленко Перовић*

Надворни одбор

Драгослав Павловић, Радмила Радовановић

Управа Подружнице у Зрењанину, за 1954 год.

Претседник: *Војислав Борјановић*
I секретар: *Јанош Јозо*
II секретар: *Вера Михајловић*
Благајник: *Вера Божић*
Библиотекар: *Виктор Курков*
Чланови управе: *Вељко Микашиновић, Бела Швиртлих* и *Миливоје Мољац*

Надворни одбор

Ласло Месарош, Роберт Херке, Софија Ђук

Управа Подружнице у Крагујевцу, за 1954 год.

Претседник: *Василије Антонов*
Секретар: *Радмила Марковић*
Благајник: *Јелица Оташевић*
Чланови: *Владимир Вељовић* и *Михајло Малетић.*

Нови чланови Српског хемиског друштва

На седници од 19 II 1954 примљени су за чланове:

1. Бакочевић Вељко, Ђ., дипл. хем., Титоград, Бокешка 12
2. Бах-Драгутиновић Гвидо, апсолв. физ.—хем., Београд, Добрачина 41
3. Бећаревић Александар, Д., инж., Београд, Пошт. фах 522
4. Благојевић Лепосава, М., дипл. хем., Пожаревац, Браничевска 24
5. Богуславски Анатолије, Т., дипл. хем., Скопље, Централни хиг. завод
6. Брајковић Топлица, Ж., дипл. физ.-хем., Самобор, Окичка 14
7. Вавра-Радојчин Анкица, инж., Врбас, Институт за унапређ. инд. шећера
8. Васиљевић Јелена, В., дипл. хем., Београд, Филипа Кљајића 28
9. Војновић Јелка, В., дипл. хем., Београд, Пошт. фах 522
10. Вукадиновић Милутин, Н., инж., Београд, Шуматовачка 51
11. Вукановић Владимир, М., дипл. физ.-хем., Београд, Пошт. фах 522
12. Вукчевић Загорка, Р., дипл. фарм., Београд, Винодолска 8

13. Георгијевски Михајло, С., дипл. фарм., Скопље, 11 Мај бр. 1
14. Глигоријевић Вера, инж., Жарково, Лазе Лазаревића 8
15. Гоклер Бела, Ф., инж., Суботица, Западни Виногради 302
16. Даниловић Александар, Р., настав., Смедерево, Карађорђева 2/II
17. Делари Радмила, инж., Ранковићево, Колонија Сењак
18. Дивљан Бранко, П., дипл. хем., Београд, 7 Јула бр. 8/II
19. Димитријевић Радмила, Р., инж., Београд, Палмотићева 8
20. Димнић Милоје, Ф., настав., Чајетина, Осмогод. школа
21. Драгић Радојка, П., дипл. физ.-хем., Сарајево, Кершованија 7
22. Дурман Вељко, Ј., настав., Сента, V Офанзива бр. 2
23. Ђукановић Божидар, Љ., студ. технолог., Београд, Пошт. фах. 522
24. Ђуричек Јелисавета, Ј., дипл. хем., Београд, Његошева 40
25. Ђуричић Милица, В., дипл. хем., Београд, Кнеза Милоша 9
26. Живадиновић Бранислав, С., инж., Београд, Ивана Милутиновића 53
27. Жишић Миодраг, Д., инж., Београд, Кнез Михајлова 1/V — „Југолек“
28. Жупански Добри, Н., апсолв. хем., Београд, Јанка Лисјака 42
29. Исаковић Душан, Ј., инж., Београд, Хаџи Мелентијева 17
30. Јакшић Дојчин, Ж., дипл. хем., Сарајево, Томе Масарика 7
31. Јанаћковић Јанаћко, Т., инж., Београд, Цвијићев пав. X, II улаз, II спрат
32. Јањушевић Драга, Т., Дипл. хем., Горњи Милановац, Маршала Тита 20
33. Јевтић Драгољуб, М., студ. хем., Београд, Раваничка 32
34. Јевтовић Анка, Д., дипл. хем., Београд, Булевар Револуције 52
35. Јеремић Милица, Т., дипл. хем., Београд, Словенска 5
36. Јовановић Божидар, М., инж., Београд, Космајска 45
37. Јовановић Јован, Ж., инж., Београд, Теразије 6
38. Јовановић Милош, Н., дипл., фарм., Земун, Цара Душана 77
39. Калкашлијев Јордан, К., дипл. хем., Скопље, Илинденска 57/I
40. Капетановић Боривоје, В., дипл. фарм., Београд, Светог Николе 6
41. Касаш Јожеф, Ј., техн хем., Панчево, Цара Душана 79
42. Кнежевић Милан, Р., инж. агр., Пријепоље, Гимназија
43. Космаенко Константин, И., инж., Сарајево, Долац Малта 12/III
44. Критић Димитрије, инж., Београд, Цара Уроша 26
45. Крсмановић Богданка, А., дипл. хем., Београд, Захумска 12
46. Лапатанов Петар, Ф., студ. хем., Београд, Адмирала Гепрата 4
47. Љуштина Милош, Ј., студ. технолог., Београд, Филипа Филиповића 75
48. Маљоку Ахмет, Ш., настав., Косовска Митровица, Жабарска 75
49. Манојловић Милица, М., студ. хем., Београд, Цара Лазара 10
50. Маринковић Добривоје, В., студ. хемије, Београд, Јагићева 14
51. Маринковић Момир, Д., студ. физ.-хем., Београд, Немањина 36
52. Маричић Александар, И., инж., Звечан, Братства и Јединства 8
53. Маричић Душица, А., инж., Звечан, Братства и Јединства 8
54. Маслеша Немања, А., инж., Београд, Ђорђа Вашингтона 3/III
55. Матић Радомир, Ј., инж., Скопље, Ивана Рибара Лоле 45а/IV
56. Миличић Миодраг, М., студ. технолог., Ковин, Трг Ослобођења 1
57. Милошевић Александар, В., дипл. хем., Горажде, „Азот“
58. Митровић Милан, В., инж., Београд, Веселина Маслеше 11
59. Мицић Петар, Ј., инж., Шабац, Колонија „Зорка“ 5/I
60. Мишчевић Душан, Н., инж., Врбас, Фабрика уља
61. Нешић Милена, П., дипл. хем., Београд, Доситејева 1/I
62. Никитовић Загорка, М., дипл. хем., Титово Ужице, Вите Пантовића 41
63. Николић Ђорђе, Т., инж., Жарково, Колонија Војне поште IV/4
64. Николић Никола, инж., Каштел Сућурац, Покусно постројење „Зајача“
65. Нинков Србинка, Ј., дипл. хем., Суботица, Антуновића 23/II
66. Новиков Леонид, Б., инж., Београд, Кнеза Милоша 43
67. Павков Душан, В., инж., Београд, Југовићева 7

68. Павловић Милош, П., инж., Београд, Цвијићева 112
69. Пал Јожеф, Ј., студ. технолог., Београд, Косовска 32/I
70. Пејчић Радисав, С., инж. агр., Алексинац, Гимназија
71. Петровић Милан, П., настав., Светозарево, Вука Караџића 6
72. Петровски Петар, Т., дипл. хем., Београд, Пожаревачка 39
73. Пилетић Мирослав, В., инж., Београд, Тимочка 9
74. Поповић Даринка, Д., инж., Београд „29 Новембра“ 39/I
75. Прекајски Петар, дипл. хем., Београд, Станка Враза 37
76. Прокић Мирјана, М., студ. хем., Београд, Војводе Миленка 50
77. Прокић Радомир, М., настав., Велика Плана, Гимназија
78. Радак Бранислав, В., апсолв. физ.-хем., Београд, Ломина 61
79. Радосављевић Бранислав, В., дипл. хем., Београд, Нушићева 7
80. Ракинић Вида, И., настав., Смедерево, „17 Октобра“ 39
81. Раковић Вера, М., дипл. хем., Београд, Кнеза Данила 20
82. Ратковић Душица, М., инж., Београд, Обилићев Венац 24
83. Рибар Тибор, Ј., дипл. физ.-хем., Сента, Лењинова 16
84. Ристић Вера, Д., инж., Београд, Овчарска 10
85. Ристовић Љубиша, Д., апсолв. хем., Београд, Јове Илића 32
86. Роквић Бранислава, К., дипл. хем., Београд, Цетињска 32
87. Рунац Ратимир, М., дипл. физ. хем., Земун, Авг. Цесарца 7
88. Симић Станица, С., настав., Зајечар, Његошева 11
89. Сладић Ђурђина, С., дипл. хем., Београд, пошт. фах 522
90. Стаменковић Радмила, П., инж., Београд, Станоја Главаша 38
91. Станојевић Вера, М., инж., Београд, Моравска 6
92. Степановић-Јовић Јелица, Г., Београд, Браће Недића 13
93. Стојановић Драгомир, С., инж., Раковица, Вишевачка 3
94. Стојковић Синиша, Ј., дипл. хем., Београд, Моравска 2
95. Стојковска Ангелина, Д., инж. агр., Скопље, 8 Ударна бригада бр. 20
96. Сухај Катарина, Ј., техн. хем., Дервента, лабораторија „Укрина“
97. Тасовац Тома, М., дипл. хем., Београд, Господара Јована 31
98. Теофиловски Чедомир, М., инж., Београд, „7 Јули“ 36
99. Тодоровић Емилија, дипл. физ.-хем., Београд, Добрачина 21/II
100. Убовић Љиљана, А., инж., Земун, „Галеника“
101. Филиповска Нада, Ј., инж., Скопље, „11 Марта“ 21
102. Цветковић Миодраг, Д., дипл. хем., Београд, Чубрина 4
103. Цекић Милорад, инж., Београд, Дубљанска 94
104. Џонова Марија, П., дипл. хем., Скопље, Ђуре Ђаковића 11
105. Шаула Србислав, А., инж. Београд, Краља Милутина 54
106. Шуговић Милева, дипл. хем., Београд, Мил. Танкосића 12

ПОДРУЖНИЦА У НИШУ

Нови чланови, примљени у времену од 6 I до 7 IV 1954 године

1. Божон Блажија, хем. техн., Ниш, Рентгенова 13/IV
2. Миленковић Драгомир, настав., Малошиште, срез нишки
3. Милојевић Загорка, инж., Ниш, Фабрика гума „Вулкан“
4. Митић Велимир, настав., Ниш, Ратка Павловића 14

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 1

Књига 19 1954 Свеска 2

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 78
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
78, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 2

Индекс преламања смеша сирћетне, ди- и трихлорсирћетне киселине са разним органским супстанцама

од

Н. А. Пушина и Ђ. Бугарског

Да би се расветлило питање у којој мери може проучавање индекса преламања да помогне разјашњењу хемиске природе бинарних смеша, одређен је индекс преламања смеша сирћетне, дихлор сирћетне и трихлорсирћетне киселине са бензолом, диетилетром, анизолом, вератролом, ментолом, пипероналом и ацетоном.

За трихлорсирћетну киселину термиском анализом је несумњиво утврђено да са вератролом и пипероналом у кристалној фази гради одређена молекулска једињења. Једињење трихлорсирћетне киселине са вератролом одговара формули $CCl_3COOH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2$ [1]) (тип 1 : 1). Са пипероналом киселина гради два једињења: једно еквимолекулског састава, $CCl_3COOH \cdot CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3CHO$ (тип 2 : 1), а друго састављено из два молекула трихлорсирћетне киселине и једног молекула пиперонала, $(CCl_3COOH)_2 \cdot CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3CHO$ [2]) (тип 2 : 1).

Смеше трихлорсирћетне киселине са диетилетром и ацетоном нису испитане термичком анализом. Међутим, можемо сматрати као врло вероватно да се на ниским температурама из смеша трихлорсирћетне киселине са диетилетром и ацетоном такође излучују адициона молекулска кристална једињења одређеног састава. Такав закључак можемо створити на основу следећих чињеница: 1) при мешању трихлорсирћетне киселине како са диетилетром тако и са ацетоном ослобађа се знатна количина топлоте и 2) термиском анализом је доказано да трихлорсирћетна

киселина даје једињења са другим етрима и кетонима, као напр. са вератролом[1]), камфором[3]), диметилпироном[4]), ацетофеноном[2]), дибензилиденацетоном[2]) и др.

Пошто су диетилетар и ацетон најтипичнији претставници етара одн. кетона, то је врло вероватно да и они дају слична једињења са трихлорсирћетном киселином.

За сирћетну и дихлорсирћетну киселину у расположивој литератури нису нађени подаци о стварању адиционих молекулских једињења са горе поменутим органским супстанцама.

Одређивање индекса преламања испитиваних течних смеша извршено је помоћу Abbé-овог рефрактометра. Супстанце, које су служиле за овај рад, биле су најчистије које су се могле набавити у трговини. Осим тога, пре употребе, супстанце су пречишћаване дестиловањем или прекристалисавањем све дотле, док нису показивале константан индекс преламања на једној одређеној температури. Температура на којој су вршена мерења индекса преламања била је или 20° или 60° у зависности од тачке топљења компонената смеша или једињења, која оне граде. На 60° испитане су смеше трихлорсирћетне киселине са ментолом и пипероналом, док су остале смеше испитане на 20°. На 20° један део смеша са трихлорсирћетном киселином налазио се у прехлађеном стању. Приликом мерења индекса преламања температура је била константна са тачношћу од 0,1°.

Резултати испитивања наведени су у таблицама 1—10 и графички приказани на сликама 1—3.

У таблицама је састав смеша дат у тежинским и молекулским процентима, Δn_D^t означава разлику између величине индекса преламања одређене експериментално и величине индекса преламања израчунате на основу правила смеша.

Таблица 1

Сирћетна киселина + ацетон

Acetic acid + acetone

Теж. % ацетона aceton	мол. %	n_D^{20}	$\Delta n_D^{20} \times 10^4$
0	0	1,3738	—
5	5,2	1,3743	12
10	10,3	1,3743	20
25	25,7	1,3734	33
40	40,8	1,3718	38
45	45,9	1,3710	39
50	50,2	1,3704	40
55	55,9	1,3696	39
60	60,8	1,3688	38
75	75,6	1,3660	32
100	100	1,3591	—

Таблица 2

Дихлорсирћетна киселина+бензол

Dichloracetic acid + benzene

Теж. % бензола benzene	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4657
10	15,2	1,4696
20	29,2	1,4735
30	41,5	1,4773
40,2	52,6	1,4812
50	62,6	1,4845
60	71,3	1,4877
70	80	1,4911
80	86,8	1,4976
90	93,3	1,4976
100	100	1,5010

Таблица 3

Дихлорсирћетна киселина + ментол

Dichlor acetic acid + menthol

Теж. % ментола menthol	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4657
15	12,7	1,4653
26,4	22,8	1,4650
37	32	1,4647
49,5	44,6	1,4643
69,7	65,4	1,4633
85	82	1,4623
100	100	1,4608

Таблица 4

Дихлорсирћетна киселина + анисол

Dichlor acetic acid + anisol

Теж. % анизола anizol	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4657
10	11,9	1,4720
30	33,7	1,4861
40,8	43,3	1,4912
50	54,4	1,4961
75	78,2	1,5074
80	82,7	1,5093
90,2	91,3	1,5130
95	95,8	1,5152
100	100	1,5170

Таблица 5

Трихлорсирћетна киселина + бензол

Trichlor acetic acid + benzene

Теж. % бензола benzene	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4775
40	58,2	1,4904
50	67,7	1,4935
60	75,4	1,4951
70,1	83,1	1,4963
80	89,3	1,4980
90	95,0	1,4996
100	100	1,5010

Таблица 6

Трихлорсирћетна киселина + ментол

Trichlor acetic acid + menthol

Теж. % ментола menthol	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4608
10,1	10,5	1,4581
21,3	22,0	1,4568
30,8	31,8	1,4553
40	41,1	1,4541
50	51,3	1,4526
60	61,1	1,4511
70	70,7	1,4497
80	80,7	1,4480
88,5	89,0	1,4469
100	100	1,4453

Таблица 7

Трихлорсирћетна киселина + анисол

Trichlor acetic acid + anisol

Теж. % анизола anisol	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4775
20	27,4	1,4892
30	39,3	1,4955
41,4	52,2	1,4998
50,3	60,5	1,5032
60	68,9	1,5061
70	77,1	1,5091
80	87,0	1,5118
90	93,3	1,5140
100	100	1,5170

Таблица 8

Трихлорсирћетна киселина + вератрол

Trichlor acetic acid + veratrol

Теж. % вератрол veratrol	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4775
30	33,6	1,4979
40	44,1	1,5040
51,5	55,7	1,5100
60	64	1,5140
70	73	1,5193
90,1	91,7	1,5297
100	100	1,5337

Таблица 9

Трихлорсирћетна киселина + пиперонал

Trichlor acetic acid + piperonal

Теж. % пиперонала piperonal	мол. %	n_D^{60}	$\Delta n_D^{60} \times 10^4$
0	0	1,4775	0
13,8	14,8	1,4881	112
20	21,4	1,4989	150
30	31,8	1,5152	198
40	42,1	1,5286	215
45	48,3	1,5348	220
50	52,1	1,5400	215
55	58,2	1,5452	210
60	62,0	1,5498	195
70	71,8	1,5580	162
80	81,3	1,5650	115
89,1	89,9	1,5703	67
100	100	1,5767	0

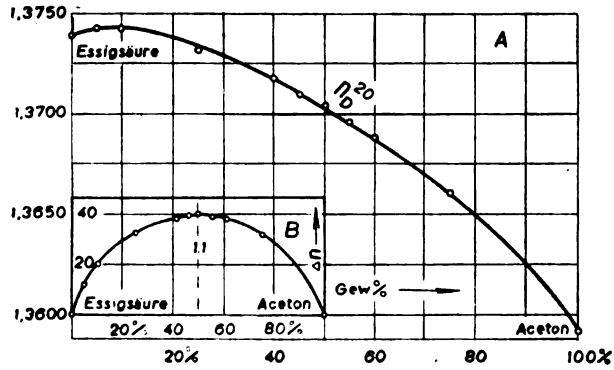
Таблица 10

Трихлорсирћетна киселина + диетилетар

Trichlor acetic acid + diaethyl ether

Теж. % диетилетра diaethyl ether	мол. %	n_D^{20}
0	0	1,4775
21,2	37,5	1,4436
30	48,6	1,4305
40	59,5	1,4174
50	68,8	1,4027
60	76,8	1,3914
70	83,7	1,3797
80,1	89,9	1,3700
90	95,3	1,3611
100	100	1,3529

Посматрајући дијаграме индекса преламања $n-c$, видимо да је дијаграм одн. крива смеша трихлорсирћетне киселине са диетилетром (сл. 2) конвексна к оси концентрације. То значи да је индекс преламања ових смеша мањи, него што се могло очекивати према правилу смеша. Обично конвексна крива к оси концентрације указује на дисоцијацију компо-

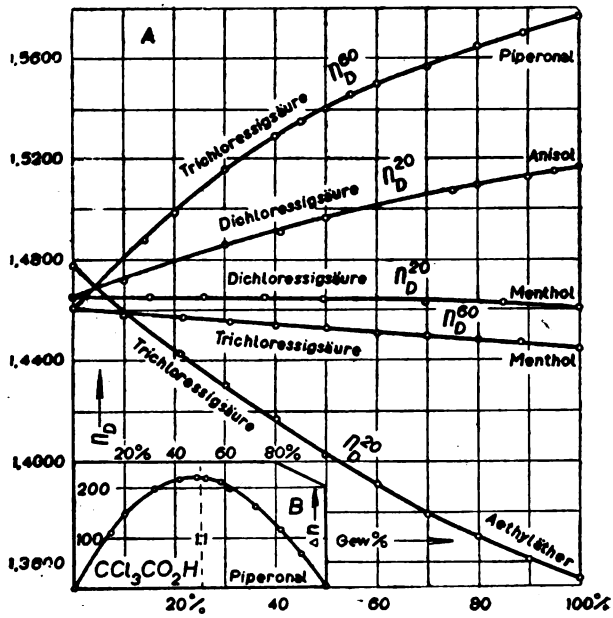


Сл. 1

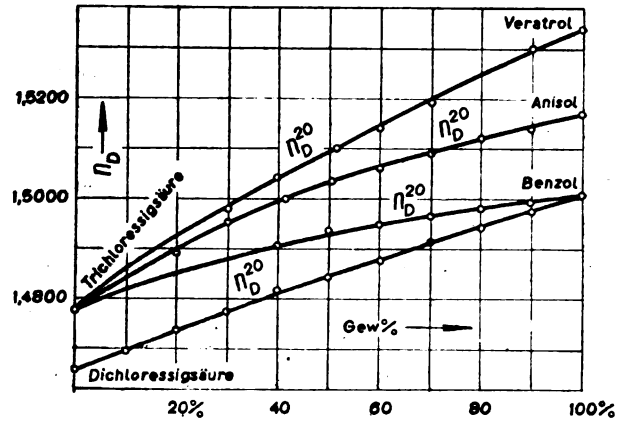
ненатa смеше, која је у вези са смањењем њене специфичне тежине. На сваки начин било би од интереса утврдити да ли је заиста растварање трихлорсирћетне киселине у диетилетру праћено увећавањем запремине смеше.

Дијаграм $n-c$ система дихлорсирћетна киселина + ментол (сл. 2) претставља праву линију. Дијаграм $n-c$ система трихлорсирћетна киселина + ментол (сл. 2) скоро је права линија, нешто мало конвексна к оси концентрације. Сви остали дијаграми претстављају криве конкавне к оси концентрације.

Јаче је изражена конкавност код кривих смеша трихлорсирћетне киселине са пипероналом, анизолом и вератролом и код смеша сирћетне киселине с ацетоном.



Сл. 2



Сл. 3

На дијаграму $n-c$ система сирћетна киселина + ацетон (сл. 1 A) постоји незнатан максимум при концентрацији око 7% теж. ацетона. Овај максимум не одговара неком одређеном једноставном молекулском односу компонената. Међутим крива $\Delta n-c$ (сл. 1 B) која претставља отступање индекса

преламања од средње аритметичке вредности показује максимум при концентрацији од око 50 мол % сваке компоненте. Да ли овај максимум указује на постојање еквимолекулског комплекса у смешама сирћетне киселине с ацетоном, моћи ће се поуздано тврдити у случају ако и термиска анализа потврди постојање таквог једињења у кристалној фази.

На осталим горе поменутим дијаграмима $n-c$ не запажају се неке нарочите тачке.

На основу знатног отступања кривих смеша трихлорсирћетне киселине са вератролом, анизолом, а нарочито са пипероналом од средњих аритметичких вредности може се извести закључак да и у течној фази ових смеша постоје комплекси које стварају њихове компоненте. Најтипичнији је дијаграм $n-c$ система трихлорсирћетна киселина + пиперонал (сл. 2 А). Максимум отступања на кривој $\Delta n-c$ (сл. 2 В) лежи на око 50 мол % сваке компоненте. Ова чињеница указује на то, да еквимолекулско једињење трихлорсирћетне киселине са пипероналом постоји не само у кристалној, већ и у течној фази.

Извод

Испитан је индекс преламања 10 течних бинарних система и то: сирћетне киселине с ацетоном, дихлорсирћетне киселине са бензолом, ментолом и анизолом и трихлорсирћетне киселине са бензолом, ментолом, анизолом, вератролом, пипероналом и диетилетром.

На основу добијених резултата могу се извести следећи закључци:

1) да у течној фази може да постоји еквимолекулски комплекс сирћетне киселине с ацетоном;

2) да еквимолекулско једињење трихлорсирћетне киселине са пипероналом, чије је постојање у кристалној фази доказано методом термиске анализе, постоји и у течној фази;

3) да трихлорсирћетна киселина и у течној фази вероватно ствара еквимолекулске комплексе са вератролом и анизолом.

Завод за физичку хемију и електрохемију
Техничког факултета Универзитета
у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Refractive Indices of Mixtures of Acetic Acid, Dichlor Acetic Acid, Trichlor Acetic Acid with different Organic Compounds

by
N. A. Pushin and Dj. Bugarski

The investigation has been made of refractive indices of ten liquid binary systems: acetic acid with acetone, dichlor acetic acid with benzene, menthol and anisol, trichlor acetic

acid with benzene, menthol, anisol, veratrol, piperonal and diaethyl ether, respectively.

From the obtained results it can be concluded:

1) an aequimolecular compound of acetic acid with acetone exists in the liquid phase,

2) an aequimolecular compoun dof trichlor acetic acid, the existence of which in the crystal phase was proved by the method of thermal analysis, can also exist in the liquid phase,

3) trichlor acetic acid also probably forms in liquid phase aequimolecular compounds with veratrol and anisol.

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

Received December, 1948.

Литература

1) *N. Puschin* und *J. Rikovski*, Lieb. Ann. 516, 291 (1935);

2) *J. Kendall* a. *W. Gibbsons*, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 149 (1915); *N. A. Pušin* a. *J. J. Rikovski*, Bull. Soc. chim. Beograd, 11, 62 (1940—1946);

3) *N. A. Pušin* a. *J. J. Rikovski*, Bull. Soc. chim. Beograd, 11, 64 (1940—1946);

4) *J. Kendall*, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1222 (1914).

Индекси преламања течних система формамида са водом и нижим масним киселинама

од

Панте С. Тутунџића и Ђуре Косановића

Мерење индекса преламања течних система формамида са водом и нижим масним киселинама (мрављом, сирћетном, пропионском и *n*-бутерном) изведено је са циљем да се упознају збивања у течној фази ових система, чије су дијаграме топљења израдили *English* и *Turner* (1), а вискозитет и густину одредили *Merry* и *Turner* (2). Ови аутори су, наиме, нашли да не постоји сагласност између закључака о стварању једињења у кристалној фази, изведених на основу дијаграма топљења, и у течној фази, добијених на основу кривих вискозитета испитаних система. Тако напр. иако у кристалном стању вода и формамид граде једињење које се топи уз распадање на компоненте, крива вискозитета уопште не указује на стварање једињења. Исто тако код система формамид-мрављa киселина постоји у кристалном стању једињење 1:1, а на кривој вискозитета не постоји одговарајући максимум. Међутим, криве вискозитета система формамид-сирћетна, пропионска и *n*-бутерна киселина имају максимуме који указују на стварање једињења. На основу положаја максимума вискозитета код система формамид-пропионска и *n*-бутерна киселина може се донети закључак о постојању једињења 2:1 у течној фази, док је кристализацијом издвојено поред овог једињења и једињење 1:1 које се топи уз распадање. Код течног система формамид-сирћетна киселина максимум вискозитета не одговара саставу једињења у кристалној фази 1:2, које се неконгруентно топи, већ саставу једињења 2:1. Густина ових течних система отступа од адитивности, и то у позитивном смислу код система формамид-вода, мрављa, сирћетна и пропионска киселина, а у негативном смислу код система формамид-*n*-бутерна киселина.

У овим системима формамид се понаша као база према води и масним киселинама. Индекс преламања бинарних система који садрже низ масних киселина са истом базном компонентом испитали су *Angelescu* и *Eustatiu* (3) са *o*- и *m*-толуидином и *Маттавуљ* (4) и *Маттавуљ* и *Хојман* (5) са хинолином и пиридином. *Тутунџић* и *Косановић* (6) испитали су овај хомологни низ са сумпорном киселином као киселијом компонентом, према којој се ниже масне киселине понашају као базе.

Формамид са којим смо вршили испитивања справљан је из мрављe киселине и амонијака (7). Добијени формамид

са тачком топљења испод -10^0 подвргнут је вишеструкој фракционој дестилацији у вакуму и добијени производ имао је тачку топљења $2,25^0$. Овај производ фракционо је кристалисан неколико пута и као крајњи производ добијен је формамид тачке топљења $2,35 - 2,4^0$. Мада се фракциона дестилација најчешће употребљава за пречишћавање формамида, изгледа да се услед термичког разлагања не може на овај начин добити потпуно чист производ. Фракционом дестилацијом у вакуму добили су и *English* и *Turner* (1), *Davis* и *Putnam* (8) и *Brann* (7) формамид тачке топљења $2,25^0$, а *Smith* (9), *Deffet* (10) и *Verhoek* (11) успели су користећи фракциону кристализацију после дестилације да дођу до формамида са тачком топљења $2,55^0$.

Индекс преламања нашег формамида у температурном интервалу од 20^0 до 40^0 имао је следеће вредности:

t^0	20	25	30	40
n_D	1,44764	1,44607	1,44442	1,44120

Температурни коефицијент индекса преламања dn/dt у овом интервалу температуре износи 0,000323.

У литератури се за индекс преламања n_D формамида наводе следеће вредности:

Walden (12)	*Brühl* (13)	*Getman* (14)	*G. Smith* (9)	*BE* (15)
25^0	$22,7^0$	25^0	20^0	15^0
1,44528	1,44530	1,44682	1,44754	1,44911

Наши резултати најбоље се слажу са вредностима *G. Smith* а и *BE*.

Мрављa киселина је била производ *Ciba, purissimum.* Она је пречишћавана фракционом кристализацијом и добијен је препарат тачке топљења $8,3 - 8,4^0$. Према изабраним подацима из литературе које наводи *Timmermanns* (15) тачка топљења мрављe киселине креће се од $8,30 - 8,51^0$.

Одређени индекси преламања $n_D^{25^0} = 1,36942$ и $n_D^{40^0} = 1,36357$ и температурни коефицијент $dn/dt = 0,00039$ слажу се са вредностима *Пушина* (16) и *Dreisbach* и *Martin*-а (17).

Сирћетна, пропионска и n-бутерна киселина пречишћаване су на начин описан од стране *Тутунцића* и *Лилер* (18). Сирћетна киселина имала је тачку топљења $16,6^0$, пропионска $-20,8^0$, а *n*-бутерна $-5,2^0$. Вредности индекса преламања ових киселина у поређењу са литературним податцима објављени су у ранијем саопштењу *Тутунцића* и *Косановића* (6).

Вода је била обична лабораториска дестилисана.

Мерење индекса преламања вршено је *Pulfrich*-овим рефрактометром на 25^0 и 40^0 на начин описан од стране *Тутунцића* и *Косановића* (6).

Резултати испитивања и дискусија

Резултати испитивања приказани су на сл. 1 кривама индекса преламања $n - c$ и кривама отступања индекса преламања од адитивности у зависности од молекулског односа компонената $\Delta n - c$, и у таблицама 1 до 5.

Таблица 1

Формамид — вода

Мол % формам.	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,33250	—	1,33065	—	128
4,50	1,34737	976	1,34513	951	149
9 49	1,36100	1772	1,35768	1654	221
13,86	1,37113	2289	1,36764	2167	233
18,31	1,37975	2646	1,37609	2520	244
21,81	1,38564	2837	1,38181	2705	255
27,37	1,39424	3066	1,39029	2938	263
29,26	1,39674	3101	1,39271	2971	269
33,87	1,40239	3142	1,39832	3023	271
40,37	1,40959	3124	1,40538	3010	281
42.58	1,41184	3098	1,40770	2998	276
47,55	1,41624	2974	1,41206	2884	279
51,93	1,42009	2861	1,41588	2782	281
57,55	1,42453	2667	1,42038	2611	283
62.52	1,42770	2420	1,42344	2367	284
66,58	1,43020	2209	1,42598	2178	281
78,10	1,43660	1540	1,4 232	1583	285
87,36	1,44094	923	1.43647	924	298
92,74	1,44336	554	1,43873	556	308
100	1,44607	—	1,44120	—	325

Таблица 2

Формамид – мравља киселина

Мол % формам.	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,36942	—	1,36357	—	387
3,61	1,37398	179	1,36823	186	383
8,82	1,38080	462	1,37510	468	380
16,41	1,38930	730	1,38360	729	380
22,09	1,39496	861	1,38929	857	378
27,96	1,40033	948	1,39464	936	378
30,18	1,40223	968	1,39657	957	377
33,37	1,40502	1002	1,39945	997	371
34,50	1,40570	994	1,40021	986	366
36,04	1,40697	993	1,40140	985	371
41,97	1,41147	988	1,40595	980	368
45,92	1,41444	982	1,40900	978	368
51,70	1,41842	938	1,41306	936	357
56,29	1,42154	897	1,41621	894	355
64,87	1,42688	774	1,42163	770	350
78,06	1,43460	535	1,42948	531	341
88,37	1,44034	318	1,43529	312	337
100	1,44607	—	1,44120	—	325

Експериментални резултати показују да су криве индекса преламања конкавне према апсциси и без максимума. Отступања од адитивности су према томе у свим испитаним систе-

Таблица 3

Формамид — сирћетна киселина

Мол % формам.	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,36982	—	1,36412	—	380
4,36	1,37540	226	1,36996	248	363
9,35	1,38140	445	1,37596	463	363
14,50	1,38710	622	1,38166	686	363
18,18	1,39075	707	1,38532	719	362
20.92	1,39335	758	1,38786	761	366
26,09	1,39791	820	1,39241	818	366
34,10	1,40446	864	1,39897	857	366
37,92	1,40716	843	1,40156	821	373
42,30	1,41048	841	1,40497	825	367
48,20	1,41444	787	1,40903	776	361
56,31	1,41992	716	1,41461	709	352
66,37	1.42640	597	1,42120	592	343
78,32	1,43360	406	1,42850	401	340
87,60	1,43914	252	1,43414	250	333
95,32	1,44372	122	1,43881	122	327
100	1,44607	—	1,44120	—	325

Таблица 4

Формамид — пропионска киселина

Мол % формам.	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,38443	—	1,37794	—	432
4,98	1,38908	158	1.38269	160	426
10,44	1,39374	287	1,38743	289	421
15,26	1,39748	364	1, 9126	367	415
19,46	1,40053	410	1,39436	411	411
23,66	1,40380	479	1,39766	475	409
27,79	1,40639	483	1,40041	489	399
33,31	1,40986	490	1,40394	498	395
35,80	1,41136	486	1,40541	482	397
43,54	1,41592	465	1,41017	469	383
47,43	1,41812	445	1,41236	442	384
57,40	1,42369	388	1,41810	385	373
67,76	1,42910	290	1,42367	287	362
76,44	1,43360	205	1,42837	207	347
88,38	1,44004	113	1,43488	103	344
93,42	1,44272	71	1,43769	65	335
100	1,44607	–	1,44120	—	326

мима позитивна. Имајући у виду велику асоцијацију компонената [степен асоцијације: формамид 6,18 (19), мрављa киселина 3,61, сирћетна киселина 3,73, пропионска киселина 1,77, *n*-бутерна киселина 1,58, вода 3,7 (20)], и чињеницу да распадање асоцијата у бинарним смешама утиче на снижа-

Таблица 5

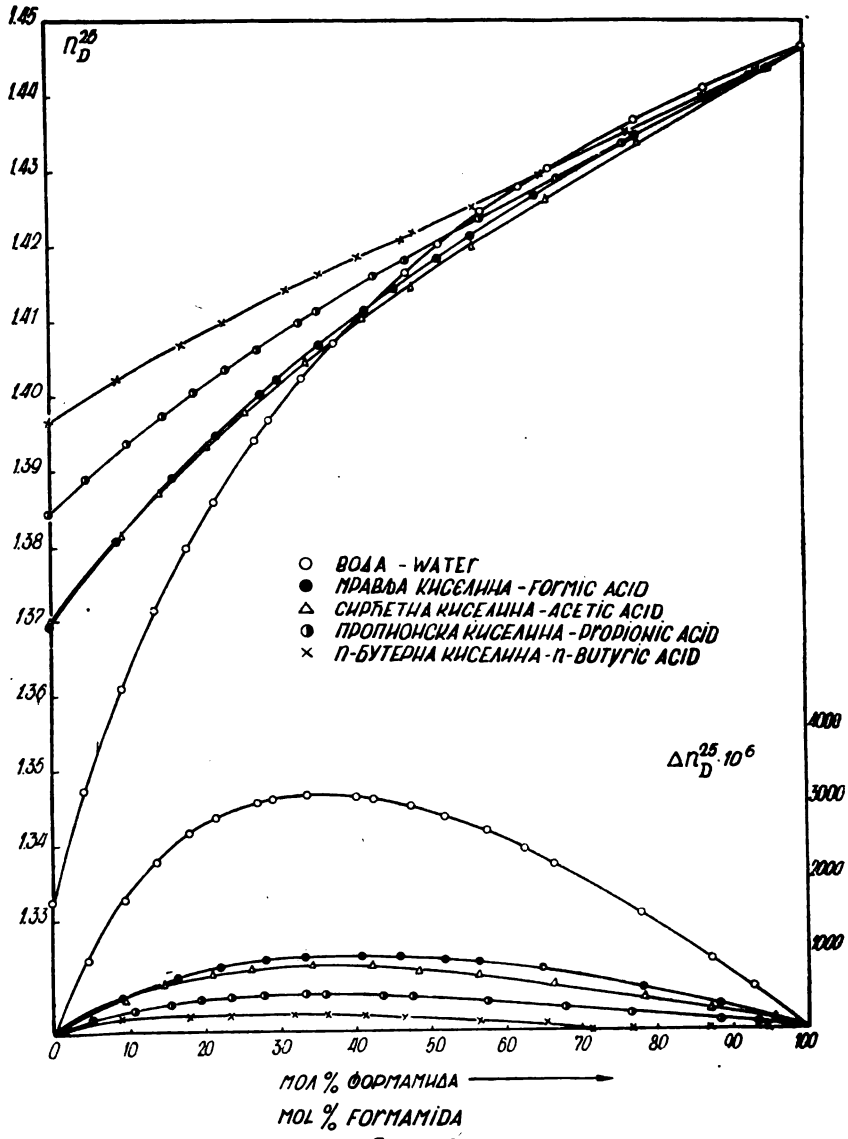
Формамид — *n*-бутерна киселина

Мол % формам.	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,39598	—	1,38966	—	421
4,93	1,39925	80	1,39308	88	411
8.94	1,40233	187	1,39621	194	408
17,81	1,40689	199	1,40089	205	400
23,86	1,40986	218	1,40390	220	397
31,62	1,41404	222	1,40819	228	390
36,10	1,41622	216	1,41047	220	383
41,18	1,41850	189	1,41280	192	380
46 54	1,42104	175	1,41540	175	373
48,48	1,42194	170	1,41634	172	373
56,23	1,42528	113	1,41973	109	370
65,20	1,42940	76	1,42400	74	360
70,95	1,43160	8	1,42630	7	353
77,11	1,43468	8	1,42947	7	347
87,12	1,43969	7	1,43463	7	337
94,20	1,44310	4	1,43825	4	323
100	1,44607	—	1,44120	—	325

вање индекса преламања, ова позитивна отступања указују на стварање једињења у овим течним системима. Максимално отступање налази се код свих система око 35 мол % амида, што једино у систему формамид-сирћетна киселина одговара саставу искристалисаног једињења 1:2. На основу истог облика кривих индекса преламања код свих система може се претпоставити да су равнотеже у течном стању у свим системима исте. Смањивање отступања индекса преламања од адитивности које настаје у хомологном низу од мрављe ка бутерној киселини, указује на опадање утицаја стварања једињења на индекс преламања, што значи да је равнотежа његовог стварања све више померена у смислу компонената. Исто овакво опадање позитивног отступања индекса преламања од адитивности постоји и у системима нижих масних киселина са *о*- и *m*-толуидином (3), сумпорном киселином (6), хинолином (4) и пиридином (5), које постаје чак и негативно код система виших чланова низа са хинолином и пиридином (4, 5). Детаљније разматрање оваквог смањивања отступања индекса преламања од адитивности у течним системима са нижим масним киселинама као једном од компонената извршили су *Тутунџић* и *Косановић* (6) на течним системима са сумпорном киселином као другом компонентом, и оно се у потпуности односи и на ове системе у којима је формамид друга компонента.

Криве вискозитета система формамида са нижим масним киселинама (2) такође су све истог облика, али максимум вискозитета лежи приближно на 67 мол % формамида. Отступање вискозитета од адитивности је, насупрот отступању

индекса преламања, све веће од мрављe ка *n*-бутерној киселини. Према томе, како у погледу положаја максимума, тако и у погледу промена величина отступања од адитивности



Слика 1

са порастом алифатског ланца киселине, постоји потпуно неслагање између кривих вискозитета и кривих индекса преламања ових система. Сагласност постоји само у томе што се и на основу кривих индекса преламања и на основу кривих вискозитета може претпоставити да су равнотеже код свих ових система у течном стању исте.

Криве густине ових система (2) показују да је отступање густина од адитивности код система формамид-мрављa и сирћетна киселина позитивно и приближно једнако, код система формамид-пропионска киселина позитивно и нешто мање, док је код система формамид-*n*-бутерна киселина негативно. Густина система формамид-вода показује позитивно отступање од адитивности, знатно веће од отступања код система формамид-мрављa и сирћетна киселина. И код густина ових система, дакле, као и код индекса преламања, манифестује се опадање утицаја стварања једињења са порастом алифатског ланца киселине.

Снижење тачке топљења формамида које изазивају масне киселине, на основу података *English* и *Turner*-а (1), све је мање идући од мрављe ка бутерној киселини, те пружа даљу потврду нашем схватању да је стабилност једињења у овим системима све мања уколико је дужи алифатски ланац киселине.

Мрављa киселина гради са формамидом у кристалном стању једињење 1:1, те је и у течној фази свакако ова равнотежа основна, упоредо са равнотежама распадања асоцијата компонената. Вероватно је да исте равнотеже постоје и у осталим системима које смо испитали. Чињеница да се у кристалном стању издвајају једињења различитог састава, а не само у односу 1:1, мислимо да је последица релативне стабилности асоцијата компонената на температури кристализације смеша, услед чега се издвајају кристали једињења које садржи два мола киселине на један мол амида (систем са сирћетном киселином) или један мол киселине на два мола амида (системи са *n*-бутерном и пропионском киселином).

При разматрању понашања ових течних система потребно је узети у обзир и утицај распадања асоцијата компонената на испитиване особине. Максимално отступање индекса преламања од адитивности на 35 мол % амида не мора да значи да у течној фази постоји равнотежа стварања једињења 1 мол амида:2 мола киселине. Ако се претпостави постојање основне равнотеже 1:1, онда померање максимума Δn може бити последица већег утицаја распадања асоцијата амида, но што је утицај распадања асоцијата киселина на индекс преламања. Услед овога су све вредности индекса преламања смеша са већим садржајем амида снижене, а максимум Δn померен према томе у област већег садржаја киселине. Исто тако чињеница да се максимум вискозитета налази на 63 — 70 мол % формамида скоро у свим системима, не мора да значи да у течној фази постоји равнотежа стварања једињења 2 мола амида:1 мол киселине, већ се може објаснити постојањем основне равнотеже 1:1 и утицајем распадања асоцијата компонената. Ако је утицај распадања асоцијата масних киселина на вискозитет знатнији од утицаја распадања асоцијата формамида, онда ће вредности вискозитета у области великог садржаја киселине бити снижене и максимум виско-

зитета померен ка већем садржају формамида. Ако се поред тога узме у обзир да је равнотежа стварања једињења 1:1 померена само делимично на страну једињења, што се види и из самог облика максимума вискозитета, онда се овај максимум помера на страну вискозније компоненте, која је у овом случају формамид.

Све виши максимум на кривама вискозитета, уколико је дужи алифатски ланац, иако је стабилност ових једињење све мања судећи по вредностима Δn, густина и снижења тачке топљења формамида, мислимо да треба тумачити све већом сложеношћу молекула киселина (18) која условљава све већи вискозитет, и све мањим утицајем распадања асоцијата масних киселина.

Особине система формамид-вода у поређењу са особинама система формамид-масне киселине истичу специфични утицај природе молекула компонената. Док у кристалној фази вода гради са формамидом једно једињење које се неконгруентно топи, стварање овог једињења уопште не долази до изражаја на кривој вискозитета која је читавим током конвексна према апсцисној оси С друге стране, отступања индекса преламања од адитивности, као и отступања густина од адитивности позитивна су и по апсолутној вредности знатно већа од одговарајућих величина у системима са масним киселинама. Ове особине, дакле, указују на стварање једињења у течној фази између воде и формамида. Негативно отступање вискозитета од адитивности се стога може протумачити утицајем распадања асоцијата компонената, јер је вискозитет осетљивији на ово распадање од индекса преламања и густине.

Даља потврда овде изнетих схватања добијена је испитивањем система ацетамид-вода и ацетамид-ниже масне киселине (21).

Извод

Одређени су индекси преламања n_D течних система формамида са водом, мрављом, сирћетном, пропионском и n-бутерном киселином на 25° и 40°. Отступања индекса преламања од адитивности су позитивна, што указује на стварање једињења у овим течним системима. Највеће отступање је код система формамид-вода, а код система формамид-ниже масне киселине смањује се са порастом алифатског ланца киселине. Максимална отступања од адитивности у свим овим системима налазе се око 35 мол % формамида. Добијени резултати дискутовани су упоредно са податцима дијаграма топљења, вискозитета и густина ових система, познатим из литературе (1, 2). Разматран је утицај стабилности и распадања асоцијата компонената на поједине физичкохемиске особине течне фазе, као и на кристализацију једињења. На

основу оваквих разматрања изложено је схватање да је у овим системима у течној фази основна равнотежа стварање једињења у односу 1 : 1 која је све више померена на страну компонената, уколико је дужи алифатски ланац киселине.

Српска Академија Наука
Хемиски институт
Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 30 октобра 1958

SUMMARY

Refractive Indices of Liquid Systems of Formamide with Water and Lower Fatti Acids

by
Panta S. Tutundžić and Djura Kosanović

Refractive indices n_D of liquid systems of formamide with water, formic, acetic, propionic and *n*-butyric acids respectively have been measured at 25° and 40°. The deviations of the indices from the aditivity rule are positive, which indicates the existence of molecular compounds in the liquid state. The greatest deviations are observed in the system formamide-water, while in the systems formamide-aliphatic acids they decrease with the increase of the aliphatic chain length. The position of maximum deviations from the aditivity rule is about 35 mol per cent of formamide in all the systems. Refractive indices data have been discussed together with the melting point, viscosity and density data of these systems, which were found in the literature (1, 2). The influence of the stability and decomposition of the associated molecules of both components on the individual properties of the liquid state has been considered. According to these considerations it has been proposed, that the main equilibrium in the liquid state of all these systems is the formation of the molecular compound 1 : 1, whose stability decreases with the increase of the aliphatic chain lengt of the fatty acids.

Serbian Academy of Sciences
Chemical Institute
Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received, October 30th, 1953

Литература

1) *S. English, W. E. S. Turner*, J. Chem. Soc., 107, 774, (1915)
2) *E. W. Merry, W. E. S. Turner*, J. Chem. Soc., 105, 748 (1914)
3) *E. Angelescu, C. Eustatiu*, Z. physik. Chem., *A*, 177, 263 (1936)
4) *П. Машавуљ*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade, 10, 25 (1939)
5) *П. Машавуљ, Ј. Хојман*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), 10, 43 (1939)

6) *П. С. Тушунџић, Ђ. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade), **18**, 541 (1953)
7) *A. Brann*, J. Am. Chem. Soc., **40**, 793 (1918)
8) *P. B. Davis*, W. *S. Putnam*, Carnegie Inst. Publ., **230**, 17 (1915)
9) *G. F. Smith*, J. Chem. Soc., **1931**, 3257; **1940**, 869
10) *L. Deffet*, Bull. soc. chim. Belg., **44**, 41, 97 (1935)
11) *F. H. Verhoek*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2577 (1936)
12) *P. Walden*, Z. physik. Chem., **59**, 394 (1907)
13) *J. Brühl*, Z. physik. Chem., **16**, 215 (1895)
14) *F. H. Getman*, Recueil trav. chim., **55**, 231 (1935)
15) *J. Timmermans*, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, Publ. Co. Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels, 1950, стр. 378 и 582 (BE: Trav. Int. Et. Phys. — Chim. Bruxel, J. chim. phys., **32**, 501, 589 (1935)
16) *Н. Пушин, П. Машавуљ, И. Риковски, М. Ненадовић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade), **11**, 72 (1940 — 46).
17) *R. R. Dreissbach, R. A. Martin*, Ind. Eng. Chem,, **41**, 2875 (1949)
18) *П. С. Тушунџић, М. Лилер*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade) **18**, 521, (1953)
19) *J. Kendall, P. M. Gross*, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1426 (1921)
20) *W. Ramsay, J. Shields*, Z. physik. Chem., **12**, 433 (1893)
21) *П. С. Тушунџић, М. Лилер, Ђ. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade) **19**, (1954)

О реактивним способностима бисамида. V. Синтеза деривата β-арил-β-амино киселина*)

од

Ђорђа Стефановића, Славка Михајловића и Милутина Стефановића

Проучавајући *Knoevenagel*-ову реакцију за добивање β-арил-акрилних киселина кондензацијом арилалдехида са малонском киселином у присуству алкохолног раствора амонијака или амина, *Родионов* и сарадници су констатовали да се поред β-арил-акрилних киселина граде и β-арил-β-амино-пропионске киселине (1). Мењајући унеколико *Knoevenagel*-ове експерименталне услове рада *Родионов* са сарадницима синтетизовао је читав низ β-арил-β-амино-пропионских киселина (2). Разрађујући ову методу они су у другим радовима употребили место малонске киселине малонски естар и супституисане малонске естре, а уместо амонијака примарне и секундарне амине, и на тај начин добили диетилестре-β-арил-β-амино-етан-α, α-дикарбонских киселина (3), односно, њихове α-алкил (4) и *N*-супституисане деривате (3,5). Исти аутори су даље, сапонификацијом естара дикарбонских киселина добивених са малонским естром изоловали одговарајуће β-амино-монокарбонске киселине. Аутори претпостављају да се сапонификацијом естара β-арил-β-амино-α-алкил-етан-α, α-дикарбонских киселина могу добити одговарајуће β-арил-β-амино-α-алкил пропионске киселине (4). Саму сапонификацију они нису извршили, али су ове монокарбонске киселине добили директном кондензацијом одговарајућих супституисаних малонских киселина (4).

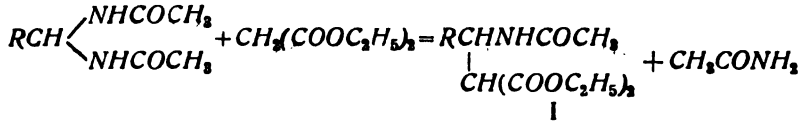
Родионов сматра да при *Knoevenagel*-овој реакцији прво постају оксамини који реагују са малонском киселином дајући β-арил-β-амино-етан-α, α-дикарбонске киселине, које затим загревањем и дејством минералних киселина отпуштају угљен диоксид и прелазе у β-арил-β-амино пропионске киселине, а ако отпусте угљендиоксид и амонијак дају арилиден монокарбонске киселине, према схеми:

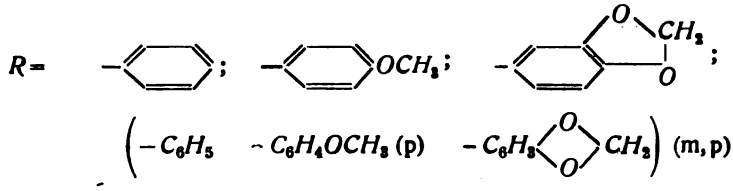
$$RCHO + NH_3 = RCH(OH)NH_2$$
$$RCH(OH)NH_2 + CH_2(COOH)_2 = RCH(NH_2)CH(COOH)_2 + H_2O$$
$$RCH(NH_2)CH(COOH)_2 = RCH(NH_2)CH_2COOH + CO_2$$
$$RCH(NH_2)CH(COOH)_2 = RCH = CHCOOH + CO_2 + NH_3$$

У нашим радовима о реактивним способностима бисамида утврдили смо да бисамиди релативно лако реагују са једи-

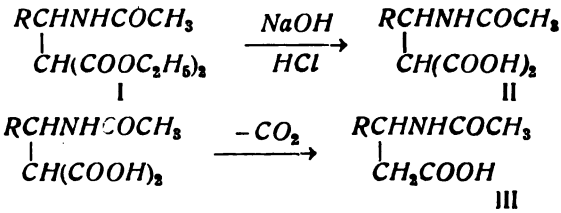
*) Овај рад је објављен у J. Org. Chem., 18, 1467, (1953).

њењима која имају активну метиленску групу, па смо у овом раду проучавали реакциону способност бисамида са малонским естром, при чему смо утврдили да бисамиди реагују исто тако као што реагују са нитросирћетним естром (6), нитрометаном (7) и ацетсирћетним естром (8), тј., да се при овој реакцији граде диетилестри-β-арил-β-ациламино-етан-α, α-дикарбонских киселина (I) према схеми:



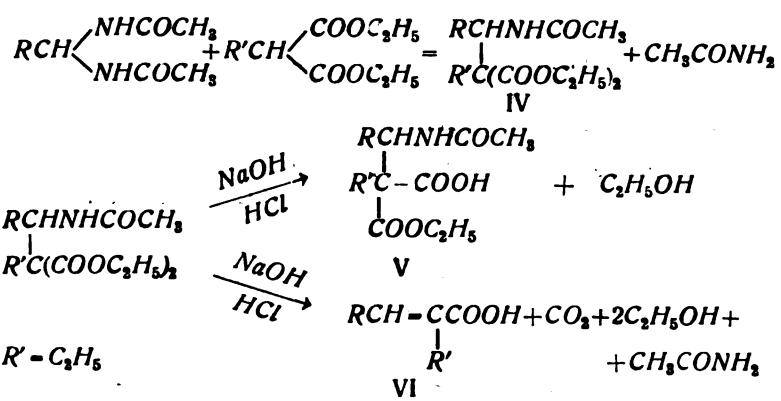


Ови естри при парцијалној сапонификацији дају слободне ациламино-дикарбонске киселине (II), које загревањем изнад тачке топљења отпуштају угљендиоксид и прелазе у β-ациламино-монокарбонске киселине (III).

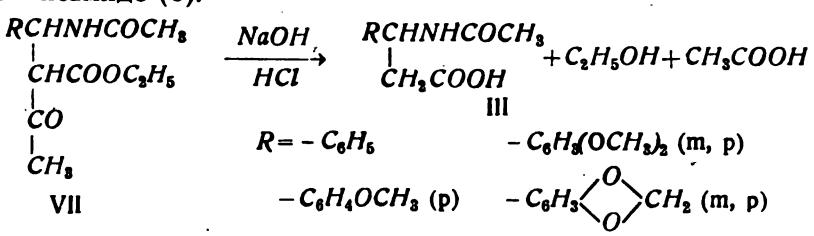


Насупрот мишљењу *Родионов*-а и сарадника изнетом у њиховим радовима, *Goldstein* (9) и *Boehm* (10) тврде да се при сапонификацији диетилестара-β-арил-β-амино-етан-α, α-дикарбонских киселина не могу изоловати одговарајуће дикарбонске киселине, јер су непостојане и лако губе угљен диоксид, односно да се при реакцији арилалдехида, амонијака и малонске киселине не добивају β-арил-β-амино-етан-α, α-дикарбонске киселине (5), већ киселе амон-соли арилиден-малонске киселине (10). Ми смо међутим нашли да су ацил-амино деривати дикарбонских киселина врло постојана једињења, и да тек при загревању изнад тачке топљења губе угљен диоксид и прелазе у одговарајуће ациламино-монокарбонске киселине (III).

Исто тако као што реагује диетил-малонски естар са бисамидима, ми смо утврдили да реагује и диетилестар моноетил-малонске киселине, само с том разликом што се при парцијалној сапонификацији овог диестра не могу сапонификовати обе естарске групе, већ само једна, насупрот мишљењу *Родионова* и сарадника, а потпуном сапонификацијом алкалијама добива се α-алкил-циметна киселина. (VI)



β-Арил-β-ациламино пропионске киселине такође смо добили у квантитативним приносима парциалном сапонификацијом α-карбетокси-β-арил-β-ациламино-етил-метил кетона (VII). Ове кетоне добили смо дејством ацетсирћетног естра на бисамиде (8).



Наши покушаји да парцијалном сапонификацијом, односно „кетонским распадањем" α-карбетокси-β-арил-β-ациламино-етил-метил кетона добијемо одговарајуће кетоне нису успели, јер смо при употреби алкалија разних концентрација на ниским температурама добивали увек и у квантитативним приносима (87—97 %) само β-арил-β-ациламино-пропионске киселине, а загревањем са алкалијама ови се кетони распадају.

На крају, потпуности ради, желимо напоменути да су слободне β-арил-β-амино-пропионске киселине досада добивене на следеће начине:

а) по методи *Родионов*-а, применом *Knoevenagel*-ове реакције (2, 3, 4, 5.): б) адицијом хидроксиламина на циметне киселине (11); в) хидрогенизацијом β-кето киселина у присуству платине или паладијума као катализатора у алкохолном раствору амонијака (12); г) из арилхидрамида и малонске киселине (2, 13); д) загревањем циметне киселине и амонијака на 100° у затопљеној цеви при чему као кондензационо сретство служи стани-хлорид (14); ђ) из арилиден-малонске киселине или њеног естра адицијом амонијака (15).

Међутим ациловани деривати ових киселина могу се добити у квантитативним приносима по методи коју смо у овом раду изнели.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане.

1. *Диетилестар-β-фенил-β-ацетиламино-етан-α, α-дикарбонске киселине* (I, $R = C_6H_5$).

А. Добивен кондензацијом бензилиден-бис-ацетамида и малонског естра у анхидриду сирћетне киселине. 10,3 *g* (0,05 мола) бензилиден-бис-ацетамида, 8 *g* (0,05 мола) малонског естра и 25 *ml* анхидрида сирћетне киселине загрева се 3 часа у балону са усправним кондензатором у уљаном купатилу на 150—155°. (При дужем загревању постаје бензилиден-малонски естар, тако напр. после 9 часова загревања принос пада на 11%). По завршетку реакције анхидрид сирћетне киселине се отера у вакуму (14 *mm*). У заосталу сирупасту масу дода се мешајући 100 *ml* воде, при чему се после краћег времена издвајају бели кристали који се оцеде, оперу хладном водом и са мало хладног етра. Добивено 8,9 *g* сировог производа т.т. 83°. Из етра који је употребљен за испирање добива се још 0,7 *g* сирове супстанце. У свему добивено 9,5 *g* или 62,1 %. Овако добивена сирова супстанца прекристалисана из 50% алкохола има константну тачку топљења 85°. Бели кристали су лако растворни у алкохолу и ацетону, тешко растворни у етру и нерастворни у води

Б. Добивен директним загревањем бензилиден-бис-ацетамида и малонског естра. Смеса од 10,3 *g* (0,05 мола) бензилиден-бис-ацетамида и 24 *g* (0,15 мола) малонског естра загрева се 3 часа у уљаном купатилу на 180°. Пошто се реакциона смеса охлади, неизреаговани бисамид и издвојени ацетамид одвоје се цеђењем, па се затим вишак малонског естра отстрани у вакууму (14 *mm*). После неколико дана добивени сируп кристалише. Кристали се исперу са мало етра и прекристалишу из 50% алкохола. Добивено 1,7 *g* или 11,1% супстанце т.т. 85°. Мешавина ове супстанце и супстанце добивене под А не показује депресију.

Анализа. Израчунато за $C_{16}H_{21}O_5N$: *C*, 62,54; *H*, 6,84; *N*, 4,56
Нађено: *C*, 62,71; *H*, 7,11; *N*, 4,67.

2. β-*Фенил-β-ацетиламино-пропионска киселина* (III, $R = C_6H_5$).

А. Добивена из диетилестра-β-фенил-β-ацетиламино-етан-α, α-дикарбонске киселине. 5 *g* естра и 40 *ml* 10%-ног воденог раствора натријум хидроксида остави се да стоји на обичној температури 24 часа. Добивен раствор се неутралише 10%-ном хлороводоничном киселином до конго-киселе реакције па затим вода испари у вакууму. Сув остатак-чврста супстанца-екстрахује се неколико пута са мањом количином апсолутног алкохола. (Ова дикарбонска киселина је аморфна, хигроскопна супстанца врло лако растворна у алкохолу, нерастворна у етру, т.т. 75°. Загревана изнад тачке топљења отпушта угљендиоксид при чему очврсне, па се тада топи

на 150—164°. 0,2346 *g* супстанце троши при титрацији са *n*/20 калијум хидроксидом 34,59 *ml*, што одговара молекулској тежини 265; израчунато за дикарбонску киселину: 251). Да би се дикарбонска киселина претворила потпуно у монокарбонску загрева се једно време на 75°, па затим 3 часа на 115—120°, при чему потпуно очврсне. На овај начин добивена β-фенил-β-ацетиламино-пропионска киселина прекристалисана из воде показује константну тачку топљења 164°. Добивено 3,2 *g* или 97%, срачунато на диестар.

Б. Добивена из α-карбетокси-β-ацетиламино-β-фенилетил-метил кетона (VII, $R = C_6H_5$). 5 *g* кетона добивеног из бисамида и ацетсирћетног естра (8) помеша се са 40 *ml* 10%-ног воденог раствора натријум хидроксида. Након три дана раствор се неутралише 10%-ном хлороводоничном киселином до конго-киселе реакције. После пола часа бела кристална супстанца се цеди и испере водом. Добивено 3,5 *g* или 93,7% сирове супстанце т. т. 159—161°, која прекристалисана из воде има константну тачку топљења 164—165°. Мешавина ове супстанце са супстанцом добивеном под 2А не показује депресију. *Posner* је ову супстанцу добио ацетиловањем β-фенил-β амино-пропионске киселине и даје т. т. 161—163° (16).

Анализа. Израчунато за $C_{11}H_{13}O_3N$: *C*, 63,77; *H*, 6,28; *N*, 6,77
Нађено: *C*, 63,95; *H*, 6,40; *N*, 6.99

3. *Диетилестар-β-(4-метоксифенил)-β-ацетиламино-етан-α, α-дикарбонске киселине* (I, $R = C_6H_4OCH_3$).

12 *g* (0,05 мола) анизиден-бис-ацетамида, 8 *g* (0,05 мола) малонског естра и 50 *ml* анхидрида сирћетне киселине загрева се и поступа као што је наведено под 1А. Добивена сирова кристална супстанца т. т. 94° прекристализује се из 80 *ml* 50% алкохола до константне т. т. 95°. Добивено 7,6 *g* или 44,5%.

Анализа. Израчунато за $C_{17}H_{23}O_6N$: *C*, 60,56; *H*, 6,82; *N*, 4,18
Нађено: *C*, 60,49; H, 7,01; *N*, 4,32.

4. *β-(4-метоксифенил)-β-ацетиламино-пропионска киселина* (III, $R = C_6H_4OCH_3$).

А. Добивена из диетилестра-β-(4-метоксифенил)-β-ацетиламино-етан-α,α-дикарбонске киселине. 5 *g* естра сапонификује се као што је наведено под 2А. Тачка топљења дикарбонске киселине је 82—84°. И ова загревана дуже времена изнад тачке топљења отпушта угљендиоксид и прелази у β-(4-метокси-фенил)-β-ацетиламино-пропионску киселину, константне тачке топљења 171—173°. Приноси квантитативни.

Б. Добивена из α-карбетокси-β-ацетиламино-β-(4-метоксифенил)-етил-метил кетона (VII, $R = C_6H_4OCH_3$). 5 *g* кетона

добивеног из бисамида и ацетсирћетног естра (8) сапонификује се као што је наведено под 2Б. Добивено сирове киселине 3,5 *g* (90,7%). Прекристалисана из воде има т. т. 174—175°. Смеса ове киселине и киселине под А не показује депресију.

Анализа. Израчунато за $C_{12}H_{15}O_4N$: *N*, 5,91
Нађено: *N*, 6,05.

5. *Диетилестар-β-(3,4-метилендиоксифенил)-β-ацетиламиноетан-α,α-дикарбонске киселине* (III, $R = C_6H_3O_2CH_2$).

12,5 *g* (0,05 мола) пиперолиден-бис-ацетамида, 8 *g* (0,05 мола) малонског естра и 25 *ml* анхидрида сирћетне киселине третира се као што је наведено под 1А. Добивена црвено обојена сирова кристална супстанца т. т. 95° раствори се у малој количини топлог ацетона, па се ацетонски раствор таложи етром. Тако добивени безбојни кристали прекристалишу се из 50% алкохола до константне тачке топљења. Добивено 9,25 *g* или 52,6%.

Анализа. Израчунато за $C_{17}H_{21}O_7N$: *C*, 58,11; *H*, 5,98; *N*, 4,00
Нађено: *C*, 57,90; *H*, 6,04; *N*, 4,35.

6. *β-(3,4-метилендиоксифенил)-β-ацетиламино-пропионска киселина* (III, $R = C_6H_3O_2CH_2$).

А. Добивена из диетилестра β-(3,4-метилендиоксифенил)-β-ацетиламино-етан-α,α-дикарбонске киселине. 5 *g* естра добивеног под 5. сапонификује се и поступи као под 2А. Добивена дикарбонска киселина има тачку топљења 84—86°. Ова загревана дуже времена отпушта угљендиоксид и прелази квантитативно у монокарбонску киселину која прекристалисана из воде има т. т. 103—105°.

Б. Добивена из α-карбетокси-β-ацетиламино-β-(3,4-метилендиоксифенил)-етил-метил кетона (VII, $R = C_6H_3O_2CH_2$). 5 *g* кетона добивеног из одговарајућег бисамида и ацетсирћетног естра (8) сапонификује се и поступи као што је наведено под 2Б. Сирова киселина прекристалисана из воде т т. 104—105°. Добивено 3,5 *g* или 89,7%. Смеса киселина добивених под А. и Б. не показује депресију.

Анализа. Израчунато за $C_{12}H_{13}O_5N$: *N*, 5,58
Нађено: *N*, 5.72.

7. *β-(3,4-диметоксифенил)-β-ацетиламино-пропионска киселина* [III, $R = C_6H_3(OCH_3)_2$].

5 *g* α-карбетокси-β-(3,4-диметоксифенил)-β-ацетиламиноетил-метил кетона добивеног из одговарајућег бисамида и ацетсирћетног естра (8) сапонификује се на начин описан под 2Б Добивено 3,4 *g* или 85,8% β-(3,4-диметоксифенил)-β-ацетиламино-пропионске киселине т. т. 164—165°.

Анализа. Израчунато за $C_{13}H_{17}O_5N$: *N*, 5,24
Нађено: *N*, 5,32.

8. *Моноетилестар-β-фенил-β-ацетиламино α-етил-етан-α, α-дикарбонске киселине* (V, $R = C_6H_5$; $R' = C_2H_5$).

10,3 *g* (0,05 мола) бензилиден-бис-ацетамида, 9,4 *g* (0,05 мола) диетилестра моно-етил-малонске киселине и 25 *ml* анхидрида сирћетне киселине загрева се 5 часова на 150—155°. Анхидрид сирћетне киселине отстрани се у вакууму, а вишак естра моноетил-малонске киселине предестилује са воденом паром. Заостало уље након дестилације са воденом паром екстрахује се етром. Етарски раствор се суши натријумсулфатом, етар отстрани дестилацијом. Сирупасти остатак 12,8 *g* је сиров диетилестар-β-фенил-β-ацетиламино-α-етил-етан-α,α-дикарбонске киселине (IV). Он није даље пречишћаван већ одмах парцијално сапонификован. Сирови естар раствори се у 100 *ml* алкохола и овом раствору дода 60 *ml* 10%-ног натријум хидроксида. Након тродневног стајања на обичној температури раствор се неутралише до конго-киселе реакције. При хлађењу воденог раствора издвајају се бели кристали који се цеде, перу прво хладном водом а затим са мало етра и прекристалишу из 96% алкохола. Добивено 2,4 *g* или 20,5% (срачунато на сирови диетилестар) чистог моноетилестра-β-фенил-β-ацетиламино-α-етил-етан-α, α-дикарбонске киселине.

Анализа. Израчунато за $C_{16}H_{21}O_5N$: *C*, 62,54; *H*, 6,84; *N*, 4,56
Нађено: *C*, 62,59; *H*, 7,03; *N*, 4,77.

Молекулска тежина одређена титрацијом у алкохолном раствору. Израчунато: 307. Нађено: 308.

9. *α-Етил-циметна киселина* (VI, $R' = C_2H_5$).

3 *g* моноетилестра-β фенил-β-ацетиламино-α-етил-етан-α, α-дикарбонске киселине раствори се у 50 *ml* 10%-ног раствора натријум хидроксида. 25 *ml* овог раствора загрева се 2 часа до кључања па затим хладан раствор закисели хлороводоничном киселином. Издвојени бели кристали (принос 98%) α-етил-циметне киселине имају т. т. 114—115° као што је *Posner* нашао (17). Остатак од 25 *ml* горњег раствора остави се да стоји на обичној температури 60 дана, па се затим закисели хлороводоничном киселином. Из киселог раствора издваја се α-етил-циметна киселина т. т. 114—115°. Титрацијом одређена молекулска тежина: 170; израчунато: 176.

На знање. Аутори се на овом месту особито захваљују дипл. хем. *Милици Павичић*, Београд, са Природно-математичког факултета, која је израдила микроанализе супстанци наведене у овом раду.

Извод

1. Арилиденбисамиди лако реагују са малонским естром дајући диетилестре-β арил-β-ациламино-етан-α,α-дикарбонских киселина. Парцијалном сапонификацијом ових естара доби-

вају се слободне дикарбонске киселине, које, загреване изнад тачке топљења, прелазе у β-арил-β-ациламино-пропионске киселине.

2. Кондензациони производи арилиденбисамида са моносупституисаним малонским естром дају парцијалном сапонификацијом киселе естре одговарајућих дикарбонских киселина. Слободне киселине се не могу изоловати, јер се при покушају сапонификације добивају α-супституисане циметне киселине.

3. Парцијална сапонификација кондензационих производа арилиденбисамида и ацетсирћетног естра, тј. α-карбетокси-β-ациламино-арил-етил-метил-кетона, врши се искључиво у смислу киселинског распадања и добивају се β-арил-β-ациламино-пропионске киселине.

Хемиски институт Српске Академије Наука
Хемиски институт При одноматематичког факултета, Универзитета у Београду

Примљено, децембра 1953

SUMMARY

Reactions of Bisamides. V. Synthesis of Derivatives of β-aryl-β-amino Acids*)

by
Gjorgje Stefanović, Slavko Mihajlović and Milutin Stefanović

1. Arylidenbisamides react readily with diethyl malonate yielding diethyl esters of β-aryl-β-acylamino-ethane-α,α-dicarboxylic acids. By partial saponification of these esters the corresponding dicarboxylic acids are obtained, which are transformed into β-aryl-β-acylamino-propionic acids when heated above their melting points.

2. The products obtained by the reaction of arylidenbisamides with monosubstituted malonic esters yield, by partial saponification, the monoesters of the corresponding dicarboxylic acids. The free acids can not be isolated because in saponification α-substituted cinnamic acids are formed.

3. By partial saponification of the products obtained by condensing arylidenbisamides with acetoacetic ester. i. e. of α-carbethoxy-β-acylamino-β-aryl-ethyl-methyl ketones occurs exclusively in the direction of acid hydrolysis and β-aryl-β-acylamino-propionic acids are obtained.

Institute of Chemistry of the
Serbian Academy of Sciences, and
Institute of Chemistry of the
Faculty of Sciences, University of Beograd

Received, December, 1953.

---

*) This paper has been published in the J. Org. Chem. 28 (1953).

Литература

1) *Knoevenagel*, Ber., **30**, 2596 (1898).
2) *Rodionov* u. *Malevinskaja*, Ber., **59**, 2952 (1926).
3) *Rodionov* u. *Fedorova*, Ber., **60**, 804 (1927).
4) *Rodionov* a. *Postovskaja*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 841 (1929).
5) *Rodionov*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 847 (1929).
6) *Stefanović* a. *Bojanović*, J. Org. Chem,, **17**, 816 (1952).
7) *Stefanović*, *Bojanović* a. *Sirotanović*, J. Org. Chem., **17**, 1110 (1952).
8) *Stefanović* a. *Stefanović*, J. Org. Chem., **17**, 1114 (1952).
9) *Goldstein*, Ber., **28**, 1450 (1895); Ber., **29**, 818 (1896).
10) *Boehm*, Chem. Zentr. I, 676 (1930), II, 1339 (1936).
11) *Posner*, Ber., **36**, 4310 (1903); **38**, 2316 (1905); Ann., **389**, 1 (1912),
12) *Knopp* a. *Oesterlin*, Chem. zentr., I, 1158 (1926).
13) *Johnson* a. *Levak*, J. Am. Chem., Soc., **58**, 299 (1936).
14) *Enkvist*, Chem. Abstr., **41**, 4103 (1947).
15) *Scudi*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1279 (1935).
16) *Posner*, Ber , **38**, 2322 (1905).
17) *Posner*, J. prakt. Chem., **82**, 436 (1910).

Динамика слободних амино-киселина у стаблу кајсије у току вегетационе периоде

од

А. Ф. Даманског и Милке Беначек-Миленковић

Механизам биолошке синтезе амино-киселина је такорећи нерасветљен. Може се рећи да је у овим реакцијама једино расветљена синтеза α-амино групе, која постаје аминирањем α-кето-киселина.

Познато је међутим, да се за синтезу беланчевина у биљкама азот аспарагина и глутамина користи ефикасније од стране биљке, него азот амонијака, амино-киселина и других азотних једињења (1), (2).

Једна од најстаријих концепција о улози аспарагина у биљкама је била хипотеза (3), која веже постајање аспарагина са оксидацијом беланчевина при дисању оних делова биљке који су сиромашни у угљеним хидратима или који су у сенци. Према хипотези *Прјанишњикова* постајање аспарагина и глутамина претставља аналогију постајању уреје и мокраћне киселине код животиња, а разлика је у томе што амиди у биљним органима могу бити коришћени још и за синтезу беланчевина.

У вези новијих фотохемиских истраживања (4) сада се, међутим, не може тумачити да се улога амида органских киселина ограничава на наведене функције у биљкама. Један од битних облика биохемиске трансформације енергије је синтеза амидне групе глутамина и аспарагина. Ако имамо у виду да амидна група има већи енергетски потенцијал од амино-групе, онда то условљава могућност коришћења амида дикарбонских киселина за постајање нових пептидних веза које се одликују ниским енергетским нивоом активирања (5). Већина аутора углавном закључује да аспарагин у биљкама има само улогу резервног материјала као донатор NH_2 групе, а да глутамин служи сем тога и за анаболичне синтезе (6).

Исто тако у литератури има мало података о садржају слободних амино-киселина у биљном материјалу. Управо не зна се тачно, да ли те амино-киселине потичу од беланчевина или се као такве налазе у биљном материјалу (7), (8), (9), (10), (11).

Садржај амино-киселина према литератури варира у широким границама (12). Поставља се питање: да ли ове граничне вредности слободних амино-киселина зависе од

разних варијетета једне исте врсте биљке и од разних климатских утицаја као и културе тих биљака или пак од саме вегетационе периоде имајући у виду наше раније радове на витамину *C* (13).

Из добијених резултата произилази да садржај слободних амино-киселина у појединим хистолошким деловима биљке у току вегетационе периоде зависи на првом месту од фазе саме вегетационе природе и да су други утицаји од секундарног значаја на њихов релативни максимални односно минимални садржај.

У крајњој линији циљ наших испитивања није само у томе да проучимо садржај слободних амино-киселина у разним биљкама, него исто тако да проучимо састав разних беланчевина у току активне вегетационе периоде, као и деградацију у току биолошког изумирања биљке. Како је све то повезано директно за циркулацију слободних амино-киселина кроз биљку, које су основни материјал за ту синтезу, то се у овом раду ограничавамо на студију динамике слободних амино-киселина у току вегетационе периоде (све сезоне године), а пре свега аспарагина.

Експериментални део

Слободне амино-киселине су одређиване методом папирне хроматографије, и то једнодимензионалном, силазећом методом.

Екстракција амино-киселина из разних хистолошких делова биљке извршена је према методи *Hermann*-а, *Bickel*-а и *Fanconi*-а (14) и методи *J. Awapare* (15), уз извесне модификације, водећи пре свега рачуна о растворљивости амино-киселина у води и етил-алкохолу (16).

Овако модификовани поступак је следећи:

Узорак је хомогенизиран у тарионику са кварцним песком; затим се на ту смесу додаје 2 *ml* вреле дестиловане воде и остави на собној температури око 15 минута. На овај начин је извршена квантитативна екстракција. Беланчевине, танини итд. су исталожени 96% етил-алкохолом. Талог се издваја центрифугирањем; раствор амино киселина је декантиран и талог је испран водом два пута.

На тако добијени раствор дода се хлороформа у односу 5:1, према већ додатом алкохолу; затим се енергично промућка у левку за одвајање и остави се на собној температури до потпуног издвајања два слоја. Доњи слој је раствор алкохол-хлороформа, а горњи је водени раствор слободних амино-киселина.

Доњи, алкохол-хлороформ слој се затим испере са мало воде, која се дода воденом раствору слободних амино-киселина. Овај водени раствор се упари на воденом купатилу до одређене запремине (испод 1,5 *ml*), после чега се одређена запремина раствора стави микро-пипетом на *Whatman*-филтар хартију № 1.

Развијање хроматограма је извршено према методи *Consden*-а, *Gordon*-а и *Martin*-а (17). Као мобилна фаза употребљен је раствор фенола засићеног водом, а изазивач је 0,1% раствор нинхидрина у *n*-бутил-алкохолу. Елуирање и одређивање амино-киселина је извршено према методи *J. Awapar*-е (18) уз извесне модификације.

Према нашим огледима можемо закључити да је елуирање амино-киселина квантитативно, када се мрље амино-киселина са хартије изрежу у сасвим мале парчиће од 3—4 mm^2; елуирање се врши са 1 *ml* 1% нинхидрина у води и 2 *ml* раствора 10% пиридина у води на кључалом воденом купатилу у току 20 минута При овим условима рада добије се најјачи интензитет љубичасте боје (према *Abderhalden*-овој реакцији). У току елуирања потребно је водити, рачуна о одржавању константног односа између нинхидрина, пиридина и воде. На тако елуирани и филтрирани раствор дода се дестиловане воде до одређене запремине (у нашем случају 25 *ml*). Екстинкција се чита на електрофотометру са одговарајућим филтром.

За стандард су узимане амино-киселине фирме *The British Droug Houses LTD*, са следећим ознакама: Aspartic acid (amino-succinic acid), L-glutamic acid, DL-serine, L-asparagine, D-threonine, DL-Valine, L-Glycine, DL-alanine.

При датим условима рада нисмо приметили других слободних амино-киселина. Поред слободних амино-киселина одређивали смо: а) тотални азот методом микро-*Kjeldahl*-а и б) воду сушењем узорка до константне тежине на температури од 105°.

Дрво кајсије са кога смо узимали узорке има такав положај да је његова јужна страна у сенци, те је услед тога најдужа вегетациона периода била са те стране дрвета. Узорци за анализу су узимани увек у исто време — око 7 сати ујутро, у току целе 1952 године и зиме 1953 године; анализа је вршена најкасније један сат после брања.

I ДЕО

А) Плод кајсије

Цела вегетациона периода је подељена у 4 етапе:

а) *зелени плод*
б) *руди плод (постаје ружичаст са једне стране)*
в) *зрели плод:* 1) *физиолошка зрелост*
2) *тржишна зрелост*
г) *презрео плод.*

а) Зелени плод

За прве анализе смо узели сасвим зелене и тврде плодове, средње тежине од 5—10 *g* (вода 87,6—85,4%). За анализу је узиман део плода у облику полумесеца, без дела који припада семенци.

У овој фази, (све до појаве ружичастог обојења са једне стране плода) састав и садржај амино-киселина се не мења, изузев аспарагина (Таблица 1).

б) Руди плод

У каснијој етапи плод почиње да зри са једне стране. Меснати део плода је жуто зелен и још увек је тврд: опна плода је бледо зелена, изузев једне ружичасте мрље на страни окренутој сунцу. Средња тежина плода је од 12—18 *g* (вода у границама од 87,3—84,65%). За анализу смо узимали узорке са ружичасте стране плода и на већ описани начин. У овој фази развоја плода садржај слободних амино-киселина се знатно повећава (Таблица 1).

в) Зрели плод

1) Физиолошка зрелост. Опна је интензивно жуте боје, али је плод још увек тврд. Тежина плода је у границама 21—27 *g* (вода као под б). Код таквих плодова садржај слободних амино-киселина расте још интензивније; аспарагин достиже свој максимум, а на крају ове фазе појављује се једна нова амино-киселина валин (Таблица 1).

1а) Прелаз плодова из физиолошке зрелости у тржишну зрелост. — Плодови су делимично омекшани, док је опна наранџасте боје. Тежина плодова је углавном 23—27 *g* (вода 85,43 – 83,99%). У овој фази амино-киселине почињу да се диференцирају: аспарагинска киселина, глутаминска киселина и аспарагин опадају у садржају, док садржај аланина и валина расте (Таблица 1).

2) Тржишно зрео плод. — Плодови су омекшани, али опна је још увек свежа, средња тежина је у границама 21—26 *g* (вода 80,37 – 79,50%). У овој фази садржај аспарагинске киселине, глутаминске киселине и аспарагина и даље опада, док се садржај аланина и валина константно повећава. Појављује се још једна нова аминокиселина: серин. (Таблица 1).

г) Презрео плод

Плодови су увели, средње тежине 20 – 24 *g* (вода око 75,60%). Садржај аспарагинске киселине, глутаминске киселина и аспарагина и даље опада, док садржај аланина, валина и серина расте (Таблица 1).

Таблица 1

Плод кајсије

Опис плода	асп. кис.	глут. кис.	аспарагин	аланин	валин	серин
а) зелени плод	27 8	43,4	340—433,6	9,2	—	—
б) руди плод	75,8	58 6	449,2	8,7	—	—
в) 1. физиолошки зрео плод	117,2	76,0	661,2	8.2	7,5	—
в) 1а. делимично омекшан плод	54,7	74,5	496,2	24,9	12,5	—
в) 2. тржишна зрелост плода	41,2	50,0	255,2—93,5	3 ,6	13,7	30,5
г) презрео плод	32,2	19,2	57,5	43,9	30,0	34,5

Садржај амино-киселина је изражен у *mg* % (рачунато на свежу супстанцу).*)

Аспарагинска киселина, глутаминска киселина и аспарагин следе, дакле, исти пут: мали садржај у зеленом и тврдом плоду, осетан пораст код плода који почиње да руди, па све до физиолошки зрелог плода када је њихов садржај максималан, тј. у току растења плода. Опадање садржаја ових аминокиселина почиње у фази делимичног омекшавања плода (г-1а) и наставља се све до потпуне зрелости опне.

С друге стране аланин, валин и серин следе исти пут, само супротан претходном. Наиме, ове амино-киселине појављују се у видљивим концентрацијама средином вегетационе периоде (у прелазу из физиолошке зрелости у тржишну зрелост плодова). Аланин има највећи садржај код презрелог плода.

Азот. — Највећи садржај тоталног азота је код плодова у фази физиолошке зрелости (0,43%), а најмањи код зелених и тврдих плодова (0,21%), као и код плодова тржишне зрелости (0,25%).

Б) Семенка плода

У семенци рудог и физиолошки зрелог плода срећу се само аспарагинска киселина, глутаминска киселина и аспарагин У фази зрелог плода (тржишна зрелост) у семенци се појављује и аланин, а у фази презрелог плода и серин. Садржај слободних амино-киселина у семенци је знатно нижи од одговарајућег садржаја у плоду. Максималан садржај слободних амино-киселина је у семенци физиолошки зрелог плода.

За анализу смо узели језгра семенке тежине 0,65—0,71 *g* (вода 32,18—28,46%). Најмањи садржај воде је код презрелог плода.

Таблица 2

Семенка плода кајсије

Опис плода	асп. кис.	глут. кис.	аспарагин	аланин	серин
физиолошки зрео плод	46,5	58,2	145,5	—	—
тржишно зрео плод	88,1	45,1	127,1	9,7—11,7	—
презрео плод	35,8	80,8	58,3	26,9	12,6

Садржај амино-киселина је изражен у *mg* % (рачунато на свежу супстанцу).

Азот. — Садржај тоталног азота у семенци, у поређењу са плодом је висок и варира од 2,79—3,49% и достиже свој максимум код плодова у физиолошкој зрелости.

*) Напомињемо да у таблицама свака бројка претставља средњу вредност од 4—5 анализа, уколико отступања нису већа од 5%. За отступања већа од 5% дали смо граничне вредности.

B) Дршка плода

Одређивање слободних амино-киселина у дршци вршено је повремено. За анализу је узимана цела дршка, средње тежине 1,2 *g* (вода 49,02—46,74%). Најмањи садржај воде је код презрелих плодова.

У дршци зеленог плода аспарагинска киселина и глутаминска киселина имају мање више стабилне вредности. Међутим у дршци рудог плода јавља се осетан пораст ових киселина, док у дршци зрелог и презрелог плода имамо опадање ових киселина. Аспарагин се јавља прилично нередовно. Аланин се јавља само у зрелом и презрелом плоду, са растућим садржајем.

Констатоване су сличне промене у садржају слободних амино-киселина као и у плоду и семенци у одговарајућој фази вегетационе периоде.

Азот. – Дршка зеленог плода садржи 0,34% азота; дршка физиолошки зрелог плода садржи 0,49% азота, а на крају вегетационе периоде плода 0,31% азота.

Таблица 3

Дршка плода кајсије

Опис плода	асп. кис.	глут. кис.	аспарагин	аланин	серин
зелени плод	31,5	29,4	—	—	—
зрели плод (физиолошка зрелост)	101,5	150,0	—	—	—
зрели плод (тржишна зрелост)	50,6	38,3	170,0	28,9	—
презрео плод	42,3	31,7	134,4	38,9	—

II ДЕО

A) Лист кајсије

Листови су били анализирани у току целе вегетационе периоде, све до њиховог сасушења, а такође су анализирани и мртви (опали) листови, узети са земље.

Лист није узиман у рад као целина, него као три издвојена дела: мезофил, нерватура и дршка. Узорци за анализу су узимани на следећи начин: а) нерватура се састојала из главног лисног нерва са припадајућим бочним нервима, изузев огранака сасвим мале нерватуре везане за бочне нерве. Са нерватуром је био увек један мали проценат лисног мезофила (око 5%), који се није дао издвојити; б) мезофил је садржавао нешто нерватуре, која потиче од сасвим малих лисних нерава, везаних за бочну нерватуру.

1) Мезофил

а) Фаза зеленог плода. — У мезофилу се срећу: аспарагинска киселина, глутаминска киселина, аспарагин и аланин.

б) Фаза рудог плода. — У мезофилу се повећава садржај слободних амино-киселина, изузев аланина. Овај пораст се наставља и долази до свог максимума када се на дрвету у већини налазе физиолошки зрели плодови.

в) Фаза тржишно зрелог плода. — Садржај аспарагинске киселине, глутаминске киселине и аспарагина опада. На крају ове фазе аспарагин ишчезава потпуно, док аланин задржава своју ранију вредност.

г) Фаза презрелог и смежураног плода. — Аспарагинска киселина и глутаминска киселина опадају даље, док аланин задржава своју ранију вредност.

д) Опадањем плодова са стабла почиње засебна етапа. — У периоду између опадања последњег плода са стабла и првог мраза (период од отприлике 3 месеца) садржај слободних амино-киселина у мезофилу изгледа овако:

Аспарагинска киселина после једног кратког пада од неколико дана повећава свој садржај поступно и постиже максималан садржај (у наведеној етапи) пре првог мраза.

Глутаминска киселина достиже максималан садржај четири недеље након опадања плодова, да би се затим стабилизовала све до првог мраза.

Аланин се одржава у истим границама у току целе вегетационе периоде до првог мраза.

ђ) После првог мраза (у почетку новембра) аспарагинска киселина опада осетно и у полужутом листу среће се само у траговима. После поновних мразева *ишчезава потпуно.* Глутаминска киселина опада осетно, али не ишчезава после другог и трећег мраза (када су листови већ сасвим жути). У овој фази после мразева јављају се први пут серин и валин. Аланин се осетно повећава.

е) Мртви листови. — Анализе листа нису ограничаване само на листове везане дршком за стабло, него су настављене и на листу опалом са дрвета, који је 1—5 дана лежао на земљи. У мртвим листовима примећује се осетно повећање садржаја слободних амино-киселина, а то повећање је највеће код оних амино-киселина које се јављују тек после првог мраза.

Вода у мезофилу добро развијеног листа, здравог и неоштећеног мразом (зеленог) у току целе вегатационе периоде варира у границама од 63,5—66,7%, док у мртвом листу опада на око 40,0%.

Азот. — Максималан садржај тоталног азота у мезофилу листа је у моменту опадања плода са стабла 2,6%, а минимални садржај је одмах после првог мраза 0,92% (лист је још увек жут). У фази када се на стаблу налазе зелени плодови садржај азота износи 1,46% у мезофилу листа, а у целом листу 1,30%.

Таблица 4

Мезофил листа

	асп. кис.	глут. кис.	аспарагин	аланин	валин	серин
I Плод на дрвету						
зелени плод	30,0—48,9	50,0—72,0	200,0	20,0	—	—
руди плод	63,1	73,3	286,3	20,0	—	—
физиолошки зрео плод	124,2	141,2	264,7	20,0	—	—
тржишни зрео плод	89,3	57,6	164,1	21,8	—	—
презрео плод	29,7	38 6	—	21,1	—	—
II Дрво без плода						
зелени лист (август)	18,9	43,4	—	20,8	—	—
зелени лист (септембар)	30,4	107,0	—	20,1	—	—
зелени лист (октобар)	43,2	54,0	—	21,8	—	—
зелени лист (новем. после првог мраза)	29,0	26,0	—	21,8	—	—
жуто зелени лист (после још два мраза)	—	15,0	—	30,1	36,0	30,1
III Мртав лист						
(2 дана после опадања)	16,0	33.4	—	33,7	38,0	43,3
мртав лист (5 дана после опадања)	16.0	36,0	—	56,0	47,4	70,6

Садржај амино-киселина је изражен у *mg*% (рачунато на свежу супстанцу).

2) Нерватура листа

Вегетациона периода нерватуре је подељена у два дела: етапу када су плодови кајсије на дрвету и етапу када на дрвету нема плодова.

Када се на стаблу налазе само зелени плодови у нерватури се срећу аспарагинска киселина, глутаминска киселина и аспарагин без знатних варијација у садржају. Када плодови заруде са једне стране, садржај овик киселина расте рапидно и њихов садржај је знатно већи него у плоду и мезофилу. На крају ове фазе јавља се по први пут аланин. (Таблица 5).

Прелаз плодова из фазе физиолошке зрелости у фазу тржишне зрелости доводи до пада садржаја аспарагинске киселине, глутаминске киселине и аспарагина. После опадања плодова са стабла пад аспаргинске и глутаминске киселине се

наставља, док аспарагин ишчезава потпуно. У току августа аланин се скоро уопште не јавља, а појављује се тек у септембру.

Одмах после првог мраза, аспарагинска киселина опада у садржају, да би после 24*h* ишчезла потпуно. Међутим аспарагинска киселина се у нерватури мртвог листа јавља са врло високим вредностима, ма да је у жутом листу после другог мраза није уопште било.

Садржај глутаминске киселине тренутно се пење после првог мраза (у зеленим листовима), док у жутим листовима нагло опада. Међутим у мртвом листу садржај глутаминске киселине је врло висок.

И садржај аланина опада после првог мраза, да би опет осетно порастао у мртвом листу.

Валин и серин се у нерватури јављају тек после првог мраза. Њихов садржај у нерватури мртвог листа узетог са земље је врло висок, и тај садржај је утолико већи уколико је лист дуже лежао на земљи. (Таблица 5).

У листовима који су лежали на земљи 5 дана, садржај слободних амино-киселина је за 100% већи од садржаја истих киселина у листу који је лежао само 2 дана на земљи.

Вода у нерватури листа варирала је у границама од 57,7—64,2% (зелени листови) да би у нерватури мртвих листова пала на 40,91%.

Азот. — Минимални садржај тоталног азота је 0,73% у октобру, а максимални је 1,2 % одмах после опадања плодова

Таблица 5

Нерватура листа

	аспар. кис.	глут. кис.	аспараг.	аланин	валин	серин
I Плод на дрвету						
зелени плод	12,0– 27,0	50,0	66,0	—	—	—
руди плод	103,6—257,1	до 300,0	283,2	14,3	—	—
зрео плод	148,2	83,8	190,0	5,6	—	—
II Дрво без плода						
зелени лист (авг. септ.)	100,0—87,9	111,1-84,7	—	8,0—33,6	—	—
зелени лист (крај окт.)	28,8	82,0	—	30,0	—	—
жути лист (ноч. новем. I мраз)	26,0	26,7	—	20,0	—	—
жути лист (још 2 мраза)	—	15,0	—	16,5	40,0	17,6
III Мртав лист						
2 дана после опадања	117,7	88,2	—	65,4	51,1	54,2
мртав лист 5 дана после опадања	120,4	158,8	—	141,2	176,2	70,5

са стабла. У нерватури мртвог листа садржај тоталног азота је 0,82% два дана после опадања, а 5 дана после опадања 0,84%; ово повећања је проузроковано осетним падом садржаја воде у листу, као и у самој нерватури.

Аспарагинска и глутаминска киселина се дакле налазе константно у нерватури листа (само после мразева аспарагинска киселина ишчезава, да би се затим појавила у мртвом листу). Аспарагин ишчезава после опадања плодова са стабла (Таблица 5). Валин и серин се појављују после мразева.

Највећи садржај свих слободних аминокиселина је у нерватури мртвог листа 5 дана после опадања. (Даље нисмо радили мртве листове, јер је ради дужине стајања на земљи долазило 7—8 дана после опадања до распадања листа).

Садржај је изражен у *mg* /₀, (рачунато на свежу супстанцу).

3) Дршка листа. — Вегетациона периода је подељена као и претходне.

У дршци листа, при почетној фази развоја плода (зеленом и тврдом) јављају се аспарагинска и глутаминска киселина, у мање више константним вредностима, док се аспарагин јавља само повремено. Ове киселине постепено повећавају свој садржај у току сазревања плода. Опадање њихових вредности почиње од тржишно зрелог плода (после максималног садржаја при физиолошки зрелом плоду на стаблу); у овој фази јавља се први пут аланин.

После опадања плодова са дрвета аспарагинска киселина, после једног кратког пада у току неколико дана, повећава сукцесивно свој садржај и достиже максималан садржај у октобру, а затим нагло ишчезава после првог мраза. Појављује се поново у осетним концентрацијама (105,6 *mgr*%) у мртвим листовима.

Садржај глутаминске киселине опада у једном краћем интервалу после опадања плода, а затим се стабилизује све до првих мразева. После првог мраза овај садржај осетно пада, али глутаминска киселина не ишчезава сасвим у овој фази вегетационе периоде. У мртвом листу садржај глутаминске киселине се осетно повећава и достиже свој максимум 5 дана после опадања.

После опадања листа са дрвета у лисној дршци нема аспарагина.

Аланин се јавља такође и у жутом листу, али његов садржај сукцесивно опада. Максимум садржаја је у дршци опалог листа.

Валин и серин се јављају после првог мраза и достижу максимум у мртвом листу.

Таблица 6

Дршка листа кајсије

	аспар. кис.	глут. кис.	аспараг.	аланин	валин	серин
I Плод на дрвету						
зелени плод	27,0	38,0	50,0	—	—	—
руди плод	180,0—160,0	198,4	—	—	—	—
зрели плод	110,1	67,3	48,7	35,1	—	—
II Дрво без плода						
зелени лист (а густ)	37,3	48,7	—	—	—	—
зелени лист (септ., окт.)	45,0—100,0	65,5	—	—	—	—
жути лист (после мраза)	—	32,5	—	65,0	55,0	17,8
жути лист (познији мразеви)	—	22,5	—	24,0	25,5	17,9
III Мртав лист	105,6	115,2	—	105,6	153,6	124,8

Садржај слободних амино киселина је изражен у *mg*°/₀ (рачунато на свежу супстанцу).

Азот. — Максималан садржај тоталног азота је у дршци листа у фази, када се на стаблу налазе физиолошки зрели плодови — 0,33°/₀. Минималан садржај је 0,26°/₀ после мразева; у мртвим листовима има 0,32°/₀ азота, при сниженом садржају воде.

Б) Гранчице (бочне) кајсије

Ови делови стабла су повремено анализирани.

Узорак гранчице узимане за анализу имао је средњу тежину 0,47 *g*. Узимали смо онај део гранчице са кога се рачвају листови и који није обрастао тврдом кором стабла.

После првог мраза садржај аспарагинске киселине почиње да опада и после опадања лишћа са дрвета аспарагинска киселина ишчезава сасвим и тек се појављује у рано пролеће са појавом првих пупољака на дрвету (перикарп гранчице је танак и зелен испод дрвенасте коре).

Глутаминска киселина се креће у границама од 23,43—52,6 *mg*°/₀. Пад је осетан после првог мраза. Када листови опадну са дрвета, ишчезава и глутаминска киселина из гранчица и у току целе зиме се не појављује. Њена нова појава је везана за појаву младих пупољака на дрвету.

Аспарагин се у гранчицама не јавља у току вегетационе периоде (уколико је праћена на гранчицама). Аланин се појављује средином септембра, са приличним варијацијама. После првог мраза јавља се још свега једанпут, а затим посве ишчезава. Валин се појављује само после првог мраза, а након опадања лишћа са дрвета ишчезава потпуно.

Таблица 7

Гранчице стабла к-јсије

Вегетац. фаза	асп. кис.	глут. кис.	аланин	серин	валин
зелено лишће на дрв. (авг. септ., окт.)	20,0—55,0	28,4 - 52,6	16,0—44,4	—	—
зелено лишће на дрв. после првог мраза	18,7	11,7	11,7	12,6	14,4—12,8
лишће опало са дрвета	—	—	—	—	—

Садржај је изражен у $mg^{-1}/_0$ (рачунато на свежу супстанцу).

Количина воде у гранчицама је од 47,48—42,4%.

Слободне амино-киселине ишчезавају из гранчица када су оне оголеле, тј. када на стаблу нема више лишћа.

Азот. — Тотални азот се креће у границама од 0,62—0,64%.

Дискусија и закључци

I. Динамика слободних амино-киселина у разним деловима стабла кајсије

Слободне аминокиселине у кајсији могле би се поделити у две групе:

1) Оне, које су „специфичне" за активну вегетациону периоду дрвета, тј. за плод у растењу и сазревању, за зелени лист итд., а то су аспарагин, аспарагинска киселина и глутаминска киселина, и

2) Оне, које су „неспецифичне" за активну периоду дрвета, али које се јављају у току биолошког изумирања његових појединих делова, напр. у презрелом плоду, у жутом листу итд., а то су валин и серин.

Улога аланина засада није се могла у потпуности одредити.

а) Дрво са зеленим плодовима — садржај „специфичних" слободних амино-киселина у свим деловима стабла је мање више константан, са извесном тенденцијом ка порасту. Највећи процентуални садржај ових амино-киселина је у плоду.

б) Дрво са плодовима који руде са једне стране — садржај поменутих киселина се нагло повећава у свима деловима биљке и ово повећање садржаја се наставља до физиолошке зрелости плода.

в) Дрво са зрелим плодовима — садржај поменутих киселина осетно опада. Појављују се нове „неспецифичне" слободне амино-киселине.

г) Дрво са презрелим, смежураним плодовима — садржај „специфичних" слободних амино-киселина у плоду је различит од њиховог садржаја у другим деловима биљке. У овој фази појављују се нове амино-киселине у плоду („неспецифичне") у осетним концентрацијама (напомиње се да се јавља иста појава и код листова при изумирању).

У осталим деловима стабла „специфичне“ аминокиселине не варирају квалитативно, ма да квантитативно нагињу ка опадању. Ово опадање садржаја престаје са опадањем плода са дрвета.

д) Дрво без плодова — у каснијој фази, после опадања плодова, почиње поново повећање садржаја „специфичних“ амино-киселина и одржава се мање више до првог мраза. Њихов апсолутни садржај је знатно нижи од садржаја када су се на стаблу налазили плодови у сазревању.

ђ) Дрво после мраза — у овој фази почиње опадање садржаја „специфичних“ аминокиселина, али се у исто време јављају „неспецифичне“ амино-киселине (исте оне које су се јављале код плода у зрелом и презрелом стању).

е) Мртви листови узети са земље — садржај „специфичних“ слободних амино-киселина је висок; појављују се у релативно високим концентрацијама и „неспецифичне“ аминокиселине, које у одговарајућим деловима биљке нису биле у току целе вегетационе периоде.

ж) После потпуног опадања лишћа почетком децембра слободне амино-киселине, које су се до тада налазиле у гранчицама кајсије, ишчезавају у потпуности и у току децембра, јануара и прве половине фебруара се уопште не јављају у гранчицама. Слободне амино-киселине се јављају у гранчицама са појавом првих цветних пупољака на стаблу. У то време на гранчицама се налази танак слој опне богате хлорофилом испод тврдог омотача гранчице.

Овим закључком су обухваћене све оне слободне аминокиселине које смо ми срели у разним хистолошким деловима биљке.

Треба још једанпут напоменути да аспарагин чини један известан изузетак, пошто се јавља у осетно вишим концентрацијама него остале слободне амино-киселине, а углавном се јавља у сасвим зеленом плоду, у пупољцима листа и цвета, као и у младим листовима. После опадања плода са дрвета аспарагин се више не појављује у стаблу кајсије.

II. Аспарагин и аспарагинска киселина

Према добијеним резултатима може се дискутовати о односу између аспарагина и аспарагинске киселине.

Овај однос је највећи (15 : 1) код потпуно зеленог плода. У току доцнијег развоја плода овај однос опада, тако да код рудог плода износи 5 : 1, а код зрелог плода 1 : 1, док код презрелог плода нешто расте.

Бројни однос аспарагина према аспарагинској киселини у листу је највећи када су на стаблу само зелени плодови (4,5 : 1), а затим се смањује у току сазревања плода.

Аспарагин ишчезава потпуно из листа када се на дрвету налазе углавном само зрели и презрели плодови. Аспарагин се не појављује после опадања плода са дрвета, ни у зеленом,

ни у жутом листу, па ни у мртвом листу, узетом са земље, док се у почетној фази развоја листа аспарагин јавља у великим количинама (пупољак листа и млади лист).

После опадања плода са дрвета, садржај аспарагинске киселине у листу је 2 — 3 пута мањи него у фази када су на стаблу били плодови. Највећи садржај аспарагинске киселине је у листу у фази када су на стаблу физиолошки зрели плодови. Мезофил жутог листа не садржи аспарагинске киселине, али се аспарагинска киселина поново јавља у листу узетом са земље (мртвом).

III. Тоталии азот у плоду и у листу

Мезофил листа садржи отприлике 1,45% азота, када су на дрвету само зелени плодови. У току сазревања плодова садржај азота се повећава и достиже свој максимум од 2,6%. На дрвету без плодова садржај азота у мезофилу опада на 1,10% и на тој вредности се мање више одржава до првих мразева.

Минимални садржај азота у нерватури је 0,73% у току октобра, и временски се подудара са минималним односом азота који потиче од слободних амино-киселина према тоталном азоту. Максимални садржај је 1,2% непосредно после опадања плодова.

Највећи садржај азота је у семенци потпуно зрелог плода — достиже 3,49%.

У плоду је највећи садржај азота код физиолошки зрелог плода, док је у почетној и крајњој фази развоја плода осетно нижи.

IV. Однос између азота слободних амино-киселина и тоталног азота

Израчунавањем односа азота, који потиче од слободних амино-киселина и тоталног азота, у истим хистолошким деловима биљке и у исто време вегетационе периоде, долазимо до интересантних података. Овај однос је израчунаван на следећи начин:

$$\frac{\text{Азот слободних амино-киселина у } \% \times 100}{\text{Тотални азот у } \%}$$

Азот слободних амино-киселина није био одређиван него је израчунаван према садржају слободних амино-киселина.

Плод. — Овај однос опада до фазе презрелог плода, а затим следи незнатан пораст:

за зелени плод	45,6
за руди плод	39,2
за физиолошки зрео плод	28,9
за тржишни зрео плод	26.2
за презрео плод	13,6
за смежуран плод	15,4

Дршка плода. — Поменути однос је у сталном опадању почев од физиолошки зрелог плода: 15,4—7,0—5,2—2,9 (презрео плод.

Мезофил. — Овај однос има највишу вредност у оној фази вегетационе периоде када се у листу налази аспарагин у знатним количинама, тј. све до физиолошке зрелости плода, и креће се у границама од 4,2 до 5,6. Опадањем плодова са стабла овај однос пада на минимум од 0,25%, да би се после попео на 1,1; на тој вредности се задржава до мразева. После првог мраза овај однос износи 1,21, а у мртвом листу 2,1.

Нерватура. — У нерватури је следећи однос: минимум 1,4 и максимум 2,2. У мртвом листу овај однос расте осетно тако да 2 дана након опадања достиже 10,5 а 5 дана после опадања 12,0.

Дршка листа. — Највиша вредност овог односа је у фази физиолошки зрелог плода — 13,8. У фази смежураног, презрелог плода овај однос пада на минимум од 1,8, а у дршци мртвог листа достиже вредност од 26,1.

Гранчице. — Однос амино-азота који потиче од слободних амино-киселина према тоталном азоту је скоро константан у границама од 1,1. После првог мраза однос пада на 0,56.

Да ли би ове вредности могле бити известан показатељ у решавању проблема асимилације у вези амино-азота? Свакако да је то тако. Треба, ипак, пре свега решити проблем односа неорганског азота према органском азоту у тоталном азоту листа. Исто тако се поставља питање: у којој мери азот аспарагина служи за синтезу других амино-киселина (као резерва) амино-групе као и то на који начин учествује у синтези беланчевина?

Извод

1) Аспарагинска киселина, глутаминска киселина и аспарагин су слободне амино-киселине које се јављају у фази растења плода и у фази зеленог листа, тј. оне су специфичне за активну вегетациону периоду ових делова биљке. Међутим, у фази биолошког изумирања, тј. код презрелог плода и жутог листа, појављују се нове слободне амино-киселине: серин и валин. (Њихова појава је карактеристична у фази формирања плода и листа, тј. при синтези ткивних беланчевина, као и при разградњи истих у току биолошког изумирања). Аланин се јавља у прелазној фази.

Аспарагин се јавља у максималним количинама у деловима плода и листа који су у активном растењу: (цветни пупољак, плод до максималног пораста, семенка у фази формирања итд.)

Биолошки активна фаза и фаза биолошког изумирања су карактеристичне дакле по својим слободним амино-киселинама.

2) Највећа концентрација слободних амино-киселина је у мезофилу листа, у фази када на стаблу имамо плодове до физиолошке зрелости. После опадања плода садржај слободних амино-киселина у свим деловима листа осетно опада.

3) Гранчице не садрже слободних амино-киселина у току биолошки неактивне фазе, тј. у току зимских месеци, када на дрвећу нема лишћа. Слободне амино-киселине се јављају у гранчицама тек са појавом танке зелене опне испод коре, тј. 5 — 7 дана после првих цветних пупољака.

4) Максималан садржај тоталног азота (од свих делова биљке) је у семенци физиолошки зрелог плода.

Хемиски институт
Српске Академије Наука
Београд

Примљено 11 августа 1958

RÉSUMÉ

Dynamique des acides aminés libres dans l'abricotier, en cours de la période de végétation

par
A. F. Damanski et Milka Benaček-Milenković

1) L'acide aspartique, l'acide glutamique et l'asparagine sont des acides aminés libres qui apparaissent dans la phase de la croissance du fruit et dans la phase de la feuille verte, c'est-à-dire ils sont specifiques pour la période végétative active de ces parties de l'arbre. Cependant, dans la phase de la dépérition biologique, c'est-à-dire chez le fruit trop mûr et dans la feuille jaune, apparaissent les nouveaux acides aminés libres: la sérine et la valine. L'alanine apparait dans la phase du passage.

L'asparagine apparait en taux maximum dans ces parties du fruit et de la feuille qui sont en croissance (boutons des fruits; fruit jusqu'à sa croissance maximum, c'est à dire jusqu'à la maturité physiologique; semence dans la phase de sa formation etc.).

La phase biologique active et la phase du dépérissement biologique sont donc caractéristiques par leurs acides aminés libres.

2) La concentration des acides aminés dans le mésophyle de la feuille est la plus grande, quand les fruits sont sur l'arbre — jusqu'à la phase de la maturité physiologique. Le taux des acides aminés libres baisse considérablement dans toutes les parties de la feuille après la chutte des fruits.

3) Les branchettes ne contiennent pas des acides aminés libres pendant la phase biologique non active, c'est à dire au cours des mois d'hiver, quand sur l'arbre il n'y a pas des feuilles. Les acides aminés libres apparaissent dans les branchettes seulement avec l'apparition de l'epicarpe mince et vert au des

sous de leur écorce, 5—7 jours après l'apparition des boutons des fleures sur l'arbre.

4) Le taux maximum de l'azote total est dans la semence des fruits physiologiquement mûrs.

Institut de Chimie
de l'Academie serbe des Sciences
Beograd

Reçu, le 11 Août 1958

Литература

1) *Vickery H. B., Cold Spring Harbor,* Symposia on quantitative Biology 6,67, 1938
2) *Vickery H. B., Pucher G. W., Wakeman A. J., Leawenworth C. S.,* Connect. Agric. Exp. Stat. Bull. № 399, 1937, № 407, 1938, № 424, 1939.
3) *Браунштајн А. Е.,* Биохимија аминокислотног обмена, Академија медицинских Наука СССР-а Москва 1949 (стр. 182)
4) *Chibnall A. C.,* Protein metabolism in the plant, Yale Univ. Press, New Haven 1939
5) *Браунштајн А. Е.* Зборник „Ферменти" Изд-во АН СССР-а 1940, стр. 27
6) idem 2)
7) *Armstrong R. H.* Journal Sci. Food Agric. April 1951
8) *Patton A. R.* and *Hill E. G.,* Science Vol 108, № 2815, 659, 1948
9) *Hulme A. C.* Journal Sci. Food Agric. April 1951
10) *Boulanger P., Biserte G.* et *Scriban R.,* Annales de la nutr. et de l'alim. Vol. 5, 199, 1951
11) *Forsyth W. G. C.,* Nature (London) 164, 25—26, 1949
12) *Block J. R.* and *Bolling B. S. D.,* The amino acid composition of proteins and foods 1947, Springfield
13) *Damanski A.* et *Bakarčić M.,* Bull. Acad. Serbe des Sci. 1951, 1, 163
Damanski A. et *Topalović R.,* Id. 1951, 1, 129
Damanski A. et *Stanimirović,* S. Bull. de la Soc. de Chimie Bio. № 7—8, 1952, 821—822.
14) *Herman, Bickel* et *Fanconi,* Helvaetica Paediatrica Acta Vol. 4, 1949, 5, 397
15) *Awapara J.,* Arch. of Biochemistry Vol. 19, № 1, 1948
16) *Dakin J.,* Journal. Biol. Chemistry 1920, 44, 499 i Zts, phys. Chemie 1923, 180, 159
17) *Consden, Gordon* and *Martin,* Biochem. Journal 38, 224, 1944
18) *Awapara J.,* Texas Reports on Biology and Medec. Vol. 8, № 2, 117, 1950

Анализа концентрата савског и дунавског песка

од

Ђорђа Стефановића и Томислава Јањића

Анализе савског и дунавског песка претстављају први део обимнијег рада који се састоји у систематском испитивању песка свих наших већих река и њихових притока на ређе елементе који би се налазили у том песку и у најмањим количинама. Одређивања би се вршила узводно више ушћа појединих притока а евентуално и у њиховом току. На тај начин би се утврдило да ли се и на коме месту у сливу неке реке налазе веће количине ретких елемената.

У овоме раду износимо анализе концентрата савског и дунавског песка у близини Београда.

Савски песак је узет с леве обала Саве, с места које се налази отприлике на пола пута између жељезничког и путничког моста код Београда и то пошто се вода повукла. Дунавски песак је узет са пешчаног спруда који се налази близу леве обале Дунава око 500 метара узводно од пристаништа у Земуну. Овај спруд се појавио тек пре 7–8 година и дуг је око 100 а широк око 20 метара. Вода која га дели од леве обале је плитка и може се прегазити.

Како се већина ретких елемената налази само у малим количинама и то у специфички тежим деловима песка било је потребно да се за анализу припреми концентрат. Испирањем у карлици добили смо најпре специфички теже делове песка па смо затим, да би се ослободили великих количина гвожђа, помоћу магнета одвојили магнетит. На тај смо начин добили из савског песка 0,067% концентрата (670 *g* на

Таблица 1

	Главни састојци	Елементи заступљени у мањој количини	Трагови
Концентрат савског песка	*Fe, Ca* SiO''_3, CO''_3	*Ti, Al, Cr, Zr, Mg, Na, K* PO'''_4	*Mn*
Концентрат дунавског песка	*Fe, Ti,* SiO''_3	*Al, Zr, Mn, Ca, Mg, K*	PO'''_4

тону) и 0,005% магнетита (50 *g* на тону) а из дунавског песка 0,084% концентрата (840 *g* на тону) и 0,007% магнетита (70 гр. на тону). У таблици I дат је упоредо квалитативан састав једног и другог концентрата.

Концентрат добивен из савског песка и поред дуготрајног испирања садржи знатне количине калцијум карбоната и калцијум фосфата, који се лако могу одвојити растварањем у разблаженим минералним киселинама. Дунавски концентрат не садржи калцијум карбоната, а фосфати се налазе само у траговима. Занимљиво је и то да дунавски концентрат садржи мале количине мангана, а савски хрома.

Како су цирконијум и титан од економског значаја, а титан се сем тога налази и у већим количинама, то смо ова два елемента и квантитативно одредили. Цирконијум је одређен таложењем у облику фосфата и мерењем у облику ZrP_2O_7 (1), а титан визуелним колориметриским упоређењем награђене пероксититанове киселине (2). Пошто су количине титана у концентрату дунавског песка биле велике, то нисмо могли да се ослонимо само на колометриско одређивање. Због тога смо титан одвојили од алуминијума и гвожђа и одредили га гравиметриски мерењем у облику TiO_2 (3). Добивени су ови резултати.

Таблица 2

Концентрат савског песка			Концентрат дунавског песка			
Р. број одређивања	% ZrO_2	% TiO_2 (колориметриски)	Р. број одређивања	% ZrO_2	% TiO_2 (колориметриски)	% TiO_2 (гравиметриски)
1	1,4	—	1	0,9	14,6	15,1
2	1,5	5,4	2	1,0	15,0	15,3
3	1,4	5,4	3	1,1	(14,0)?	—

Извод

У циљу систематског проучавања песка наших река на ређе елементе извршена је анализа концентрата савског и дунавског песка. Из савског песка је добивено 0,067% концентрата (670 *g* на тону), а из дунавског 0,084% концентрата (840 *g* на тону). С обзиром на економску важност квантитативно су одређени *Zr* и *Ti* и нађено је да концентрат савског песка садржи 1,4% ZrO_2 и 5,4% TiO_2 а концентрат дунавског песка 1,0% ZrO_2 и 15,0% TiO_2.

Хемиски институт
Природно-математичког факултета
у Београду

Примљено 23 јула 1953

SUMMARY

The Analyses of the Concentrate obtained from the Sand from Rivers Sava and Danube

by

Gjorgje Stefanović and Tomislav Janjić

With a view to a systematic investigation of the rare elements in the sand from our rivers, analyses have been made of the concentrate obtained from the sand from the rivers Sava and Danube. The concentrate obtained from the sand from Sava amounted to 0,067% (670 *g* per ton), and that from Danube to 0,084% (840 *g* per ton). Taking into account the economic importance of this sand, *Zr* and *Ti* have been determined, and it has been found that the concentrate from Sava contains 1,4% of ZrO_2 and 5,4% of TiO_2, and that from Danube 1,0% ZrO_2 and 15,0% TiO_2.

Institute of Chemistry
Faculty of Sciences
Beograd

Received, July 23th, 1958

Литература

1) *Kolthoff-Sandell*: Анорганска квантитативна анализа, (1951), 686.
2) Ibid. 671.
3) *F. P. Treadwell*: Квантитативна хемиска анализа, (1952), 83.

Апарат за одређивање степена мерцеризовања апсорпцијом баријум хидроксида

од

Мира Арсенијевића и Живослава Ристића

За одређивање степена мерцеризовања памука постоји већи број аналитичких метода, са којима можемо са доста добром тачношћу, да констатујемо како степен мерцеризовања, тако исто и квалитетну разлику мерцеризованог и немерцеризованог материјала. У прву групу квалитативних метода спадају методе по *J. Hübner*-у и *O. Mecheels*-у[1]) и микроскопске методе, а у другу групу квантитативних метода убрајају се методе микроскопског одбројавања по *P. Krais*-у[2]) по *Hübner*-у и *Haller*-у[3]), метода дијаграма скраћења по *Clibens*-у и *Geak*-у[4]) и метода баријумног броја по *Neal*-у и *Edelstein*-у[5]). Од квантитативних метода последња, тј. метода баријумног броја најновија је и даје релативно најтачније резултате. Ми смо покушали да је конструисањем погодне апаратуре учинимо погодном за примену у индустрији при контроли степена мерцеризовања.

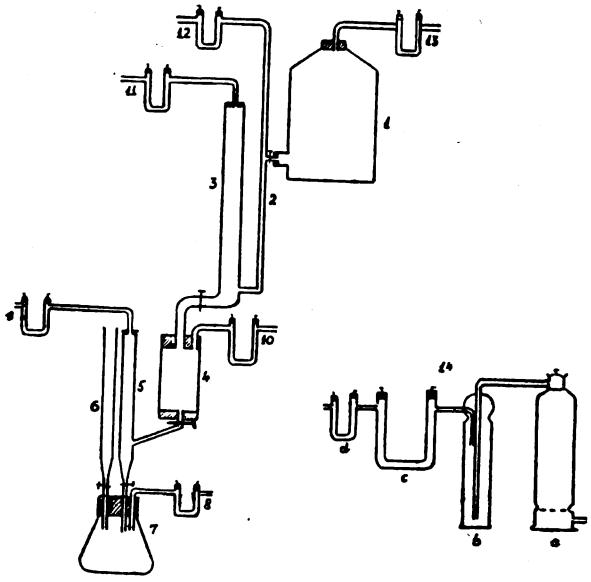
Метода баријумног броја заснива се на чињеници, да мерцеризован памук има већу апсорпциону моћ за баријумхидроксид него сирови памук и да уколико степен мерцеризовања расте утолико се линеарно повећава степен апсорпције баријумхидроксида на мерцеризованом памуку.

Да би се при натапању с раствором баријумхидроксида памучни узорци добро оквасили, они се морају претходно кувати један сат у раствору који садржи 1% текстилног сапуна и 0,2% Na_2CO_3. Скробљени или апретирани материјал мора се најпре ослободити скроба и апретуре, исто тако материјал бојен анилинским црним мора се на одговарајући начин припремити за одређивање степена мерцеризовања.

За одређивање баријумног броја мерцеризовани и немерцеризовани узорци једног истог памучног предива или тканине натапају се одређеним бројем милилитара 0,2 *n*-ним раствором $Ba(OH)_2$ и оставе под нормалним условима да се врши атсорпција за време од два сата. По завршеној атсорпцији узима се један део преосталог раствора и титрише са 0,1 *n*-ним раствором *HCl*. Баријумни број добија се по обрасцу: $\frac{a-b}{a-c}$ 100 где је *a* утрошен број милилитара 0,1 *n*-ног

раствора *HCl* код контролне пробе, *b* утрошен број милилитара 0,1 *n*-ног раствора *HCl* за титрацију раствора баријумхидроксида у коме је био натопљен мерцеризован памук и *c* утрошен број милилитара 0,1 *n*-ог раствора за титрацију раствора у коме је био натопљен немерцеризован узорак.

Да бисмо могли вршити контролу степена мерцеризације ми смо мерцеризовали предиво, а не тканину, јер је ово лакше вршити у лабораториским размерама. Ради равномернијег квашења памука раствору смо додавали 3% средства за квашење, које се састоји из 90% крезола у 10 % ксилола. Предиво се затегне тегом чија тежина износи до 40% од тежине под којим би се оно прекинуло. Затим се дода раствор натријумхидроксида од 30 *Bé* са средством за квашење и предиво држи 60 до 90 секунди на температури од 12—18°. Испирање се врши топлом водом (50—60°), затим хладном, па онда раствором 0,3%-не сумпорне киселине, најзад хладном водом до потпуно неутралне реакције



Сл. 1

За одређивање баријумног броја конструисали смо апаратуру дату на сл. 1. Ту су означени са 1 боца са 0,25 *n*-ним раствором $Ba(OH)_2$, са 2 доводна цев за раствор, са 3 бирета за одмеравање раствора за атсорпцију, са 4 реактор за апсорпцију, са 5 бирета за мерење раствора после атсорпције, са 6 бирета са 0,1 *n*-ним раствором *HCl* за титрацију, за 7 ерленмајер у коме се врши титрисање, за 8—13 U-цеви напуњене натронкречом и са 14 батерија за пречишћавање ваздуха од CO_2, која се састоји од торња, испиралице, еви са натронкречом и контролне U-цеви.

Батерија за пречишћавање ваздуха и вакуум-пумпа укључују се према потреби на појединим местима апаратуре, а у зависности од тога шта се жели радити. Например, ако се жели да се очисти апаратура од ваздуха који садржи угљендиоксида онда се батерија укључи на отвор 8, а вакуум-пумпа на отвор 11 одн. 12. Кад се жели да се обави пуњење бирете 3 са раствором баријумхидроксида, онда вакуум-пумпу треба укључити на отвор 11 и отвор 12 затворити, а батерију за пречишћавање ваздуха укључити на отвор 13 итд. На овај начин можемо да манипулишемо са раствором у апаратури, а да при том он не дође у додир с атмосферским ваздухом.

Апсорпција и титрација врше се на следећи начин. Измерена количина памучног узорка добро иситњена на дужине до 10 *mm* стави се у реактор, апаратура добро затвори и прочисти пропуштањем чистог ваздуха. После овога се у реактор упушта одређени број милилитара раствора баријумхидроксида и остави два сата да се на собној температури обави апсорпција. После два сата преостали раствор се помоћу пумпе преведе у бирету (5), из које се сипа 10 *ml* у ерленмајер и титрише раствором *HCl*. Из добијених бројева израчунава се баријумни број, који код добро мерцеризованог памука достиже висину до 160.

Реактор у коме се врши апсорпција је стаклени цилиндар висине 10 *cm* и пречника 3 *cm*. Затворен је гуменим запушачем, а у вези је с горњим и доњим делом апаратуре као и спољном атмосфером. Веза са спољном атмосфером је потребна за испуштање ваздуха приликом увођења раствора баријумхидроксида. За сериска испитивања потребно је имати више реактора, који се могу укључивати у апаратуру један после другог.

С времена на време, када се укаже за то потреба, апаратуру треба потпуно демонтирати и опрати, да би се отклониле све сметње при раду, као например, сметња насталих од сасушених капљица раствора баријумхидроксида итд.

Технолошки факултет, Београд
Завод за Механичку технологију

Примљено јуна 1958

SUMMARY

A New Apparatus for Barium Number Determination as a Measure for the Mercerising Grade

by
M. Arsenijević and Ž. Ristić

A new apparatus for Barium number determination is devised to prevent the standard solution of bariumhydroxide from the action of athmospheric CO_2. From figure 1 different devices of the apparatus can be seen: bottle with 0,25 *N* $Ba(OH)_2$ (1), conducting tube (2), burette for measuring the necessary

quantity of standard solution for adsorption (3), reaction vessel for adsorption (4), burette for the standard solution of $Ba(OH)_2$ after adsorption (5), burette for the standard solution of HCl (6), conical flasc for titrating (7), U tubes with soda lime (8—13), usual battery for the purification and drying of air.

The manipulation of the apparatus is the folowing: If it is desired to clean the whole apparatus the battery should be connected at (8) and the vacuum pump at 11 or at (12). If it is desired to fill up the burette (3) the vacuum pump should be connected at (11) and the battery at (13), and so on.

Faculty of Technology, Beograd
Institute for Mechanical Technology

Received, June 1953.

Литература

1) *E. Merck*, Chem. techn. Untersuchungsmethoden (1939) стр. 19.
2) *E. Merck*, Chem. techn. Untersuchungsmethoden (1939) стр. 166.
3) *Hugo Glafey*, Handwörterbuch der gesamten Textilkunde, Berlin (1937) стр. 518—519.
4) *E. Merck*, Chem. techn. Untersuchungsmethoden (1939) стр. 168.
5) *S. Edelstein*, Application of the Barium Number Derminations, Rayon Textile Monthly 5, 94—96 (1946).

Некролог

Инж. Милорад Р. Лалић

доцент Технолошког факултета, Техничке велике школе у Београду

Четвртог марта 1954 године напрасно је преминуо инж. Милорад Лалић, доцент Технолошког факултета.

Пок. Лалић родио се 10 октобра 1903 г у Београду, где је завршио основну школу и реалку. Дипломирао је на Технолошком отсеку Техничког факултета Универзитета у Београду за инжињера технолога 1930 године. Постављен је за асистента дневничара на Технолошком отсеку 1931 г, а по положеном асистенском испиту 1937 г за указног асистента. Године 1947 изабран је за доцента Технолошког факултета за предмет Органска хемиска технологија, а 1953 предложен је од стране факултетског савета Технолошког факултета за ванредног професора.

Пок. Лалић имао је за собом 20 година рада у технолошкој струци. Поред редовног рада као асистент и наставник у школи, пок. Лалић радио је активно у индустрији. Тако је у барутани „Обилићево“ радио на синтези органо-металних једињења и на синтези цијановодоничне киселине из угљенмоноксида и амонијака. Руководио је подизањем инсталација за израду анилинхлорхидрата и дифениламина, међупродуката за производњу бојног отрова адамсита, а руководио је и самом производњом овог бојног отрова. Као стручни надзорни орган Произвођачке задруге шећерне репе контролисао је и радио на производњи шећера током шест кампања. У својству хонорарног стручног управника предузећа „Биљана“ у Београду радио је на производњи сиришта у праху и течности. У истом предузећу је поред контроле израде читавог низа фармацеутских препарата усавршио производњу средстава за заштиту биља и семена. Као стручни и надзорни орган радио је затим у фабрици сапуна „Јасна“, а у „Стано-лабораторији“ израђивао је глукозу за интравенозне инјекције. По ослобођењу, а по одлуци Савета Министарства индустрије управљао је предузећем за израду туткала, коштане масти и коштаног брашна у Земуну.

Пок. Лалић је извршио читав низ различитих експертиза и хемиско-техничких анализа за потребе наше радиности и индустрије и дао низ стручних мишљења по појединим актуелним проблемима производње, што је умногоме допринело правилном раду појединих погона и омогућило остварење појединих адаптација и рационализације.

Пок. Лалић објавио је следеће радове:

1) Јодометриско одређивање тионалида (Гласник хемиског друштва, 11, св. 1—2). У овом раду детаљно је испитан утицај различитих

фактора на оксидацију β-аминонафталида тиогликолне киселине у дитионалид јодом са циљем да се провери могућност употребе тионалида за јодометриско одређивање бакра, сребра и живе. Нађено је да поменута реакција оксидације зависи од времена трајања, од концентрације јода, јодид јона и водоничних јона, а да не зависи од утицаја светлости, те да се као јодометриска метода за одређивање живе, бизмута и бакра може употребити при малим концентрацијама метала. Сем у уобичајеним рефератним часописима овај је рад цитиран и у раду *C. J. Radden*-а (Anal. Chem. **21**, 183 (1949).

2) Јодометриско одређивање трихлор, трибром, монобром сирћетне киселине и сулфанилне киселине (Гласник хем. друштва, **14**, 111(1949). У овом раду испитани су услови под којима се може извршити јодометриска титрација поменутих киселина. Утврђено је да се титрација прве две киселине може извршити директно, док се код других запажа утицај времена трајања титрације, као и да је за постизање тачних резултата потребна четири пута већа количина калијумјодида од стехиометриски израчунате.

3) Одељак „Гума“ као књига XI Технологије техничког материјала.

4) Скрипта: Органска хемиска технологија природних производа.

Од поменутих стручних радова пок. Лалића треба нарочито истаћи успех у производњи сиришта и средстава за заштиту биља, чија је реализација деликатна и комплексна и захтева нарочиту способност.

Још у већој мери треба подвући пуштање у рад фабрике туткала у Земуну. У ратом опустошеној и опљачканој земљи ово је претстављало нарочити подвиг, коме је пок. Лалић својом технолошком спремом, даровитошћу и њему својственим односом према људима био потпуно дорастао.

Оставио нас је сувише рано. Али ће међу нама остати вечна и неизбрисива успомена на благог, пуног доброте Лаше, који је с нама радио преко двадесет година и чији ћемо губитак трајно осећати као болну празнину.

А. Леко

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 2

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за целу 1954 годину, за књигу 19 (10 свезака) за ФНРЈ је

1000 Динара

За иностранство **1200** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 4 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **100** динара, а за иностранство **120** девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г. изузев неколико свезака. Цена је **100** динара за сваку свеску односно **120** девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

Српско хемиско друштво, Београд, издаје стручни хемиски часопис

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

који ове године улази у своју пету годину излажења.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ доноси:

- чланке у којима се стручно третирају сви проблеми наставе хемије на свим школама у земљи;
- чланке у којима се третирају проблеми из технике извођења огледа у настави;
- чланке из историје хемије;
- реферате из појединих области хемије;
- чланке у којима се третирају проблеми домаће хемиске индустрије;
- новости из науке и технике; приказе дела која се објављују у хемиској литератури, библиографију итд.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ намењен је свима хемичарима и техничарима, библиотекама свих школа — виших и средњих, библиотекама и читаоницама установа и предузећа хемиске струке у ФНРЈ.

Годишња претплата на „ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ (за једну књигу, шест свезака) износи **600** динара. Цена једној свесци је динара **100**. За чланове Српског хемиског друштва, студенте и ђаке свих школа у земљи цена **240** односно **40** динара. Могу се добити и комплетна годишта за: 1951 (цена 240 дин.), 1952 (цена 480 дин.) и 1953 (цена 480 дин.). Могу се добити и поједине свеске по цени од 40 односно 80 динара по 1 комаду.

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

За сва обавештења обратити се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка велика школа, Булевар Револуције 73. Телефон 44-133.

Књига 19 1954 Свеска 3

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД
Књига 19 1954 Свеска 3

Индекс преламања водених раствора смеша пиридина са сумпорном, фосфорном и трихлорсирћетном киселином

од

Н. А. Пушина и М. Ненадовића

Одређивање индекса преламања бинарног система у циљу проучавања његове хемиске природе примењује се обично у оним случајевима, кад су не само компоненте, већ и једињења која оне могу стварати, течне супстанце на температури експеримента. Међутим, ако су једна или обе компоненте или једињење које оне граде на температури мерења чврсте супстанце, то одређивање индекса преламања таквих чврстих смеша не може се извести на уобичајени начин. Али, ако се компоненте и све њихове смеше растварају у неком растварачу, то одређивање њиховог индекса преламања постаје могуће. Само се по себи разуме, да за растварач мора бити изабрана она супстанца, која је хемиски неутрална у односу на компоненте испитиваних смеша. Сам раствор мора да буде, по могућству, што концентрованији како би се узајамно дејство компонената што више испољило.

У овом раду учињен је покушај. да се реши питање да ли је и у којој мери метода одређивања индекса преламања у растворима погодна за проучавање хемиске природе бинарних смеша. У ову сврху проучена су три бинарна система и то: пиридин + сумпорна киселина, пиридин + фосфорна киселина и пиридин + трихлорсирћетна киселина. Као растварач узета је у сва три случаја вода.

Вода је била претходно пречишћена вишеструком дестилацијом. Испитиване супстанце биле су најбољег квалитета који се могао добити у трговини. Осим тога, пиридин је пре употребе био пречишћен вишеструком дестилацијом; трихлорсирћетна киселина била је пречишћена кристализацијом, док је у препаратима сумпорне и фосфорне киселине садржај воде био одређен аналитичким путем

Смеше су састављане на тај начин, што је свака од њих садржавала 50 теж. % воде, док су се преостали 50 теж. %

састојали из збира тежина обе растворене компоненте. У таблицама и на дијаграмима $n_D^t - c$, однос растворених компонената изражен је у молекулским процентима, при чему је збир обе растворене компоненте чинио 100 мол %.

Мерење индекса преламања вршено је помоћу *Abbé*-овог рефрактометра. Температура приликом мерења била је константна са тачношћу до 0,1°*C*.

У таблицама и дијаграмима означавају:

n_D^t – индекс преламања на одговарајућој температури

Δn_D – разлику између измерене величине индекса преламања и израчунате на основу правила мешања.

1. Пиридин + сумпорна киселина

Сумпорна киселина која је употребљена за састављање смеша била је претходно аналитички испитана на садржај воде, који је узет у обзир при састављању смеша. Све смеше пиридина са сумпорном киселином у 50%-ном воденом раствору биле су течне на собној температури и зато је њихов индекс преламања одређиван на 20°.

Н. Пушин и *З. Милер*)* показали су, да се при мешању водених раствора пиридина са воденим растворима сумпорне киселине врши знатна контракција запремина течних смеса. Максимум концентрације одговара концентрацији од 33,3 мол. % сумпорне киселине. Овој концентрацији одговара и максимум вискозитета поменутих раствора. У вези са повећањем концентрације запремине, разуме се, мора се повећати и индекс преламања смеша.

Резултати наших испитивања индекса преламања смеша пиридина са сумпорном киселином у 50% воденом раствору налазе се у таблици I, а графички су приказани на сл. 1.

Таблица I

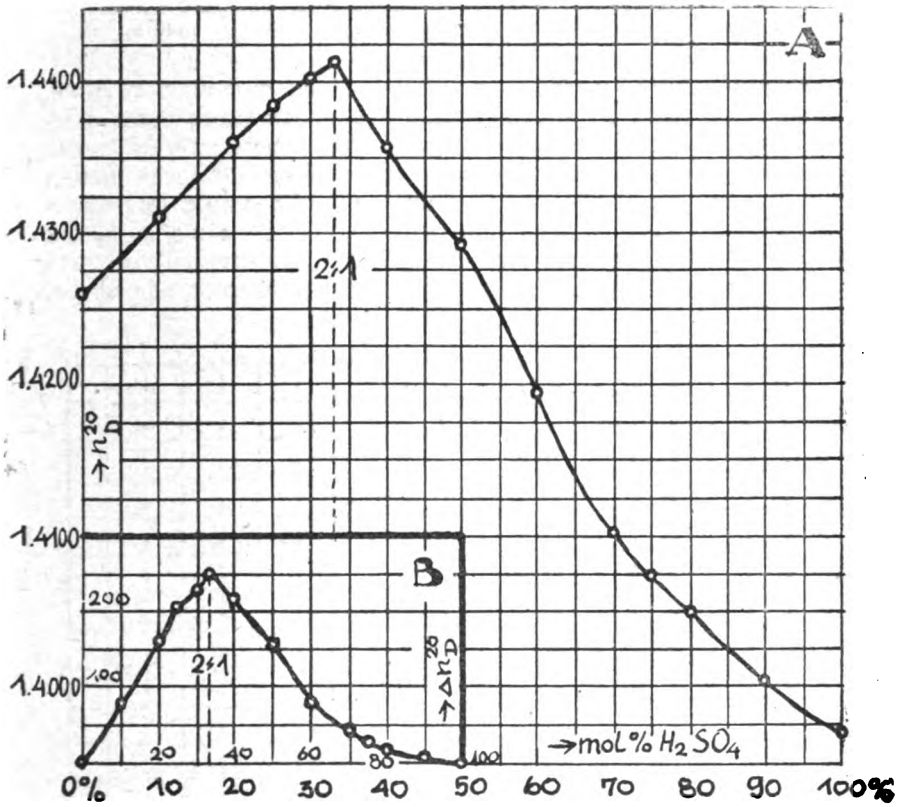
Пиридин + сумпорна киселина – Pyridine + sulfuric acid

$mol\%H_2SO_4$	$n_D^{20°}$	$\Delta n_D^{20°}$	$mol\%H_2SO_4$	$n_D^{20°}$	$\Delta n_D^{20°}$
0	1,4260	—	50	1,4268	153
10	1,4309	83	60	1,4170	85
20	1,4360	158	70	1,4102	46
25	1,4384	204	75	1,4074	33
30	1,4402	232	80	1,4050	22
33,3	1,4413	250	90	1,4006	9
40	1,4358	214	100	1,3968	

За 50%-ни раствор пиридина је $n_D^{20°} = 1,4260$, а за 50%-ни водени раствор сумпорне киселине 1,3968. При додавању сумпорне киселине раствору пиридина, индекс преламања смеша не смањује се, већ се, напротив, повећава и

*) Овај рад штампаће се у Глас. хем. друш., Београд, 19 (1954).

постиже максималну вредност, тачно као и на дијаграму вискозитета при концентрацији 33,3 мол % сумпорне киселине ($n_D^{20°}$ = 1,4413).



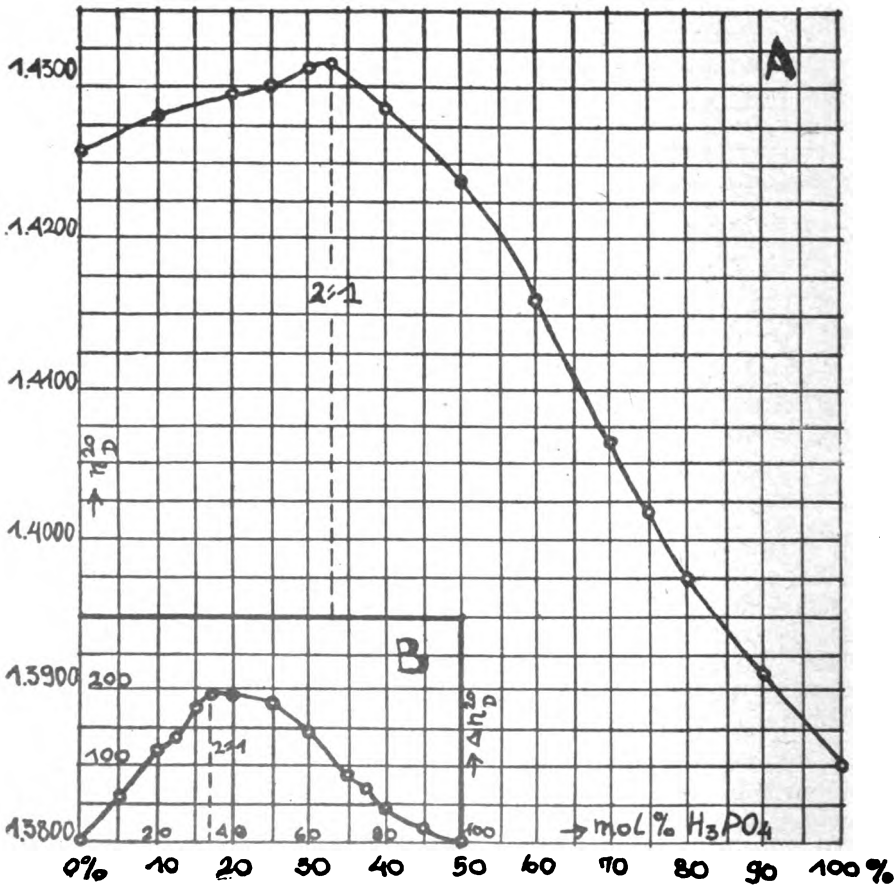
Сл. 1

Дијаграм индекса преламања $n_D - c$, као што се види на сл. 1А, састоји се из две гране, које се међусобно секу у максималној тачки, која тачно одговара саставу једињења које садржи 2 мола пиридина на 1 мол сумпорне киселине. Нема сумње да ова чињеница указује на то, да у 50%-ном воденом раствору постоје молекули једињења дипиридинсулфата, $(C_5H_5NH)_2 \cdot SO_4$.

Максимум отступања индекса преламања од средње аритметичке величине, Δn_D (сл. 1В), сасвим као и у случају вискозитета, такође одговара концентрацији од 33,3 мол % сумпорне киселине. И ова чињеница пружа још један доказ више, да и у воденом раствору постоје у знатној мери очувани молекули дипиридинсулфата.

2. Пиридин + фосфорна киселина

Као тробазна киселина фосфорна киселина гради три типа соли $MH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$, где је M алкални метал. Различити индикатори, као што су метилоранж, диметиламиноазобензол, фенолфталеин, тринитробензол, могу да служе као реагенси на различити степен киселости фосфорне киселине. Исто тако помоћу разних физичко-хемиских метода, као например, мерењем проводљивости електричне струје, константе јонизације, индекса преламања, специфичне тежине, вискозитета, топлоте неутрализације у растворима соли фосфорне киселине, можемо одредити различити степен њене неутрализације и доказати различити степен активности њених трију водоникових јонова. Као што ћемо доцније видети, и у нашем случају, одређивање индекса преламања водених раствора смеша пиридина са фосфорном киселином допушта да докажемо постојање у раствору дипиридинфосфата, $(C_5H_5NH)_2HPO_4$.



Сл. 2

Фосфорна киселина, која је употребљена за састављање смеша, претходно је била испитана гравиметриски и садржај воде у њој био је узет у обзир при приправљању 50%-ног раствора.

Резултати испитивања овог система дати су у таблици II, а на сл. 2 приказани су графички.

Таблица II

Пиридин + фосфорна киселина — Pyridine + phosphoric acid

$mol\%H_3PO_4$	$n_D^{20°}$	$\Delta n_D^{20°}$	$mol\%H_3PO_4$	$n_D^{20°}$	$\Delta n_D^{20°}$
0	1,4258	—	50	1,4240	182
10	1,4280	59	60	1,4160	146
20	1,4296	120	70	1,4065	91
25	1,4300	145	75	1,4020	76
30	1,4310	174	80	1,3975	43
33,3	1,4317	192	90	1,3911	20
40	1,4285	190	100	1,3850	—

Дијаграм индекса преламања: $n_D - c$ (сл. 2А) састоји се, као и у претходном систему, из две гране, које се међусобно секу у максималној тачки, која лежи при концентрацији од 33,3 мол. % фосфорне киселине. Као и у систему пиридин + сумпорна киселина, и овде је индекс преламања свих смеша знатно већи од његових средњих аритметичких вредности. Максимум отступања индекса преламања од средњих аритметичких вредности (дијаграм $n_D - c$ на сл. 2В) лежи при концентрацији 33,3—40 мол % фосфорне киселине. На основу ових чињеница можемо извести закључак да у 50%-ном воденом раствору постоји једињење састављено из 2 мола пиридина и 1 мола фосфорне киселине, што одговара дипиридинфосфату, $(C_5H_5NH)_2HPO_4$, у знатној мери неразложено. Ово једињење је аналогно неорганским секундарним солима фосфорне киселине, например, динатријумфосфату, Na_2HPO_4.

3. Пиридин + трихлорсирћетна киселина

Трихлорсирћетна киселина пре употребе била је пречишћена вишеструким прекристалисавањем. Температура кристализације била је 58,2°.

50%-ни водени раствор који је садржавао еквивалентне количине пиридина и трихлорсирћетне киселине излучивао је кристале на собној температури. При загревању ове смеше кристали су се растварали у течној фази. На температури од 60° све смеше пиридина са трихлорсирћетном киселином у 50%-ном воденом раствору биле су течне и потпуно хомогене. Због тога сва мерења индекса преламања вршена су на температури од 50°.

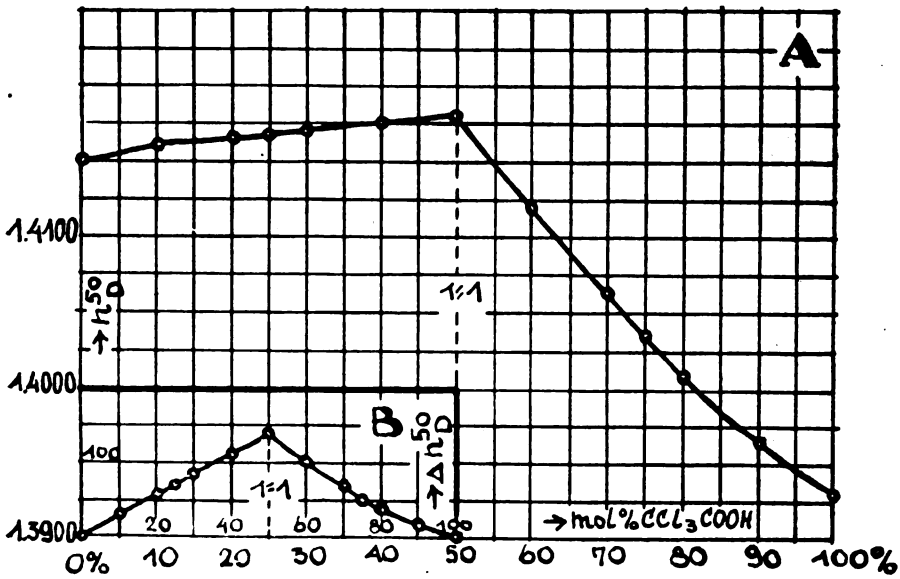
Резултати испитивања смеша пиридина са трихлорсирћетном киселином налазе се у таблици III, а на сл 3 приказани су графички.

Таблица III

Пиридин + трихлорсирћетна киселина
Pyridine + trichloracetic acid

mol % CCl_3COOH	$n_D^{50°}$	$\Delta n_D^{50°}$	*mol* % CCl_3COOH	$n_D^{50°}$	$\Delta n_D^{50°}$
0	1,4150	—	60	1,4119	100
10	1,4160	32	70	1,4064	69
20	1,4164	58	75	1,4035	52
25	1,4165	70	80	1,4010	38
30	1,4170	87	90	1,3964	14
40	1,4175	113	100	1,3928	—
50	1,4180	140			

50%-ни раствор трихлорсирћетне киселине, као и сумпорне и фосфорне, има индекс преламања ($n_D^{50°} = 1{,}3928$) мањи него 50%-ни водени раствор пиридина ($n_D^{50°} = 1{,}4150$). Додавање киселине воденом раствору пиридина и у овом случају повећава његов индекс преламања. Све испитане смеше пиридина са трихлорсирћетном киселином у 50%-ном воденом



Сл. 3

раствору преламају светлост јаче, него што би се могло очекивати на основу правила мешања. Најјаче преламање светлости показује раствор који садржи еквивалентне количине пиридина и трихлорсирћетне киселине (дијаграм $n_D - c$, на сл. 3А). Истом раствору одговара и највеће отступање измереног индекса преламања од средње аритметичке вредности (дијаграм Δn_D - c, на слици 3В). На основу облика поменутих дијаграма можемо сматрати да у 50%-ном воденом раствору

постоји еквимолекулско једињење пиридинтрихлорацетат, $C_5H_5NH \cdot OOCCCl_3$, које је у знатној мери неразложено.

На основу тога, што се при мешању пиридина са трихлорсирћетном киселнном индекс преламања знатно повећава, можемо сматрати као врло вероватно да је мешање у воденом раствору пиридина са трихлорсирћетном киселином праћено знатном контракцијом запремине раствора.

Извод

У 50%-ном воденом раствору одређен је индекс преламања смеса пиридина са сумпорном, фосфорном и трихлорсирћетном киселином.

Испитивања су показала да се додавањем сваке горе наведене киселине воденом раствору пиридина не смањује већ повећава индекс преламања раствора до одређеног максимума, који лежи у смесама пиридина са сумпорном и фосфорном киселином при концентрацији од 33,3 мол. %, а у смесама са трихлорсирћетном киселином при концентрацији од 50 мола одговарајуће киселине. Из тога се може закључити да:

1) у 50%-ном воденом раствору једињења, која пиридин ствара са горе поменутим киселинама, и то $(C_5H_5NH)_2SO_4$, $(C_5H_5NH)_2HPO_4$ и $C_5H_5NH \cdot OOCCCl_3$ остају у знатној мери неразложена, чиме се објашњава знатно отступање измереног индекса преламања од његове средње аритметичке вредности;

2) добијени дијаграми $n_D - c$ и $\Delta n_D - c$ показују, да се у оним случајевима, кад су смесе компонената чврсте на температури експеримената, метода проучавања њихове хемиске природе мерењем индекса преламања може успешно да се примени, ако се смесе растварају у било ком неутралном растварачу.

Завод за физичку хемију и електрохемију
Техничког факултета Универзитета
у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Refractive Indices of Mixtures of Pyridine with Sulfuric, Phosphoric and Trichloracetic Acids Dissolved in Water

by
N. A. Pushin and M. Nenadović

Refractive indices of mixtures of pyridine with sulfuric, phosphoric and trichloracetic acids respectively have been determined in 50 per cent water solutions.

The investigation has shown that the addition of the above mentioned acids to the water solution of pyridine increases the refractive indice of the solution up to a definite maximum (33.3 mol per cent for sulfuric and phosphoric acids and 50 mol per cent for trichloacetic acid).

The results show that the compounds $(C_5H_5NH)_2SO_4$, $(C_5H_5NH)_2HPO_4$ and $C_5H_5NH \cdot OOCCCl_3$ exist in appreciable ratios undecomposed in 50 per cent water solution; this fact can explain the discordance of the measured refractive indices from the mean arithmetical values.

The obtained diagrams $n_D - c$ and $\Delta n_D - c$ show that the refractive indice method can be employed if the components are soluble in a neutral solvent

The Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry of the Technical Faculty
University of Beograd

Received, December, 1948

Дијаграми стања бинарних система ацетамида са водом, нижим масним киселинама и ћилибарном киселином

од

Панте С. Тутунџића, Ђуре Косановића и Милице Лилер

Израђени су дијаграми стања бинарних система ацетамида са мрављом, сирћетном, пропионском, *n*-бутерном и ћилибарном киселином и са водом. *English* и *Turner* (1) израдили су термиске дијаграме бинарних система формамида са нижим масним киселинама и водом и нашли да се стварају следећа једињења: формамид-мрављa киселина 1:1, формамид-сирћетна киселина 1:2 (неконгруентно топљење), формамид-пропионска киселина и формамид-*n*-бутерна киселина по два једињења истога типа, и то једињење 2:1 и једињење 1:1 (неконгруентно топљење) и формамид-вода 1:1 (неконгруентно топљење). Раније је испитан већи број система ацетамида са киселинама (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) и утврђено је да ацетамид са сирћетном киселином гради једињење 1:1 (2, 3, 7) које се неконгруентно топи, а такође и једињење истог типа са вишим масним киселинама (3, 4, 5). Дисоцијација ових једињења на компоненте расте са порастом алифатског ланца киселине (4). Испитујући системе ацетамида са киселинама различите јачине *Албански* (3) је дошао до закључка да је јачина киселине један од фактора који утиче на способност стварања једињења. Уколико је јачина киселине већа, постоји утолико већа способност за стварање једињења, она су мање дисоцирана на компоненте и њихов број се повећава од једног на два једињења. Да јачина киселине, међутим, није једини одлучујући фактор при стварању једињења, показују наведена једињења формамида са нижим масним киселинама, које све (изузев мрављe киселине) имају исти ред величине константе дисоцијације.

Иако је постојање истог типа једињења у испитаним системима ацетамида са сирћетном (2, 3, 7), валеријанском (3), лауринском (3, 4), миристинском, палмитинском и стеаринском киселином (4), као и са незасићеним масним киселинама олеинском и елаидинском (5), чинило вероватном претпоставку да са свима масним киселинама у алифатском низу ацетамид гради једињења истог типа, ипак су нас раз-

личити типови једињења у наведеним системима формамида са нижим масним киселинама навели да испитамо једињења ацетамида са овим киселинама. Осим тога испитали смо и особине течне фазе ових система, што је омогућило њихово боље упознавање и разумевање (21).

Термиски дијаграми ацетамида са дикарбонским киселинама, колико је нама познато, нису рађени. Једињења ацетамида са оксалном киселином у односу 1:1 и 1:2 справио је *Topin* (9) из концентрованог воденог раствора, док су *Mac Kenzie* и *Rawles* (11) успели да награде једињење 1:1 само из раствора у етилацетату. Ми смо израдили термиски дијаграм система ацетамид — ћилибарна киселина и покушали да израдимо термиски дијаграм система ацетамид — малонска киселина. Овај покушај, међутим, није успео због термичког разлагања малонске киселине, али је једињење ацетамид — малонска киселина у односу 1:1 справљено из раствора у етилацетату.

Ацетамид је пречишћаван прекристалисавањем из бензола препарата *Merck* и *B. D. H.* Тачка топљења прекристалисаног препарата износила је 79,7—80,0°.

Мравља киселина са тачком топљења 8,4° добијена је фракционом кристализацијом препарата „*Ciba*", *purissimum* (17).

Сирћетна, пропионска и *n-бутерна киселина* добијене су пречишћавањем како је наведено у раду Тутунџића и Лилер (12).

Вода је била обична лабораториска дестилисана.

Малонска киселина је била *B. D. H.*, тачке топљења 134°.

Ћилибарна киселина (Coleman & Bell Co.) имала је тачку топљења 184,5°.

Одређивање тачака топљења вршено је у стакленој потпуно затвореној апаратури, израђеној по угледу на апаратуру *Kolthoff*-а и *Willman*-а (13).

У интервалу температура од $-5°$ до $+50°$ рађено је са живиним термометром са поделом скале на 0,1°, баждареним према температури мржњења воде и према прелазној тачки $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ на 32,38°. Температуре изнад $+50°$ мерене су живиним термометром са поделом скале на 0,5°. За мерење температуре испод $-5°$ употребљаван је алкохолни термометар са поделом скале на 0,5° који је контролисан на 0° и на $-78°$ (смеша суви лед — ацетон). Вршене су корекције за ширење термометарске течности у капилари.

Резултати за тачке топљења тачни су у границама $\pm 0,5°$, док су саме тачке топљења једињења, односно температуре прелаза одређене са тачношћу $\pm 0,2°$.

Температуре топљења одређиване су хлађењем смеша у присуству додатих кристалних клица према застоју на криви хлађења, при чему је обраћена пажња да се смеше што мање прехлађују. Еутектичка температура одређивана је такође према

застоју на криви хлађења. Хлађење до еутектикума вршено је само код извесних смеша, назначених на сл. 1 и у таблицама 1—6. Свака еутектичка температура проверена је помоћу најмање две потпуне криве хлађења. Кристализација метастабилне модификације ацетамида није рађена.

Једињење ацетамид — малонска киселина справљено је растварањем еквимолекулских количина компонената у што мање етилацетата уз загревање. Хлађењем овог раствора ледом кристалисало је једињење 1:1 у приносу од 85% од теориског. Садржај малонске киселине одређен титрацијом са *n*/10 *NaOH* уз фенолфталеин слаже се са теориски израчунатим за једињење 1:1.

Резултати испитивања и дискусија

Подаци за систем ацетамид — сирћетна киселина постоје у литератури (2, 3, 7). За тачку топљења једињења 1:1 *Kremann* (2) наводи $-5{,}5^0$ *Албански* (3) $-2{,}4^0$, а *Sisler* и сарадници (7) $-0{,}2^0$. Нашим радом потврђен је овај последњи резултат и за тачку топљења једињења нађено је такође $-0{,}2^0 \pm 0{,}1^0$. Наши резултати потпуно одговарају резултатима *Sisler*-а и сарадника (7) за оне гране криве на којима се издвајају кристали сирћетне киселине и једињења 1:1, а нешто су нижи од њихових вредности за ону грану криве на којој се издвајају кристали ацетамида.

Систем ацетамид-вода такође је израдио *Албански* (3), но он даје само податке за координате еутектикума и то $-23{,}7^0$ и 20,6 мол% ацетамида. Ми смо за овај еутектикум утврдили координате $-26{,}4^0$ и 20,36 мол% ацетамида.

Како се види из сл. 1 и таблица 1 до 6 у којима су приказани наши резултати испитивања, мрављa, сирћетна и *n*-бутерна киселина граде са ацетамидом једињења у односу 1:1, која се неконгруентно топе, док пропионска киселина гради са ацетамидом једињење типа 2:1. То значи да од досада испитаних система ацетамида са масним киселинама (2, 3, 4, 7 и наши резултати) једино пропионска киселина чини изузетак у погледу типа једињења. На основу наших испитивања особина течне фазе ових система (21) вероватно је, међутим, да у течној фази постоје исте основне равнотеже стварања једињења (I) и распадања асоцијата киселина (II) у свим наведеним системима:

$$\text{(I)}\quad R-COOH + CH_3CONH_2 \rightleftarrows R-COO^- + CH_3CONH_3^+$$

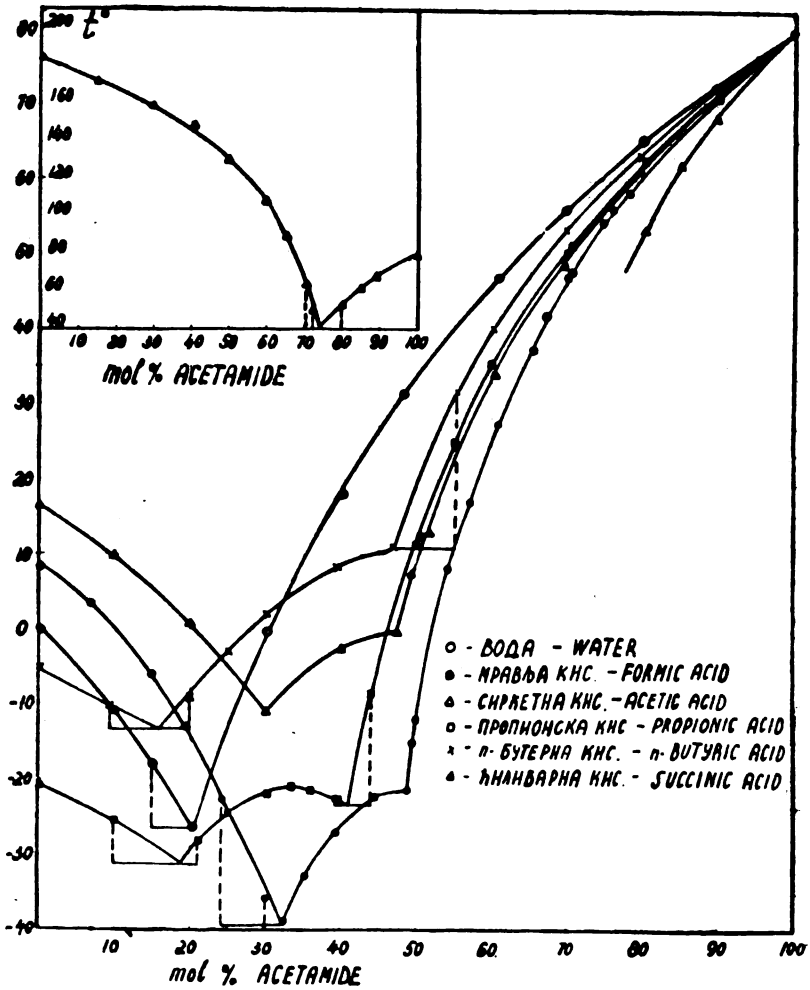
$$\text{(II)}\quad (R-COOH)_2 \rightleftarrows 2R-COOH$$

и такође равнотежа распадања асоцијата ацетамида који је асоциран у тримере (14, 15):

$$\text{(III)}\quad (R-CONH_2)_3 \rightleftarrows 3R-CONH_2$$

Издвајање кристала састава 2 мола пропионске киселине и 1 мол ацетамида може се тумачити релативно великом по-

стојаношћу димера пропионске киселине на температури на којој кристалише ово једињење. Исто онако као што претпостављамо да мономер киселине учествује у стварању једи-



Сл. 1

њења са ацетамидом, односно у издвајању и преношењу протона, тако се може сматрати да и димер ступа у сличну равнотежу:

(IV) $(R-COOH)_2 + CH_3CONH_2 \rightleftarrows (R-COO)_2H^- + CH_3CONH_3^+$

На исти начин једињења 2 мола формамида и 1 мол киселине, чије су постојање утврдили *English* и *Turner* (1) у системима формамид-пропионска и *n*-бутерна киселина, могу бити последица релативно велике стабилности асоцијата формамида на температурама кристализације ових једињења.

Таблица 1

Дијаграм топљења система ацетамид-вода

Мол % амида	Тачка топљења t^0	Еутектикум
0	0,0	
9,99	—10,8	
14,99	—17,8	—26,4
20,36	—26,4	—26,4
30,12	— 0,3	
40,21	18,0	
48,28	31,3	
60,80	46,9	
69,58	56,0	
80,03	65,5	
89,60	72,5	

Таблица 2

Дијаграм топљења система ацетамид-мрављa киселина

Мол % амида	Тачка топљења t^0	
0	8,40	
6,79	3,4	
14,99	— 6,0	
19,50	—13,0	
24,33	- 22,7	Еутектикум —39,2
30,07	—36,0	„ —39,8
32,52	—39,0	„ —39,4
35,23	—33,0	
39,36	—27,0	
44,58	—22,5	Тачка топљења једињења
48,85	—21,5	
49,04	—21,5	
49,51	—15,0	
49,89	—12,0	
54,17	8,2	
56,89	17,0	
60,73	27,4	
65,45	37,8	
67,11	42,1	
69,96	47,0	
70,49	47,9	
74,83	54,4	
75,96	56,2	
78,22	58,4	
90,07	71,2	

Издвајање кристала једињења извесног састава зависи према томе од релативног положаја наведених равнотежа, који је зависан од структуре киселине која у њима учествује и од температуре.

На основу дијаграма топљења, односно јаче или блаже заобљености прикривеног максимума кристализације једињења

Таблица 3

Дијаграм топљења система ацетамид-сирћетна киселина

Мол % амида	Тачка топљења t^0	
0	16,5	
9,90	9,9	
20,01	0,9	
29,92	—11,0	Еутектичка тачка
40,05	— 2,5	
47,40	— 0,2	±0,1° Тачка топљења
49,36	7,5	једињења
51,76	13,0	
60,22	34,0	
69,45	48,9	
79,52	61,5	
88,17	70,0	

Таблица 4

Дијаграм топљења система ацетамид-пропионска киселина

Мол % амида	Тачка топљења t^0	
0	—20,8	
9,93	—25,5	Еутектикум —31,2
21,10	—28,3	„ —31,3
24,99	—24,5	
25,18	—24,1	
30,16	—21,8	
33,40	—21,0	Тачка топљења једињења
35,94	—21,4	
39,34	—22,6	Еутектикум —23,5
39,59	—22,6	
44,14	— 8,5	„ —23,4
49,86	11,5	
50,58	12,5	
55,10	25,0	„ —23,4
59,78	35,5	
69,90	50.5	
70,48	51,3	
80,36	62,7	
90,52	72,2	

1 : 1, долази се до закључка да је једињење мрављe киселине са ацетамидом стабилније од одговарајућих једињења сирћетне и *n*-бутерне киселине. То је свакако последица јаче киселог карактера мрављe киселине, за коју је познато да има константу дисоцијације на 25° $1,77 \cdot 10^{-4}$ (16), док остале масне киселине имају константу дисоцијације реда величине 10^{-5}. Захваљујући према томе померању равнотеже (I) на страну стварања једињења, долази до већег распадања асоцијата мрављe киселине но што је то случај напр. са пропионском киселином, те стога и не кристалише једињење 2 мола мрављe

Таблица 5

Дијаграм топљења система ацетамид-*n*-бутерна киселина

Мол % амида	Тачка топљења t^0	
0	— 5,2	
9,39	—10,2	Еутектикум —13,2
20,00	— 9,1	„ —13,1
25,10	— 3,0	
30,19	2,0	
39,54	8,2	
46,94	10,9	Тачка топљења једињења
50,41	19,8	
55,36	31,6	Једињење 10,7°
60,11	40,0	
69,82	53,5	
79,71	63,2	
79,98	63,5	

Таблица 6

Дијаграм топљења система ацетамид-ћилибарна киселина

Мол % амида	Тачка топљења t^0	Еутектикум
0	184,5	
15,02	171,5	
29,87	159,0	
40,62	148,0	
49,79	130,5	
59,92	108,5	
65,34	90,0	
70,74	62,0	+ 41,0
72,30	50,0	+ 42,5
80,37	53,5	+ 40,0
85,11	62,0	
89,64	68,5	

киселине — 1 мол ацетамида, већ једињење 1:1, иако је мрављa киселина више асоцирана од пропионске киселине.

Посматрајући снижење тачке топљења ацетамида које изазива растварање масних киселина, при чему се успоставља равнотежа (I), види се да је оно све мање уколико је алифатски ланац киселине дужи, што значи да се равнотежа (I) све више помера на страну компонената идући од мрављe киселине ка бутерној. Ово једновремено доказује опадање стабилности једињења 1:1 са порастом алифатског ланца киселине. Исти овај закључак извели су *Magne* и *Skau* (4) на основу одређивања дисоцијације једињења ацетамида са лауринском, миристинском, палмитинском и стеаринском киселином растворeним у диоксану и на основу изазваног снижења температуре топљења ацетамида које је знатно мање од снижења проузрокованог нижим масним киселинама. Податци *English*-а и *Turner*-а (1) о снижењу тачке топљења

формамида које изазивају ниже масне киселине, показују тако исто да је то снижење све веће, уколико опада дужина алифатског ланца киселине. Опадање стабилности једињења формамида са нижим масним киселинама са порастом алифатског ланца киселине утврђено је и мерењем индекса преламања ових система и детаљно је разматрано од стране *Тушунџића* и *Косановића* (17). Овакво опадање стабилности једињења посматрали смо и код система сумпорна киселина — ниже масне киселине (12, 18), и с обзиром на исти ред величине константе дисоцијације нижих масних киселина приписали га стеричкој сметњи алифатског ланца.

Не само пораст алифатског ланца масне киселине, него и пораст алифатског ланца амида може се испољити на исти овај начин, тј. померањем равнотеже дате у општем облику:

$$\text{(V)}\quad R-CONH_2+R-COOH \rightleftarrows R-CONH_3^+ + R-COO^-$$

на страну компонената. На овај начин може се тумачити чињеница да *Magne, Hughes, Mod* и *Skau* (19) нису успели да добију једињење у кристалном стању између палмитинске киселине и било кога од виших амида, какво је добијено између палмитинске киселине и ацетамида (4).

У погледу саме висине температуре топљења изолованих једињења запажа се да је она у односу на температуру топљења чистих масних киселина релативно све виша, уколико је дужи алифатски ланац масне киселине. Тако док једињење ацетамид — мрављa киселина кристалише за 29,9° ниже од саме мрављe киселине, дотле једињење ацетамид-*n*-бутерна киселина кристалише за 16,1° више од саме *n*-бутерне киселине. Ово значи да су аномалије у температурама топљења нижих масних киселина због асоцијације знатно мање изражене код њихових једињења са ацетамидом.

Ацетамид са водом у кристалном стању не гради једињења, док формамид гради једно једињење 1:1 које се неконгруентно топи. Ово указује на то да и у систему ацетамид-вода вероватно долази до равнотеже:

$$\text{(VI)}\quad H_2O+CH_3CONH_2 \rightleftarrows OH^- + CH_3CONH_3^+$$

али да је она недовољно померена на страну једињења да би могло да дође до његове кристализације. И снижење температуре топљења ацетамида које изазива вода, како се види из сл. 1, знатно је мање од снижења које изазивају ниже масне киселине.

Једињење ацетамид-малонска киселина 1:1 има тачку топљења 84°. Константе дисоцијације малонске киселине у води на 25° износе $1{,}43\cdot10^{-3}$ и $2{,}2\cdot10^{-6}$ (20), тј. константа дисоцијације првог ступња је око 100 пута већа од константи монокарбонских нижих масних киселина. Стога је једињење које ацетамид гради са овом киселином стабилно и топи се конгруентно, иако му је тачка топљења знатно виша од тачака топљења једињења између нижих масних киселина и ацетамида.

Према дијаграму топљења система ацетамид-ћилибарна киселина види се да ове две компоненте у кристалној фази не граде једињење. Међутим снижење тачке топљења ацетамида које проузрокује додатак ћилибарне киселине, знатно је веће од онога које изазивају монокарбонске масне киселине. Равнотеже које у овим растворима настају:

$$\text{(VII)}\quad (CH_2)_2\cdot(COOH)_2 + CH_3CONH_2 \rightleftarrows (CH_2)_2\cdot(COO)_2H^- + CH_3CONH_3^+$$

$$\text{(VIII)}\quad (CH_2)_2\cdot(COOH)_2 + 2\ CH_3CONH_2 \rightleftarrows (CH_2)\cdot(COO)_2^{--} + 2\ CH_3CONH_3^+$$

претстављају стварање киселе и неутралне соли ћилибарне киселине и ацетамида. Пошто константе дисоцијације ћилибарне киселине у води на 25° износе $6{,}6\cdot10^{-5}$ и $2{,}54\cdot10^{-6}$ (20), тј. мање су од константе дисоцијације мрављe киселине, потиче веће снижење температуре топљења ацетамида које изазива ћилибарна киселина од већег броја честица у раствору због постојања ових двеју равнотежа. С обзиром на високу тачку топљења ћилибарне киселине релативно су високе температуре кристализације читавог система, те су на тим температурама равнотеже 1:1 и 1:2 недовољно померане на страну једињења да би могло да дође до њихове кристализације, и стога је овај дијаграм топљења простог еутектичког типа и поред тога што је ћилибарна киселина јача од већине нижих масних киселина.

Извод

Израђени су и дискутовани дијаграми топљења бинарних система ацетамида са мрављом, сирћетном, пропионском, *n*-бутерном, ћилибарном киселином и водом. Мрављa, сирћетна и *n*-бутерна киселина граде са ацетамидом једињења у односу 1:1 која се неконгруентно топе, док пропионска киселина гради са ацетамидом једињење у односу 2:1 које се конгруентно топи. Вода и ћилибарна киселина дају са ацетамидом дијаграме простог еутектичког типа. Једињење ацетамид-малонска киселина у односу 1:1 справљено је из концентрованог раствора компонената у етилацетату. Разматрано је питање стабилности ових једињења и утврђено је да су једињења све више дисоцирана на компоненте уколико је дужи алифатски ланац монокарбонских киселина. Показано је да се чињеница да пропионска киселина гради са ацетамидом једињење друкчијег типа него остале ниже масне киселине може тумачити релативно великом постојаношћу димера пропионске киселине на температури на којој кристалише једињење.

Српска Академија Наука
Хемиски институт
Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 31 октобра 1953 год.

SUMMARY

Equilibrium Diagrams of Acetamide with Water, Lower Fatty Acids and Succinic Acid

by

Panta S. Tutundžić, Djura Kosanović and Milica Liler

The equilibrium diagrams of acetamide with formic, acetic, propionic, *n*-butyric and succinic acids, and water have been investigated. Formic, acetic and *n*-butyric acids form with acetamide molecular compounds 1 : 1 with incongruent melting, whereas propionic acid forms with acetamide the molecular compound 2 : 1 with congruent melting. Water and succinic acid give equilibrium diagrams of the simple eutectic type. The molecular compound acetamide—malonic acid 1 : 1 has been prepared from concentrated solution in ethylacetate. The question about the stability of these compounds has been considered and it has been stated, that the dissociation of the compounds into components increases with the increasing aliphatic chain length of the monocarboxylic acids. Propionic acid forms with acetamide a molecular compound of a different type than the other lower fatty acids. It was shown that this fact can be interpreted by the relatively high stability of the dimer of propionic acid at the crystallization temperature of the compound.

Serbian Academy of Sciences, Chemical Institute
Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd

Received October 31, 1953.

Литература

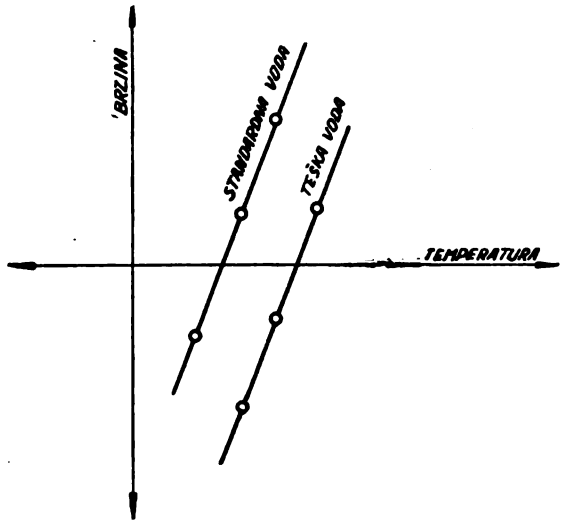
1) *S. English, W. E. S. Turner*, J. Chem. Soc., **107**, 774 (1915)
2) *R. Kremann, O. Mauermann, V. Oswald*, Monatsh., **43**, 335 (1922)
3) *В. Л. Альбанский*, Доклады Акад. Наук СССР, **67**, 1025 (1949)
4) *F. C. Magne, E. L. Skau*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2628 (1952)
5) *R. R. Mod, E. L. Skau*, J. Phys. Chem., **56**, 1016 (1952)
6) Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Vierte Auflage, Berlin, 1920, Bd. II, 178
7) *H. H. Sisler, A. W. Davidson, R. Stoenner, L. L. Lyon*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1888 (1944)
8) *R. Fricke, F. Ruschhaupt*, Z. anorg. allg. Chem., **146**, 141 (1925)
9) *J. Topin*, Ann. Chim. Phys (7), **5**, 99 (1895)
10) *G. Wyrouboff*, Z. Kryst., **27**, 635 (1897)
11) *C. A. Mac Kenzie, W. T. Rawles*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **12**, 737 (1940)
12) *П. С. Тушнуић, М. Лилер*, Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **18**, 521 (1953)
13) *I. M. Kolthoff, A. Willman*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007 (1934)
14) *W. E. S. Turner, E. W. Merry*, J. Chem. Soc., **97**, 2069 (1910)
15) *M. Davies, H. E. Hallam*, Trans. Faraday Soc., **47**, 1170 (1951).
16) *H. S. Harned, N. D. Embree*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1042 (1934)
17) *П. С. Тушнуић, Ђ. Косановић*, Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19**, 99 (1954)
18) *П. С. Тушнуић, Ђ. Косановић*, Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim Belgrade), **18**, 541 (1953)
19) *F. C. Magne, E. J. Hughes, R. R. Mod, E. L. Skau*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2793 (1952)
20) *W. L. Getman, A. I. Vogel*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1546 (1936)
21) *П. С. Тушнуић, М. Лилер, Ђ. Косановић*, Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19** (1954) (у штампи).

Одређивање садржаја деутеријума у неким водама методом температурског пловка

од

Мирјане Живановић

Методе за одређивање концентрације тешке воде заснивају се на различитим физичким особинама обичне и течне воде (као што је напр. густина, индекс преламања, напон паре итд.) Највише употребљаване методе почивају на промени густине воде са њеним садржајем деутеријума. Међу овима, издвајају се пикнометарска метода, метода падајућих капи и пловка. И ако свака од поменутих, у извесним случајевима, може врло корисно да буде употребљена, метода пловка се у нашем раду показала као нарочито погодна. Код свих метода пловка мерења се изводе уравнотежујући на подесан начин један пловак, који се налази у испитиваном узорку:

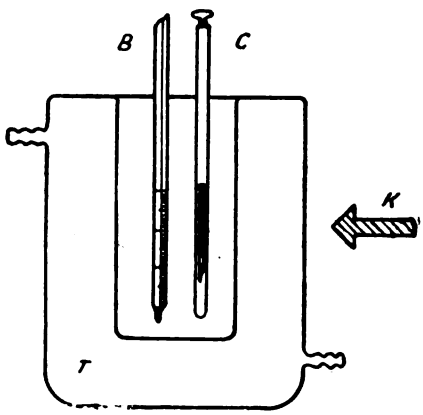


Сл. 1

било мењањем температуре узорка (температурски пловак), дејством погодног магнетног поља (магнетни пловак) или варирањем притиска (*Cartesius*-ов пловак).

Метода температурског пловка је експериментално и конструктивно врло проста. Принцип методе састоји се у упоређивању температуре лебдења (одн. мировања) пловка у непознатоме узорку воде са температуром лебдења у стандардној води. Приликом одређивања ових температурних тачака није потребно да се чека потпуно постизање равнотеже, пошто је експериментално утврђено да у њиховој близини постоји линеарна зависност између температуре и брзине кретања пловка. У нашем раду експериментални поступак је био следећи: најпре се грубо одреди температура лебдења, потом се у њеној непосредној близини одређује брзина пењања и спуштања пловка. Ова брзина се згодно мери користећи катетометар са референтном скалом и хроноскоп Ако у координатном систему пренесемо по апсциси употребљене температуре, а по ординати брзине, (сл. 1) пресек праве линије са температурном осом даје тачку мировања.

Ова температура при којој је брзина равна нули релативно лако се може одредити са тачношћу од 0,008 – 0,010 C^0 што одговара тачности у густини од око $3-4\cdot10^{-6}$. Ако занемаримо ширење стакла пловка, разлику у густини између непознате и стандардне воде можемо израчунати из једн. $\Delta d = k\Delta t \times 10^{-6}$ где нам Δt претставља експериментално нађену разлику у температурама лебдења. На сл. 2 приказана је употребљена апаратура. Темперирана вода долази из *Hoeppler*-овог термостата и одржава у цевчици са пловком константну температуру 0,005 C^0. Пловак је израђен од *Pyrex* стакла, а има облик цилиндра који се на доњем крају оштро конично завршава. Дуг је око 8*mm* пречника до 2*mm*. У цевчици се налази један *ml.* свеже дестиловане течности, јер је на тај начин најлакше загарантована потребна чистоћа узорка, (као што је отсуство растворених гасова, растворенога стакла и сл.). За стандардну воду је узимана као полазни материјал водоводска вода са нормалним изотопним односом, који није био поремећен ни после троструке дестилације извршене на обичном притиску у апаратури од *Pyrex* стакла.



Сл. 2 — *T*-термостат, *B*-Бекман-ов терм. *C*-цевчица са пловком, *K*-катетометар.

Описану методу смо употребили за испитивање изотопног односа D : H у неким нашим водама, имајући у виду да су извесни аутори 1, 2, 3, 4, 5 навели да је садржај деутеријума

променљив у појединим језерима, морима, кристалним водама минерала, у нафти и др. једињењима.

С обзиром на ову могућност поремећаја у изотопном односу водоникових изотопа преузели смо проверавање тог односа у соним оцединама Улцињске солане. Овај нам се случај учинио од практичног интереса због врло великог испаравања на релативно ниској температури. Резултати добивени методом температурског пловка проверавани су већ разрађеним методама пикнометара (тачност методе $2,5 \pm 0,5$) и магнетним пловком (тачност $3,5 \pm 0,5 \times 10^{-6}$)

У таблици 1 изложене су разлике у густини између стандардне воде и узорака узетих августа 1948 г.: а) узорак узет непосредно из једног од соних базена у којима се врши последња кристализација соли и б) из Зогајског језера које служи као прихватни резервоар за акумулацију обичне морске воде. Вода ових проба прошла је кроз три фазе испаравања и при томе се њена специфична тежина попела од 1,027 до 1,256. Узорци су једном претходном дестилацијом у бакарном суду ослобођени главне количине соли па је тек онда извршено уобичајено дестиловање

Као други интересантан случај послужила нам је вода из Охридског језера, која је захваћена са дубине од 214 метара (узорак ове воде дала нам је Хидро-биолошка станица у Охриду 1951)

Таблица 1

Порекло пробе	Разлика у густини ($\Delta d \cdot 10^{-6}$)
а	12
б	2,1
в охридска	0,3

Из података се види да није констатован никакав поремећај водоникових изотопа у случајевима б) и в), док је ефекат сасвим реалан у случају а), с обзиром на добро проверену границу експерименталних грешака.

Поред ових одређивања изотопног односа $D:H$ у поменутим природним изворима испитивали смо садржај деутеријума у кристалној води $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (добављено из фабрике „Зорка" – Шабац) и нашли да је густина ове за $4,7 \cdot 10^{-6}$ већа од густине стандардне воде. Овај узорак смо изабрали зато што се сумпорна киселина употребљена за растварање бакра непрестано враћа у процес, тако да је због вишегодишњег понављања овако затвореног циклуса, могућ поремећај $D:H$ односа.

У току овога рада користили су ми савети професора *П. Савића* и предавача Универзитета *Сл. Ристића*, на чему им захваљујем.

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич"
Физичко-хемиска лабораторија

Примљено јула 1953

SUMMARY

Deuterium Content Determination in several Waters by the Temperature Float Method

by

Mirjana Živanović

By temperature float method were investigated changes in the isotopic ration D : H in samples of several waters: 1) sea-water taken from the Adriatic sea near Ulcinj (South Dalmatia) and the brine from the Sea-salt works (Saline) of Ulcinj; 2) Water from depth of 214 m. from the Lake of Ohrid (Macedonia); 3) Crystal water content from $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ from the factory „Zorka"—Šabac (batch of 1949).

Densities of water samples were compared and proved by pycnometric method and magnetic float method. The results summarized in the Table I shows a clear enrichment effect for the case of the brine from Sea-salt works (Saline) of Ulcinj. The isotopic ratio variations in other investigated cases lies all in the limits of the experimental errors.

Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič"
Laboratory for Physical Chemistry

Received, July 1953

Литература

1) *Swartou and Dole*, J. A. C. S. **61** 2025 (1939);
2) *Hall and Jones*, J. A. C. S. **38** 1915 (1936);
3) *Perperot, H.*, J. Chem. Phys. **34** 257 (1937);
4) *Dole*, J. Chem. Phys. **2** 337 (1934);
5) *Menxies et Miles*, J. Am. Chem. Soc. 1647 (1934).

Одвајање антимона од других метала брзом електролизом раствора сулфата I

од

С. Љ. Јовановића и М. С. Јовановића

Одвајање антимона од бакра, од сребра и од кадмијума

За одвајање односно одређивање антимона поред других метала постоје разрађене гравиметриске, волуметриске и електроаналитичке методе. Али не само одвајање, него и одређивање антимона претсгавља још увек проблем због апаративно неугодних, или сувише заметних, или пак нетачних гравиметриских и електроаналитичких метода. Једино је *Györy*-ева броматометриска метода била релативно тачна и проста за извођење. Поред овога, сама атомска тежина антимона била је до скора нетачно одређена, што је још чинило да „добре" методе булу само привидно добре.

Ово је потстакло једног од нас двојице (1) да покуша да нађе методу која ће бити и проста и егзактна. Метода код које се не би оперисало са атомском тежином била би таква, код које се полази од металног антимона и где се овај одређује опет као метал, дакле електроаналитичка. Оно што мегоду овог аутора чини нарочито простом за извођење је то, што се одређивање врши без контроле катодног потенцијала. Основна мисао била је ова: ако се на аноди за све време електролизе врши само један једини процес – ослобађање кисеоника, ограничавањем напона на крајевима електрода ограничаваће се уствари, на прост начин, катодни потенцијал. Резултати су показали да је замисао била тачна.

Аутор је растварао чист металан антимон у концентрованој сумпорној киселини уз загревање, охлађени раствор антимон (III)-сулфата обазриво хидролизовао и вршио електролизу мутног раствора ограничавајући једино напон на крајевима електрода. Талог металног антимона је отворено сиве боје и добро пријања за електроду. Просечни резултати су за 0,1% нижи од теориских. *Györy*-ева броматометриска метода даје за око 0,2% ниже резултате.

A. Schleicher (Elektroanalytische Schnellmethoden 150/1947) -каже: *„Der neuerdings wieder empfolene schwefelsauere Elektrolyt, ist auf die Trennungsfragen noch nicht angewandt worden"*. Како би ова одвајања могла да имају не само теориски, него

и практичан значај, покушали смо да антимон електролитичким путем одвојимо од бакра, односно од сребра, односно од кадмијума, примењујући методу С. Љ. Јовановића.

Претходне операције

На расположењу нам је стајала само ограничена количина чистог металног антимона (*Kahlbaum*, 99,95%), тако да смо били принуђени да употребљавамо и антимон-триоксид са ознаком „*purum*". Код свих одвајања антимона која смо извршили, урадили смо најмање по две анализе са чистим металним антимоном; такве анализе поред редног броја носе ознаку*.

Количину антимона у антимон-триоксиду одредили смо прво титрацијом са $N/10$ раствором калијум-бромата по *Györy*-у. Измерени оксид растварали смо у довољној количини концентроване хлороводоничне киселине да би се спречила хидролиза, разблажили и титровали. Добили смо ове резултате:

	измерено Sb_2O_3	израчунато Sb	нађено Sb	проценат Sb
	g	*g*	*g*	на 100 метала
I	0.2886	0.2411	0 2373	98.42
II	0.2970	0 2481	0.2444	98 49
		средња	вредност	98.46

Електролитичким путем смо таложили антимон тачно по методи првог од нас двојице. Овде, као и код свих доцнијих одвајања антимона, поступали смо на овај начин: измерену количину антимон-триоксида (или металног антимона растварали смо у јенском пехару за електролизе од 250 *ml* у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине уз загревање. Пошто се раствор охлади и искристалише $Sb_2(SO_4)_3$, сахатно стакло којим је чаша покривена спрали смо са 2 *ml* ове киселине, а затим додавали воде у малим оброцима, после чега смо увек краће време мућкали. На овај се начин добија кристаласт талог хидролизованог антимон-сулфата, *што је пресудно за успешно одвајање*. Раствор запремине око 200 *ml* загрејали смо на 80° и електролизе вршили на *Fischer-овим мрежастим електродама енергично мешајући*.

У почетку рада напон је на крајевима електрода износио 2,4 *V* (2,6 – 3,0*A*). После 10 до 15 минута талога нестане а потенцијал убрзо показује тенденцију да расте. Повећавајући отпор у спољном колу смањили смо га на 2,2 *V* и одржавали тако док интензитет не спадне на 0,2 до 0,4 *A*. Сахатно стакло којим је чаша покривена и стаклену цевчицу којом је дршка аноде одвојена од катоде спрали смо са мало воде и електролизу продужили још 30 минута. Напон при овоме може да се попне и до 2,4 *V* без бојазни да ће развијање водоника штетно да утиче на квалитет талога на катоди, пошто је антимон већ углавном издвојен. Електроде смо испирали два пута водом, једном алкохолом, сушили на 80° и катоду мерили. Резултати одређивања налазе се у таблици I.

Таблица I

	измерено Sb_2O_3 g	израчунато Sb g	нађено Sb g	проценат Sb на 100 метала
1	0.3080	0.2573	0.2538	98.65
2	0.5049	0.4218	0.4165	98.75
3	0.5074	0.4239	0.4179	98,60
4	0.9839	0.8219	0.8104	98.60
5	0.9948	0.8310	0.8197	98.64
6	1.0069	0.8411	0.8293	98.60
		средња вредност		98.64

Као што се види, потврђена је констатација аутора ове методе, да калијум-броматна метода даје за око 0,2% ниже вредности.

Пошто је и на овај начин испитана полазна супстанција, могли смо да пређемо на само одвајање антимона од већ поменутих метала.

Одвајање антимона од бакра

Електролитичко одвајање антимона од бакра везано за контролу катодног потенцијала *E. P. Schoch* и *D. J. Brown* (2) и *A. Engelenburg* (3), одвајање из раствора флуорида *J. Lukas* и *A. Jilek* (4), *A. Kling* и *A. Lassieur* (5), *Le Roy McCay* (6), *N. H. Furman* (7), *A. J. Lindsey* и *H. J. S. Sand* (8), *S. Torrance* (9), метода реелектролизе већ једном сталоженог бакра [*H. Hölemann* (10)], су или сувише заметне (контрола катодног потенцијала), или захтевају посебне судове (раствори флуорида), а поред тога, све су оне биле „тачне" у време, када атомска тежина антимона није била још довољно добро одређена. Метода коју смо ми дали исто је тако скопчана са контролом катодног потенцијала, пошто је разлика нормалних потенцијала бакра и антимона врло мала, али је тачна стога, што смо полазили од металног антимона, те према томе нисмо имали за потребу да оперишемо са његовом атомском тежином.

Прво смо испитали раствор бакра кога смо имали намеру да употребљавамо, под условима под којима ћемо га одређивати у присуству антимона из раствора већ познатог састава. Раствор сулфата бакра наградили смо тако што смо 38.6 *g* $CuSO_4 5 H_2O$ растворили у 1000 *ml* воде. Електролизу смо почињали са 2,0*V* (2,4—2,6A) и одржавали овај напон док не ишчезне плава боја раствора, а затим га смањили на 1,8*V* и одржавали тако док интензитет не спадне на 0,1 - 0,2*A* (11). Једну електролизу извршили смо са контролом катодног потенцијала од —0,52 *V* према меркуро-сулфатној (2*N*) електроди, при чему се бакар таложи до 10^{-6} *g* јона/*lit*. Добили смо ове резултате:

у 40,00 *ml* $CuSO_4$ нађено *g Cu*: 0,3592; 0,3593; 0,3593

Добијеном раствору хидролизованог антимон-сулфата додавали смо по 40,00 *ml* раствора купри-сулфата и таложење бакра вршили одржавајући катодни потенцијал на —0·52*V*

Прва тешкоћа која се јавља била је та, што се на бакром превученој катоди наваката већа или мања количина хидролизованог талога антимон-сулфата, која се ни најенергичнијим мешањем при испирању електрода не може да скине. Количина овог талога зависи у сваком случају од његове конзистенције и мања је, уколико је талог мање волуминозан. Да би смо га се ослободили испирање смо вршили прво топлим раствором винске киселине (2-3 *g* на 150 *ml* воде), затим само водом и најзад алкохолом. Резултати су код бакра били константно нижи за око 2 *mg*. Одредили смо зато катодни потенцијал при коме антимон почиње да се издваја на бакром превученој катоди, да би таложење бакра вршили на потенцијалу нешто нижем од овог. Дијаграм криве струја-напон показао је да издвајање антимона почиње тек на —0,75 *V*.

Таложење бакра сада смо вршили на —0,60 *V* (овај потенцијал не сме да се прекорачи) све док интензитет струје не спадне на 0,2 *A*. За све време одржавали смо температуру раствора на 80°. Електроде смо испирали топлим раствором винске киселине, водом затим алкохолом, сушили на 80° и катоду мерили.

Издвајање антимона из преосталог раствора, пошто му је додата течност којом су електроде испиране, вршили смо на већ раније описан начин. Резултати одвајања изложени су у таблици II.

Таблица II

	бакар			антимон		
	измерено	нађено	разлика	измерено	нађено	разлика
	g	*g*	*mg*	*g*	*g*	*mg*
1	0.3953	0.3950	−0.3	0.4203	0.4213	+1.0
2	0.3953	0.3946	−0.7	0.3783	0.3792	+0.9
3	0.3953	0.3953	−1.2	0.3550	0.3529	−2.1
4	0.3953	0.3940	−1.3	0.4045	0.4040	−0.5
5	0.3953	0.3950	−0.3	0.3617	0.3622	+0.5
6	0.3953	0.3952	−0.1	0.4713	0.4712	−0.1
7	0.3953	0,3953	−0.0	0.4418	0.4414	−0.4
8*	0.3953	0.3960	+0.7	0.4154	0.4156	+0.2
9*	0.3953	0.3951	−0.2	0.3683	0.3691	+0.8

Метода је квантитативна пошто је просечна грешка за бакар -0.10% а за антимом $+0,03\%$.

Одвајање антимона од сребра

У литератури се наводе две *Fischer*-ове методе за одвајање антимона од сребра (12). Али како је *Fischer* одређивао антимон из раствора сулфо-соли, а како у својој књизи *(Elektroanalytische Schnellmethoden)* каже да се из оваквог раствора само количине до 0,06 *g* антимона могу да таложе без вишка у тежини, излази да ове методе нису нарочито поуздане.

Пре него што смо приступили одвајању антимона од сребра, било је потребно да одредимо сребро из раствора из каквог ћемо га одређивати у присуству антимона. Прва

мања тешкоћа била је та, што се сребро издвајало делом и на аноди као оксид. Ово смо лако отклонили додатком алкохола (5 *ml*), као што то препоручује *W. Bötger* (13). Да би смо утврдили напон електролизе под којим можемо сребро да таложимо, израчунали смо катодни потенцијал према меркуросулфатној (2*N*) електроди, при коме је таложење извршено до 10^{-6} *g* јона/*lit.* Овај потенцијал износи —0,22 *V*. Једна је електролиза показала да је у том случају напон на крајевима електрода 1,4 *V*, што је у сагласности са горњим аутором.

Раствор сребра смо направили тако, што смо 55,8 *g* $AgNO_3$ растворили у 1 000 *ml* воде. Одмах смо утврдили да почетни интензитет струје не сме да пређе 1 *A*, пошто се изнад овог сребро издваја у кристале који се лако ломе, због чега могу да настану губици. Ако се не пређе интензитет струје од 1 *A*, напон електролизе износи свега 1,3 *V*. При константној густини струје (1,0 *A* за *Fischer*-ове електроде), пустили смо да се напон сам попне са 1,3 на 1,4 *V*, па смо затим тај потенцијал одржавали константним док интензитет не спадне на 0,1 *A*. Електроде смо као и раније испирали и сушили. Тако смо нашли:

у 40,00 *ml* $AgNO_3$ нађено *Ag g:* 0,4089; 0,4090; 0,4091

Преостали раствор додатком хлороводоничне киселине, само слабо опалесцира. Да би утврдили да ли ова опалесценца потиче од количине веће од 1 *mg*, поступили смо овако: у раствор истог састава из каквог је вршено издвајање сребра, пустили смо из бирете 0,10 *ml* раствора сребро-нитрата, што одговара количини од око 1 *mg*. Додатак исте количине хлороводоничне киселине изазивао је овога пута далеко већи талог.

Да проверимо ове налазе одредили смо сребро и титрацијом по *Gay-Lussac*-овој методи.

у 40,00 *ml* $AgNO_3$ нађено *Ag g*: 0,4094; 0,4091

Вршећи одвајање на овај начин, стално смо код сребра налазили мањак а код антимона исти толики вишак. Ово је значило да се последње количине сребра не таложе – вероватно због атсорпције на хидролизованом талогу. Мало смо изменили начин рада и поступили овако: хидролизованом раствору антимон-сулфата додавали смо по 40,00 *ml* раствора сребро-нитрата, 5 *ml* алкохола, загрејали на 60° и електролизовали сребро при сталном интензитету од 1,0 *A* док се напон сам не попне на 1,4 *V*. Сада само овај напон одржавали константним и електролизовали док интензитет не спадне на нулу. После овога, напон смо повисили на 1,7 *V* (0,1 *A*) и продужили електролизу још 15 минута. Електроде смо као и код претходног одвајања испирали раствором винске киселине, водом и алкохолом, сребром превучену катоду сушили на 80° и мерили.

Из раствора ослобођеног сребра, електролитички смо таложили антимон на начин који смо раније описали. Резултати су изложени у таблици III.

Таблица III

	сребро			антимон		
	измерено	нађено	разлика	измерено	нађено	разлика
	g	*g*	*mg*	*g*	*g*	*mg*
1	0,4090	0,4081	−0,9	0,4120	0,4120	0,0
2*	0,4090	0,4104	+1,4	0,4800	0,4789	−1,1
3*	0,4090	0,4079	−1,1	0,4636	0,4635	−0,1
4	0,4090	0,4077	−1,3	0,8180	0,8176	−0,4
5	0,4090	0,4081	−0,9	0,8387	0,8383	−0,4
6	0,4071	0,4064	−0,7	0,8630	0,8636	+0,6
7	0,4071	0,4078	+0,6	0,8720	0,8730	+1,0
8	0,4071	0,4074	+0,3	0,8747	0,8736	−1,1
9	0,4071	0.4081	+1,0	0,8747	0,8738	−0,9
10	0.4071	0,4069	−0,2	0,8380	0,8397	+1,7
11	0,4071	0,4074	+0,3	0,8551	0,8565	+1,4

Просечна процентуална отступања износе код антимона +0,01% а код сребра —0,03%.

Одвајање антимона од кадмијума

Тешкоћа са којом се *S. C. Schmucker* (14) сретао код одвајања кадијума од антимона била је та, што се кадмијум издвајао у сунђерастом облику. Такав талог могао је да показује вишак у тежини због оклудованог електролида, или могли су да настану губици због тога што не пријања добро за електроду. Нама је пошло за руком да ову тешкоћу избегнемо.

Кадмијум у *Volta*-ином реду заузима знатно негативнији потенцијал од антимона, што значи да ће се таложити после њега. Захваљујући великом вишку напона водоника на кадмијуму, може се овај метал таложити и из слабо киселе средине.

Било је очигледно, да је раствор какав би преостао пошто је антимон одвојен, исувише кисео да би се кадмијум из њега могао да таложи без истовременог издвајања водоника Зато смо таквом раствору додавали концентрован раствор натријум-хидроксида до појаве малог сталног талога ($Cd(OH)_2$) којег смо потом растварали додатком 0,5 *ml* концентроване сумпорне киселине. На исти начин као и у претходном одвајању, утврдили смо да је кадмијум сталожен до 10^{-6} *g* јона/*lit.* када напон на крајевима електрода износи 2,8 *V*. Електролизујући раствор кадмијум-сулфата при овом напону, приметили смо да се метал издваја у облику кристала, који су у неколико махова нарасли чак до аноде, стварајући на тај начин кратку везу. Увидели смо да је густина струје и сувише велика и да се највећи део кадмијума мора сталожити са мањим интензитетом. Мењајући почетну густину струје, пошло нам је за руком да добијемо бледо-сиви талог који добро пријања за електроду. Поступали смо овако:

Раствор кадмијум-сулфата-који је награђен тако што је 26,3 *g* $CdSO_4 8/3 H_2O$ растворено у 1000 *ml* воде електролизовали смо 20 минута са 2,4 *V* (1,2—1,4 *A*). (Да би сталожили последње количине, продужили смо електролизу још 10 минута са ин-

тензитетом од 2,0 *A* (2,7—2,8 *V*). Пре него што би смо прекидали електролизе, уверавали смо се водоник-сулфидом да је сав кадмијум сталожен. Добили смо ове резултате:

у 40,00 *ml* $CdSO_4$ нађено *Cd g*: 0,5192; 0,5180; 0,5180; 0,5179

средња вредност 0,5183

Међутим, при одвајању антимона од кадмијума, појавила се једна друга незгода — при крају електролизе таложе се антимон и кадмијум заједно под условима, које је за одређивање антимона дао један од нас двојице (2,2—2,4 *V*). Аутор је дао горње границе потенцијала за одређивање антимона, а наш је сада задатак било да нађемо доње.

Одређујући катодни потенцијал при коме антимон почиње да се таложи на бакром превученој катоди, утврдили смо да је напон електролизе у том случају 2,0 *V*. Како је вишак напона једног метала на другом занемарљиво мали, могли смо да сматрамо, да ће се антимон при истом напону издвајати и у овом случају (на платини). Један оријентациони оглед потврдио је нашу претпоставку:

измерено *Sb** *g*	нађено *Sb* *g*	разлика *Sb* *mg*
0,5247	0,5240	—0,7

Антимон од кадмијума одвајали смо почињући електролизу са напоном од 2,0—2,1 *V* (1,6—1,8 *A*) и одржавали га на тој висини све док не покаже тенденцију да расте. Смањили смо га потом на 1,9 *V* и електролизовали док интензитет не спадне на 0,1—0,2 *A*. Електролизу смо затим продужавали још 30 минута одржавајући напон од 2,1 *V* (0,3—0,4 *A*).

Из раствора ослобођеног антимона, одређивали смо камијум како је то малочас описано. Електроде смо испирали два пута водом, једном алкохолом, сушили на 80° и мерили. Добили смо ове резултате:

Таблица IV

	антимон измерено *g*	антимон нађено *g*	разлика *mg*	кадмијум измерено *g*	кадмијум нађено *g*	разлика *mg*
1	0.4543	0.4548	+0.5	0.5183	0.5195	+1.2
2	0.4228	0.4230	+0.2	0.5183	0.5178	−0.5
3	0.4506	0.4498	−0.8	0.5183	0.5198	+1.5
4	0.4882	0.4897	+1.5	0.5183	0.5192	+0.9
5	0.4468	0.4476	+0.8	0.5183	0.5186	+0.3
6	0.4383	0.4398	+1.0	0.5183	0.5193	+1.0
7*	0.5177	0.5171	−0.6	0.5183	0.5186	+0.3
8*	0.5702	0.5694	−0.8	0.5183	0.5184	+0.1

Просечна отступања износе за антимон +0,04% а за кадмијум +0.12%.

ИЗВОД

Утврђено је да се метода једнога од нас двојице (1) за квантитативно електролитичко таложење антимона из раствора сулфата, може да примени на одвајање овог метала од бакра, односно од сребра, односно од кадмијума.

1. Одвајање бакра од антимона из раствора сулфата врши се одржавањем катодног потенцијала на −0.60 *V* према меркуро-сулфатној (2*N*) електроди. Антимон се таложи из преосталог раствора при напону од 2,2 до 2,4 *V*.

2. Сребро се од антимона одваја из раствора сулфата коме је додато и мало алкохола при напону од 1,4 до 1,7 *V*, водећи рачуна да интензитет струје не пређе 1,0 *A*. Антимон се таложи на исти начин као и код претходног одвајања.

3. Антимон се од кадмијума одваја из раствора сулфата при напону од 1,9 до 2,1 *V*. Из преосталог раствора, пошто се скоро потпуно неутралише, кадмијум се таложи при напону од 2,4 до 2,8 *V*.

Хемиски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду

Примљено 19 .X. 1953

ZUSAMENFASSUNG

Schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von Kupfer, Silber und Cadmium aus schwefelsaueren Lösungen

von

S. Lj. Jovanovitsch und M. S. Jovanovitsch

Ein von uns (1) hat eine Methode für schnelle elektroanalytische Antimonbestimmung aus schwefelsaueren Lösungen gegeben. Wir haben jetzt diese Methode auch für die Trennungen des Antimons von Kupfer, bzg. Silber, bzg. Cadmium anwendbar gemacht.

1. Trennung des Kupfers von Antimon aus schwefelsaueren Lösungen führt man durch Begrenzung des Kathodenpotentials auf −0,60 *V* gegen Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4 (2*N*) Elektrode aus. Aus der übrigbleibenden Lösung, elektrolysiert man das Antimon bei Klemmenspannung von 2,2 bls 2,4 *V*.

2. Silber trennt man von Antimon in Gegenwart von Alkochol, bei Klemmenspannung von 1,4 bis 1.7 *V* (Stromstärke höchstens 1.0 *A*). Antimonausscheidung wie bei Trennung von Kupfer.

3. Von Cadmium trennt man das Antimon bei Klemmenspannung von 1,9 bis 2,1 *V*. Aus übrigbleibendenen Lösungen fällt man nach Neutralisierung, das Cadmium bei Spannung von 2,4 bis 2,8 *V*.

Chemisches Institut,
Fakultät für Naturwissenschaften
Universität in Beograd

Eingegangen 19 .X. 1953

Литература

1) *С. Љ. Јовановић:* Дисертација, Београд **1937**; Z. anal. Chem. **114**, 415-25 (1938)
2) *E. P. Schoch, D. J. Brown*: C. II, 1073 (1916)
3) *A. Engelenburg:* Z. anal. Chem. **62** 257-80 (1923)
4) *J. Lukas* i *A. Jilek;* C. II 843 (1925)
5) *A. Kling* i *A. Lassieur;* C. R. **173** 1081 (1921)
6) *LeRoy McCay:* C. 1 885 (1915)
7) *N. H. Furman*: C. II 1722 (1931)
8) *A. J. Lindsey* i *H. J. S. Sand*: C. II 1169 (1934)
9) *S. Torrance:* C. A. **32** 802 (1938)
10) *H. Hölemann:* Z. anal. Chem. **81**, 207 (1930) Ibid., **82**, 273-6 (1930)
11) *С. Љ. Јовановић и М. С. Јовановић:* Гл. хем. друштва, Београд **14**, 52 (1949)
12) *A. Fischer:* Ber. **36** 3345 (1903)
13) *W. Bötger:* Physik. Methoden d. anal. Chem. II **1934** str. 205
14) *S. C. Schmucker:* Z. anorg. Chem. **5** 199 (1894)

Прилог упознавању кретања кадмијума при преради цинковог концентрата у Цинкарни у Цељу

од

Ћирила Јелачића

Проучавајући могућност добијања кадмијума у Цинкарни у Цељу ми смо били упућени на анализирање појединих производа прераде цинкових концентрата. Прво што смо могли утврдити било је то, да је знатан део кадмијума изгубљен у гасовима. Губици су утврђивани из разлике, што носи собом увек известан елемент несигурности, јер такав начин маскира све могуће грешке које се могу учинити током испитивања. Стога смо сматрали да је потребно одредити количину кадмијума која излази с гасовима при првом пржењу, што је у нашем случају било могуће извести. Наиме пећи за претходно пржење (тип пећи је сличан *Вецовој* пећи, тзв. *N. B.*-пећ) купловане су на инсталацију за добијање сумпорне киселине (у оловним коморама). Сав кадмијум који се не задржи у циклонима мора доспети у сумпорну киселину. Количина кадмијума у њој одговарала би губитку у току претходног пржења.

Цинкарна у Цељу прерађује углавном концентрат цинка из Трепче и концентрат цинка из Межице. Претходно пржење се врши засебно за сваки концентрат. Агломерација се врши мешајући претходно пржене концентрате уз додатак већ агломерованог материјала. Готов агломерат помешан са око 50% кокса и антрацита иде на дестилацију, при чему се добија метални цинк, цинков прах у алонжама, прах у кондензатору – тзв. траса, и остатак после дестилације —

Претходно пржење концентрата из Межице — Grillage préliminaire du concentré de Mežice

Материјал	Težina Poid	%*Cd*	кг *Cd*	Принос у *Cd*
Концентрат - Concentré	1000 кг-kg	0,261	2,61	100%
Претпрженац - Concentré partiellement grillé	920	0,268	2,47	94,6
Полетина - Poussière	20	0,39	0,08	3,0%
Губици из разлике Pertes (par différence)	60		0,06	2,4

рајмовка. Сирови цинк иде на поновну дестилацију ради добијања финог цинка. Из количина и састава појединих продуката може се пратити ток кретања кадмијума током целе прераде.

Претходно пржење концентрата из Трепче — Grillage préliminaire du concentré de Trepča

Материјал	Тежина Poid	% *Cd*	кг *Cd*	Принос у *Cd* %
Концентрат - Concentré	1000 кг-kg	0,177	1,77	
Претпрженац - Concentré partiellement grillé	920	0,164	1,51	85,3
Полетина - Poussière	20	0,25	0,05	2,9
Сумпорна киселина Acide sulfurique	535*	0,002	0,01	0,6
Разлика - Différence			0,20	11,2

Агломерација межичког претпрженца — Agglomération du concentré partiellement grillé de Mežice

Материјал	Тежина Poid	% *Cd*	кг *Cd*	Принос у *Cd* %
Претпрженац - Concentré partiellement grillé	460 кг-kg	0,268	1,273	
Враћени агломерат Agglomeré de retour	460	0,16	0,737	
Кокс и антрацит - Coke et anthracite	80			
Укупна шаржа - Charge totale	1000	0,197	1,97	100%
Агломерат - Agglomeré	920	0,08	0,74	37,5
Полетина испод решетке Poussière	80	1,20	0,86	18%
Губици (у каналима и гасовима) - Pertes (dans les canaux et dans les gaz)			0,87	44,2

*) Једна тона концентрата даје око 535 кг сумпорне киселине. Губици у гасовима су незнатни. Разлика од 11,2 претставља неслагање до кога је дошло услед тога што су узете тежине просечне: мерења на ваги нису се могла извести, јер је процес претходног пржења континуалан. Ми смо узимали пробе претпрженца после 8 часова по узимању пробе концентрата који је био стављен на горњи под пећи. На тај начин смо приближно добијали пробу истог материјала, јер је за пролаз кроз пећ потребно око 8 часова. Очигледно је да ипак и у томе може да буде извесно неслагање, као и у вредности губитка тежине која настаје при пржењу, а која износи просечно 6 до 8%. Најзад и релативне аналитичке грешке код тих малих количина прилично су велике.

И у ова два огледа види се да се релативно мало кадмијума губи приликом првог пржења. То је и разумљиво с обзиром на то, да температура у току овог процеса није много висока, око 800°, а ни струјање гасова није нарочито интензивно, као што је то случај у следећем процесу, код агломерације.

Агломерација трепчанског претпрженца — Agglomération du concentré partiellement grillé de Trepča

Материјал	Тежина Poid	% *Cd*	кг *Cd*	Принос у *Cd* %
Претпрженац - Concentré partiellement grillé	460 кг-kg	0,164	0,754	
Враћени агломерат Agglomeré de retour	460	0,16	0,737	
Кокс и антрацит - Coke et anthracite	80			
Укупна шаржа Charge totale	1000	0,149	1,49	100%
Агломерат - Agglomeré	920	0,06	0,55	36,7
Полетина испод решетке Poussière	30	0,70	0,21	14,1
Губици (у каналима и у гасовима)-Pertes (dans les canaux et dans les gaz)		0,73		49,2

Дестилација — Distillation

Материјал	Тежина Poid	% *Cd*	кг *Cd*	Принос у *Cd* %
Шаржа за дестилацију Charge de distillation	8870 кг-kg	0,08	7,1	
I фракција праха (0-4*h*) I fraction de la poudre de zinc	210	1,20	2,52	35,6
II фракција праха (4-19*h*) II fraction de la poudre de zinc	460	0,27	1,24	17,4
Укупно прах садржи La poudre totale contient	670	0,56	3,76	53,0
Цинк I вучење (0-9*h*) Zinc I	900	0,098	0.88	
Цинк II вучење (9-19*h*) Zinc II	2400	0,043	1,08	
Укупно у калупима цинка le zinc métallique contient	3300		1,91	27,0
I траса (0-9*h*) Poussière I du condenseur	250	0,123	0,30	
II траса (9-19*h*) Poussière II du condenseur	300	0,05	0,15	
Укупно у траси *Cd* total dans la poussière	550		0,45	6,3
Свега предестилисало Quantité distillée de *Cd*			6,12	86,2
Рајмовка - Cendres		нема	нема	0
Губици из разлике Pertes par différence			0,98	13,8

Услед додавања 8% кокса и антрацита испарило је око 60% кадмијума. Од тога је мањи део рекуперисан, док је већи део изгубљен с гасовима. За 10 месеци у каналу испод агломерационог строја накупило се око 90 тона полетине са 1,45% *Cd*, односно са око 1300 кг кадмијума За то време је агломеровано око 25 000 тона прженца из Межица и Трепче са око 50 тона кадмијума. Од тога је у гасовима изгубљено до 30 тона, а у ухваћеној полетини налази се само 1300 кг или испод 5%. Ако се, дакле, при агломерацији додаје угаљ, онда су губици у кадмијуму врло велики. Према огледима агломерације које смо вршили касније на малом агломерационом строју, утврдили смо да су максимални губици при додавању око 4% угља[1]).

У цинков прах доспе, дакле, око половине оне количине кадмијума која се налази у шаржи за дестилацију, а у прву фракцију праха око једне трећине.

Ови подаци дају нам могућност да поставимо општи биланс кадмијума, како се то види из приложене схеме.

Највећи су губици у кадмијуму при агломерацији. Међутим ти губици могу много да се снизе ако се шаржи за агломерацију не додаје угаљ. Тада ће практично изостати испаравање кадмијума код агломерације и тада скоро сва количина кадмијума остаје у агломерату. На тај начин су у последње време у Цинкарни смањили губитке у металима и то како кадмијума тако и олова.

Цинкарна у Целју и
Институт за металургију
Н. Р. Србије

Примљено 19 септембра 1953

RÉSUMÉ

Étude de la répartition du cadmium dans les divers produits obtenus au cours du traitement des concentrés de zinc à l'usine de zinc de Celje

par

Cyrille Jelačić

L'analyse des divers produits obtenus au cours du traitement des concentrés de zinc à l'usine de zinc de Celje nous a permis de dresser un bilan de la répartition du cadmium dans ces produits. Les principales pertes du cadmium dues à la volatilité de ce métal adviennent pendant l'agglomération au cours de laquelle plus de la moitié de cadmium s'échappe avec les gaz dans l'atmosphère. Cependant on peut réduire ces pertes considérablement si l'on n'ajoute pas du coke à la charge avant de l'agglomérer. Nous donnons ci-dessous le schéma du bilan de cadmium.

---

[1]) Гласник хем. друштва, **19**, 185 (1954) (следећи чланак).

Концентрат (100% *Cd*)
Concentré

pertes | 5% губитака

Претпрженац (95% *Cd*)
Concentré partiellement grillé

pertes | 55% губитака

Агломерат (40% *Cd*)
Aggloméré

pertes | 6% губитака

I фракција цинковог праха	II фракција цинковог праха	Метални цинк	Траса	Рајмовка
poussière I fraction	poussière II fraction	Zn métallique	poussière du condenseur	cendres
14% *Cd*	7% *Cd*	11% *Cd*	2% *Cd*	0% *Cd*

Usine de zinc de Celje et
Institut de Metallurgie
de la R. P. de Serbie

Reçu, le 19 septembre 1953

Огледи агломерације цинковог концентрата с обзиром на могућност варирања састава полетине додавањем угља

од

Ћирила Јелачића

У Цинкарни у Цељу уобичајена је пракса, да се шаржи за агломеровање додаје известан проценат угља који, сагоревајући, повишава температуру агломерације, а шљака која заостаје олакшава саму агломерацију, те побољшава квалитет агломерата. Међутим, додатак угља свакако утиче и на хемиске реакције које се ту збивају. Већ на први поглед пада у очи разлика између агломерата. који је агломерован са већом количином угља од оног коме угаљ није додаван. Тако у случају додане веће количине угља (око 5—6%) агломерат је загаситији и садржи велики број ситних, белих кристала цинк оксида, створених ту услед тога што упркос великог вишка ваздуха постоје и локални редукциони услови у непосредном додиру са зрнима угља који редукују цинк оксид до метала који затим одмах сагори и сублимише. Заиста, ако се у току агломерације, гвозденом шипком пробуши горњи слој и дође до слоја сагоревања, опазиће се јарки, зеленкасти пламичци карактеристични за цинк који сагорева. Сличне реакције се дешавају и са кадмијумом и оловом. Поред тога, сулфиди кадмијума и олова доста су испарљиви, те, ако се заштите донекле угљем од сувишне оксидације, они ће као такви сублимисати и одлазити из агломерата, а затим се таложити на путу до димњака. Да додатак угља знатно мења састав агломерата омогућавајући испаравање појединих састојка није, уосталом, непознато и већ се одавно примењује за добијање полетине нарочито богате оловом и кадмијумом, која се затим прерађује на метале Ми смо пак те огледе предузели у циљу да видимо како на наше сировине, а специјално на концентрат цинка из Межица, утиче додатак угља, тј. у којој се мери могу концентрисати у полетини кадмијум и олово, колики је оптимални проценат угља и какав ће у појединим случајевима бити састав добијене полетине. Пошто се већи део полетине при садањем уређају за агломерацију у Цинкарни у Цељу губи у димним гасовима — и то баш онај њен део који би морао бити најбогатији кадмијумом, то смо за ове огледе саградили

мало огледно постројење — агломерациони строј са уређајем за хватање полетине, који се састојао из следећих делова:

решетка —550 *mm* × 750 *mm*
дужина цикцак-цеви око 12 *m*
пречник цикцак-цеви око 220 *mm*
површина филтра 4,5 m^2
величина шарже 80 *kg*
дебљина слоја шарже 220—250 *mm*
вакуум испод решетке 300—400 *mm* воденог стуба.

Филтарско платно, пропустљиво за гасове, задржавало је најфинију прашину. Температура у току агломерације била је до 1250°, температура излазних гасова до 160°. Ове смо огледе вршили током априла 1952 г. Да би смо добили јасну слику о процесима који се збивају у току агломерације, анализирали смо не само добијену полетину, већ и агломерат. Како је овај последњи показивао знатну неуједначеност, доњи слој, онај до решетке који је био проткан кристалима металног сјаја, издвојен је и дат на минераолошко испитивање; утврђено је знатно присуство галенита. Због тога смо вршили анализе сваког слоја посебно. Горњи слој агломерата био је свакако друкчијег састава него доњи слој, те смо на тај начин могли пратити кретање метала током агломерације.

Нарочито нас је интересовало питање могућности концентрисања германијума који се налази у межичком концентрату. Ради решавања овог питања ми смо предвидели серију огледа, која би се састојала у агломерацији уз додатак веће или мање количине угља, не би ли смо постигли такве услове при којима би се створио испарљив германијум моноксид а који би се на тај начин концентровао у полетини[1].

Нашим огледима утврдили смо следеће:

1) Количина полетине је строго зависна од количине додатог угља. Она је најмања у отсуству угља — једва 0,20% од тежине шарже која је у свим случајевима износила 80 *kg*. Већ код додавања 1 *kg* угља (1,25% од тежине шарже) тежина полетине би порасла на 0,1%, да би достигла максимум од преко 0,5% при додатку 4—5% угља. При већем постотку угља количина полетине има тенденцију да се смањује.

2) Концентрација кадмијума у полетини достиже педесетоструке вредности према његовој концентрацији у полазном материјалу. Док га у межичком предпрженцу има 0,2%, у полетини се јавља у концентрацијама од 8—9%. Напротив, у случају да се угаљ не додаје, кадмијум практично остаје потпуно у агломерату, те при дестилацији доспева у цинков прах и у метални цинк.

3) Исти је случај код олова, чија је концентрација у полетини преко 50%, док га у шаржи има 2—5%.

4) Проценат цинка, напротив, пада на испод 20%.

5) Германијум при овом начину није испарљив. Уколико је у сасвим незнатним количнаама доспео у полетину, то се догодило механичким путем, слично као што гвожђе ту доспева. Услови за стварање германиум моноксида или моносулфида очевидно нису повољни, јер упркос већој количини угља, још увек је атмосфера одвећ оксидациона. Сличан је случај код добијања германијума сувом дестилацијом германита[2] већ мале количине ваздуха осујећују дестилацију претварајући испарљив германијум моносулфид у неиспарљив германијум-диоксид.

6) Проценат сулфидног сумпора знатно је већи у полетини него у агломерату. То говори у прилог томе, да је ту дошло до сублимације сулфида, што доказује и чињеница да је на решетки често било компактних слојева галенита који се ту наталожио пошто би сублимисао из зоне сагоревања. Тај сулфидни сумпор је највише везан за олово, што је разумљиво кад се има у виду да је од свих сулфида олово-сулфид један од најиспарљивијих (изузев арсеновог и антимоновог[3]).

7) Састав полетине ни мало не личи на састав агломерата. Полетина са преко 50% олова, близу 10% кадмијума и само са неких 15% цинка, је сировина за добијање кадмијума и олова, а не цинка, те би се прерађивала у ту сврху када буде у цинкарни рекуперирана.

8) За принципијелно испитивање могућности решења проблема добијања германијума биће потребно да се изврши серија огледа агломерације у присуству натријумхлорида[4].

9) Анализа агломерата по слојевима показује да се у доњем слоју агломерата још увек задржава прилична количина кадмијума и олова, те би у ствари требало, када то буде актуелно, поставити такав уређај код агломеровања који би раздвајао горњи слој од доњег, те би овај последњи служио као додатак шаржи за агломеровање, док би горњи слој ишао на дестилацију.

10) Овде треба напоменути да су се кристалићи цинк оксида који очевидно настају услед испаравања и сагоревања металног цинка јављали не само у случајевима када је био додат угаљ, већ и у отсуству угља, само у овом последњем случају у знатно мањој мери. Претпостављамо да је ту долазило до следеће реакције:

$$ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2$$

после чега би цинк сагоревао и давао кристале оксида. Ова реакција је ендотермна, али температура која влада за време агломерације довољна је да и она дође до изражаја[5]. Интересантно је да смо у рајмовки која се налази поред Цинкарне и коју је ту остављана још у доба пре првог светског рата када се у Цељу прерађивала руда из Рабела која садржи 0,02% *Ge*, налазили такође кристале цинк оксида. У

њима је концентрација германијума трипута већа него у осталој маси. И то говори у прилог томе да је германијум био тренутно редукован, вероватно до испарљивог моноксида, да би затим био одмах оксидован до диоксида који се таложио са цинк оксидом, па као што у полетини има много мање цинка него у агломерату, то је исти случај и са германијумом.

У таблици коју доносимо дајемо резултате појединих извршених огледа. Најпре смо дали анализе трепчанског и межичког погонског агломерата. Ми смо межички материјал агломеровали без угља, тако да су у њему сачувани углавном сви испарљиви састојци. При агломеровању ми смо, као и код рада у погону, мешали већ агломеровани материјал са претходно прженим уз додатак 8 до 16% сировог межичког концентрата. Што се тиче зависности састава полетине од тога да ли је употребљено више претходно пржене руде, агломерата који се враћа на поновно агломеровање или сировог концентрата, ми нисмо могли запазити никакве законитости. Једино однос узетих количина межичког материјала према трепчанском утиче на састав добијеног агломерата и то у погледу гвожђа и германијума, јер трепчански концентрат упоређен са межичким садржи много више гвожђа, мање олова и кадмијума, а практично не садржи германијума. Полетину из камина која је добијена приликом годишњег чишћења агломерационог уређаја нисмо употребљавали у нашим огледима. Њену анализу донели смо поређења ради, како би се уочила велика разлика која постоји између те полетине, која је јако запрљана ситним деловима агломерата, који је у њу доспео чисто механичким путем и оне полетине коју смо добијали код наших огледа, а која претставља углавном баш онај део полетине који се у погону губи. У првим редовима таблице дајемо састав агломерата, у појединим случајевима одвојено састав горњег и састав доњег слоја, при чему се лепо може видети како расте концентрација кадмијума и олова са дубином (нарочито у огледу бр. 21 када су узета у обзир 4 различита слоја). Тежина полетине је тежина оног њеног дела који је покрио филтре. Ту се налази већи део полетине и то баш најфинија њена фракција. Међутим, извесна количина полетине таложи се по зидовима цикцак-цеви, те је морала бити занемарена. Стварна количина полетине је, дакле, већа (око 30 до 50%). Међутим добијене количине су у сваком случају пропорционалне стварној количини створене полетине те овај мањак не утиче на изведене закључке. У таблици је дата и анализа одговарајуће полетине. У неким случајевима мерили смо температуру агломерације, коју дајемо у примедби.

Практични резултат овог испитивања за сада је само тај, што можемо тврдити да, ако желимо смањити губитке метала, и то поглавито олова и кадмијума на минимум, не треба да додајемо угаљ при агломеровању. Ми смо приликом

concentré de Mežice

		50%	90%	90%		90%	90%		90%		90%
	Odabrani *PbS* Cristaux choisis de *PbS*			Горњи слој Couche supérieure	Доњи слој Couche inférieure		Горњи слој Couche supérieure	Доњи слој Couche inférieure	Горњи слој Couche supérieure	Доњи слој Couche inférieure	
Број No d	11'''	12	13	14'	14''	15	16'	16''	17'	17''	18
Дода Chart		4,5	4,5	4,5		5,0	6,0		6,0		8,0
Агломерат Agglomeré	37,10	2,88	0,80	0,60	2,00	0,90	2,09	2,60	1,70	7,55	1,60
	0,22	0,004	0,01	0,01	0,038	0,008	0,01	0,02	0,035	0,11	0,015
	6,84	0,64	0,08	2,08	0,67	0,32	0,48	0,80		0,96	0,48
	8,00	9,20	5,12	4,80	4,88	0,04	4,96	5,12	5,20	4,00	5,44
	0,0008	0,003	0,007	0,009	0,008	0,009	0,010	0,010		0,006	0,010
Полетина La poussière		330	330	275		?	230		195		100
		36,2	48,8	51,1		45,4	38,5		46,0		16.1
		27,4	14,9			19,3	25,1		14,7		41,1
		0,98	0,37	0,31		0'31	0,7		0,3		0,4
		6,95	8,40	7,67		8,96	8,85		10,80		7,51
		23,1	27,7	20,8		?	20,4		21,0		7,5
		1,12	0,40	0,24			0,35		0,15		2,00
		1,92	2,50	1,80		2,36	2,0		1,73		1,92
		0,002	0,001	0,001		0,004	0,002		0,002		0,002

била је 1250°; за оглед 11''' примерци су извучени са саме
о, полетина није сва ухваћена; оглед бр. 18: горело слабо.

испитивања кретања кадмијума у Цинкарни утврдили да се око 55% кадмијума губи у гасовима приликом агломеровања, док је само око 5% рекуперовано у материјалу који је наталожен у каналу, који води од агломерационог уређаја до камина[4]. При томе смо додавали око 3 до 5% антрацита шаржи за агломеровање. Сада је то додавање укинуто. Колико ће то утицати на састав полетине и на њену количину сазнаћемо тек када се буде вршило поновно чишћење агломерационог уређаја, али не може бити сумње у ком ће правцу деловати ова измена.

Цинкарна у Целу и
Институт за Металургију Н. Р. Србије

Примљено 19 септембра 1953

RÉSUMÉ

Sur la possibilité de faire varier la composition de la poussière d'agglomération du concentré de zinc de Mežice

par
Cyrille Jelačić

Dans une série d'expériences d'agglomération du concentré de zinc de Mežice, relativement riche en plomb et en cadmium, entreprises afin d'étudier les possibilitées de faire varier la qualité et la quantité des poussières d'agglomération susceptibles de servir comme matière première pour la production du cadmium nous avons obtenu les resultats suivants:

La quantité des poussières obtenues est une fonction de la quantité du charbon ajouté. Presque nulle en absence du charbon, elle atteint un maximum de plus de 0,5% du poids de la charge pour 4 à 5% du charbon ajouté.

La concentration du plomb passe de 3 à plus de 50% et celle du cadmium de 0,2 a près de 10%.

Dans ces experiences, le germanium ne passe pas dans les poussières, mais reste avec le fer dans l'aggloméré.

Dans le tableau nous donnons l'analyse des produits obtenus dans ces expériences.

Usine de zinc, Celje et
Institut de Métallurgie de la R. P. de Serbie

Reçu, le 19 IX 1953

Литература

1) J. Am. Chem. Soc., 57, 1828 (1935),
2) J Metals, 4, 65/69 (1952);
3) J. Metals, 4, 1132 (1952)
4) *Ф. М. Лоскутов*, Металургия цинка, Металлургиздат стр. 61 (1954);
5) Гласник хем. друштва, 19, 179 (1954).

Народна терминологија

Прилог попуњавању стручне терминологије III*)

од

Радмиле Ивановић

О добијању квасног и некваснoг хлеба и другог теста заједно са алашкама и називима

14. *Срез столашки, мостарски, биоградски, хварски, са селима: Столашна, Јесла, Јаслице, Головац* и др. (варошка и сеоска кућа). Жита називају следећим именима: пшеница-жито (озимица-јареница); јечам (јарак-озим); кукуруз (орозпементин); овас, просо, сирак, раж, склата (мешавина јечма и пшенице).

Мељава жита врши се на млиновима (крупна и ситна мељава, бело-жуто или тамно-мрко мливо). Сијерак-сирак се меље сам, и даје мливо црно-жуте боје или се меша са другим житима; воденицама *(„жорна")* — ретко више; млинови са жрвњима (жрвњи са дрвеним ручицама), на ручни погон и на воденицама-ветрењачама.

Одомаћени називи целокупног уређаја и делова у млиновима, воденицама и воденицама-ветрењачама су следећи: жљеб (канал за воду која иде у воденицу); воденични делови: јастук-кобила (подржава читав млин), постена (од челика), ослонац (челични диокоп стоји у колу), водено коло са 12 кашика (погонитељи млина), расклад (дрвена справа за подизање камена-млина).

Унутрашњи делови воденице су: полуга (на њој млин стоји), хрба-стуба (делови млина жрвња), под (сандук у који брашно пада), кош (сандук где се брашно сипа).

У пекарама називи алата и сировина су следећи: наћве (сандук-корито где се меси крух), квас или *„хамур"* (даска где кваса крух), лопата за крух и *„ћефенак"* — где се изнаша крух на продају. Текне — даска за разношење круха по ћаршији. Платно којим се покрива хлеб који „ниша"-кваса, зову *„терпеза"*. Стругач-лопата, гребле-форцигер, копања (суд у коме се меси тесто).

Хлеб се прави од: јечменог, пшеничног и *„суражнице"* брашна. Хлеб се прави на тај начин што се брашно помоћу сита *„прозије"* у *„копањи"*. Учини се онда квас који стоји око 4 часа, тесто тада кваса и сада израђује на разне начине,

*) Друго саопштење, Глас. хем. друш., **16**, 273 (1951).

а затим се стави на „*даске*“ да ускисне. Међувремено у пећ се стављају дрва. Помоћу дугачког „гвозда“ измеша се жар у пећи и очисти и тада се помоћу дрвених „пола“ ставља у пећ тесто. У пећи се тесто пече 3/4 часа, а затим је хлеб готов. Затим се маже шећерном водом да добије боју. Овако мешен крух износе на продају.

Кукурозовница је хлеб од кукурузног брашна који се замеси врућом водом, добро умеси, пече и једе са зељем.

Коре за гибаницу и гибаница се приправљају на следећи начин: тесто се на чврсто замеси на синији, затим се оклагијом развлачи и пошто се савије у „*фркове*“ ставља у тепсије и пече под сачем.

Народни колачи за Божић праве се од смеше брашна, разних мирођија, сува грожђа, бадема и онда се прже на уљу у облику малених лоптица. За Ускрс се прави сирница од смесе брашна и разних мирођија као хлеб и пече такође као хлеб у ступи („*рабшала*“) такође на уљу. Меси се у разним облицима, а обично се једе као тесто од хлеба.

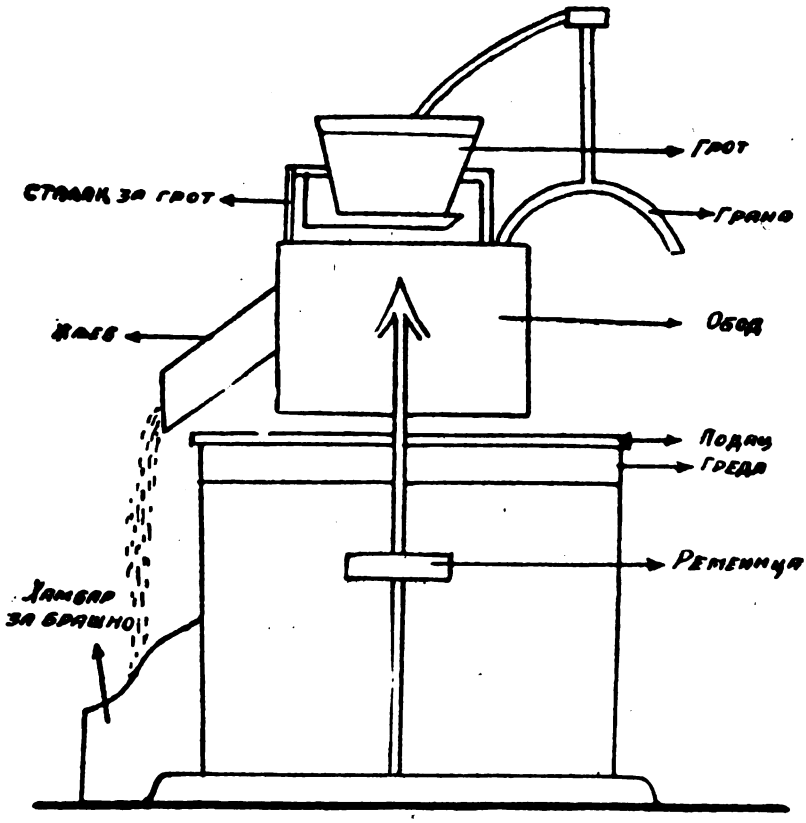
Чесница се прави као хлеб, односно од брашна, соли и воде, пече на голом огњишту без тепсије, као хлеб, и зове „*пријеснац*“ хлеб или „*приснац*“. У Сплиту и приморским градовима колачи се називају „*паште*“ и „*торте*“.

15. *Бакар, Сушак, Загреб, Жупања, Огулин, Селце, Делнице са својим областима.* Као сировине за израду хлеба употребљавају следећа жита: пшеница, шеница бјелица (брашно од пшенице „*бела мука*“, „*жута мука*), кукуруз-ферментум (брашно од кукуруза); јечам, јечма, јечмел, жито (просо), јечмен, јачмих, јашмик (просо „*бело*“ и просо „*црно*“ — две врсте). Постоји један назив за неку врсту проса тј. „*бар*“ (ситно просо), а означава једну врсту ситна проса; хељда „*ајда*“; овас, раж „*ржс*“; сирак (сирак „*метлар*“ и сирак „*главати*“ — две врсте).

У овим крајевима брашно се добија прерадом жита на: млиновима, воденицама, ветрењачама, воденици *кашикару* итд.

Међу свима млиновима најинтересантнији је млин кашикар и махалица. Воденица кашикар је једноставни млин са дрвеном турбином у облику кашика. То су дрвене кућице покривене „*тимлаком*“. Вода тече кроз „*вадањ*“, на дну вадња је славина и кроз славину вода удара у кашике тј. вода је доведена у тако звану скелу кроз коју у облику малога слапа пада на „*кашике*“ доњега млинскога кола или „*точка*“. Кашике се израђују од тврдог дрвета. У њима је утврђена осовина која на врху има тако звану „*паприцу*“ (то је глатка двокрака полуга која се хоризонтално врти на поменутој млинској осовини). На „*паприцу*“ је намештено горње млинско коло које она, вртећи се, окреће. Испод горњега је истоветно доње млинско коло. Жито се сипа у „*кош*“ (то је дрвени сандук у облику обрнуте пирамиде), на дну коша је шипка и тресаљка („*капаљица*“). Из шипке цури жито међу

каменове, а регулише га „*чекало*“ (дрво које иде у шипку испод коша, а један крај удара по камену). Камена су два: доњак и горњак. Около камена је дрво које се зове „*околиш*“ (каца). Горњи се камен врти на жељезу које се зове „*паприца*“ (осовина укошћена у горњак помоћу „*паприца*“, осовина пролази слободно кроз доњак а у вези је чврстој са турбином. Самлевено брашно пада — „*цури*“ кроз „*муњак*“ у „*мучилицу*“. Жито се чува у хамбарима и сипа се у окна. Хамбари су дрвени.

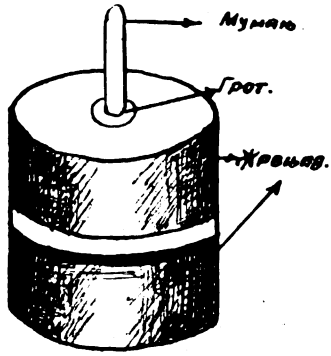


Сл. 1 — Млин махалица

Полуга са којом се пушта или уставља вода зове се устава. Овај се тип млинова највише употребљава и виђа у брдима. Поред горе наведених типова млинова један од најстаријих млинова је млин т. зв. „жрина“ тј. два камена један на другом који се терају ручном снагом.

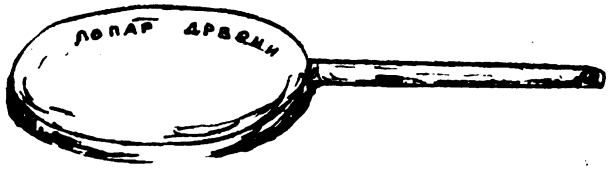
Добијено брашно овим начином не дели се на квалитете, већ: пшенично брашно је смеђе боје; просено брашно

сиво-зеленкасте боје; кукурузно бледо-жуте боје (врло често ово брашно зову *„мука“*). Има крајева из ових области (у околини Брода) где се јечам не меље него *„стопа“* тј. љушти се зрно. Тако очишћено зрно употребљава се за јечмену кашу и јечмену кафу.



Сл. 2 — Млин „жрина“

16. *У околини Врбника, у Жупањи и Коленици.* Крух се меси *„кува“* у нађвама или на дасци. Одатле се мође у какву посуду, обично здјелу и тамо стоји док не ускисне, некад кисне док не *„изађе“*. Место посуде, нарочито ако је крух од лошијега брашна, мође се на тако звани *„лопар“*.



Сл. 3 — Лопар

Кад крух изађе тј. кад се *„у кваси“*, мође се на огњиште и покрива *„пеком“* (сачем), пека се запреће жеравицом и крух се пече. Алатка којом се нагрће жеравица на пеку зове се *„маша“*.

17. *У околини Карловца, Сријана.* Крух се меси у копањици од дасака (збијен простор за мешење). Тесто се диже на даскама. Тесто се реже са *„шерама“*. Лопатама га мећу у пећ. У котлу се греје вода за хлеб. *„Грбљушом“* се жар вади из пећи или *„попељаком“*, или *„ватраљем“*, *„клишце“*, *„машицама“* итд.

18. *У околини Загреба.* Крух се умеси у *„корито“* пошто му је додан домаћи кукурузни квасац. Домаћи се квас

зове *„рница“*. Брашно за крух се просеје и то преко корита се пруже *„седаљке“* а на овима се потеже сито. Корито у коме ће се месити крух стоји на *„месачкама“*. Домаћи се квас прави тако да се напросто остави од укислог теста неки мали део на топлом месту и то се само постави у квас.

19. *У околини Бакра (Красица, Хрељин, Краљевица, Босиљево)*. Крух се меси у начвама или у посебним столовима који су начињени из дасака и зову их *„мелтруге“*. За дизање круха употребљавају домаћи квас од теста или мешавину са моштом од грожђа, те се од тога теста праве *„хљебини“* који могу стајати по годину дана. Крух се пече у крушним пећима или на огњишту под тако званим *„пекваме“* или *„црепуље“* које су из печене глине, а запретају се са *„жеравком“*.

Београд — Примљено 8 октобра 1953

SUMMARY

Contribution to the Jugoslave Popular Terminology

by

Radmila Ivanović

Different terms concerning baking used in different countries of Jugoslavia have been given in the paper.

Beograd — Received, October 8th 1953

Некролог

Инж. **Душан Костић** родио се у Нишу, јуна 1894 г. где је свршио основну школу и гимназију. По завршетку гимназиске матуре, 1914 г., када избија I Светски рат и окупација Србије, уместо да продужи студије Костић преживљава окупацију и бива једно време интерниран у Бугарској. После рата, 1919 г, Костић одлази на студије у Француску где на универзитету у Тулузи студира индустриску хемију и стиче диплому инжињера хемичара. По завршетку студија 1923 г, ступа у царинску службу, као хемичар, у Љубљани. Његова тамошња активност не ограничава се само на рад у царинарници, већ се он прима и за наставника српског језика у тамошњој трговачкој академији.

По природи радан и жељан проширења својих стручних знања и могућности Костић напушта место хемичара на царинарници, пријављује се на конкурс Министарства војске и морнарице за одлазак на специјализацију производње барута, експлозива и бојних отрова у Француску, где са још два друга остаје од септембра 1924 до марта 1926 године. Тај период времена Костић је искористио, да поред упознавања са техником производње барута, експлозива и бојних отрова, прикупи што више техничке, научне и библиографске документације, која ће доцније послужити у пракси и њему и нашој одговарајућој војно-хемиској индустрији. Након специјализовања Костић долази у Барутану „Обилићево" код Крушевца, где му се поверава задатак организације хемиске лабораторије за испитивање сировина, међупродуката и готове нитроцелулозе и малодимних барута, чија је израда тамо била почела

Већ после неколико месеци, пошто је прошао стаж од два до три месеца у барутани Камнику, Костић добија место хемичара у Централном хигијенском заводу у Београду у којој служби у Нишу и Београду остаје ве до свог пензионисања 1946 г. На раду у лабораторијама Хигијенског завода кроз период од 20 година формира се дефинитиван лик Костића као хемичара. Он ту ради на испитивању вода, животних намирница о чему добија и признање права за назив стручњака за намирнице за живот. Поред осталог он је уредио у Централном хигијенском заводу отсек за техничке анализе вода и другог техничког материјала. У заједници са стручњацима биолозима истог завода ради на проучавању хемиских средстава против штитасте ваши и изради нових емулзија против штеточина, као и на многим другим хемиско-технолошким анализама и експертизама. У овој струци постиже и положај шефа хемиске лабораторије Централног хигијенског завода (некадашња Државна хемиска лабораторија) који положај задржава све до свршетка другог Светског рата. Но, и поред ове многоструке хемичарске делатности на практичним и студиским лабораториским радовима, Костић кроз свој дугогодишњи рад пише низ стручних чланака у Гласнику Централног хигијенског завода и у другим часописима објављујући саопштења о својим радовима и запажањима.

У завршници свога стручног рада, као пензионер, Костић се прима организације хемиске лабораторије за испитивање биолошког материјала Поликлинике V реона у Београду у којој ради извесно време, а затим прелази у хемиску лабораторију Поликлинике IV рејона, где га и смрт затиче.

Стручан рад Костића је обиман. По природи вредан и радан човек, није ни као пензионер напустио хемију радећи при концу свог живота и оне послове, којих се обично прихватају млађи хемичари. Али, на ово је био нагнан тешким животним приликама и својом заиста великом радном енергијом.

Душан Костић је умро 17, а сахрањен је 19 јануара 1954 године у својој 59 години живота оставивши за собом жену и сина гимназисту и многобројну родбину, које је као човек из патријархалне српске средине необично волео.

Милутин Вукадиновић

Из Српског хемиског друштва

Нови чланови Српског хемиског друштва

Примљени на седници од 7 маја 1954

1. Адлер Ерих, Др хем., Београд, Кнеза Милоша 43, стан 6
2. Анастасијевић Оливера, М., инж., Београд, Палмотићева 26
3. Брун Коста, инж., Аранђеловац, Фабрика електропорцелана
4. Видојевић-Бојовић Нада, Б., инж., Београд, Мачванска 13
5. Владисављевић Иван, Н., дипломац ТВШ-технолог, Београд, Светозара Марковића 24
6. Гашић Мирослав, Ј., студ. хем., Београд, Сање Живановића 12
7. Генчић Наталија, Ј., дипл. хем., Београд, Жарка Мариновића 6
8. Глигоријевић Живојин, А., дипломац ТВШ-металург, Бор, ЈН Армије 24/3
9. Голубовић Милорад, Д., дипломац ТВШ-технолог, Београд, Војводе Мишића 63
10. Дангубић Радомир, Ђ., дипломац ТВШ-технолог, Панчево, Ст. Шупљикца 9а
11. Дикић Слободан, Ж., дипломац ТВШ-технолог, Београд, Хумска 18, стан 3
12. Дињашки Коста, Ж., Др хем., Београд, Хаџи Мустафина 36
13. Добричанин Даница, И., инж., Београд, Страхинића Бана 82
14. Дучић Војислав, Д., инж., Београд, 27 Март бр. 2
15. Ђорђевић Миодраг, Д., инж., Београд, Лоле Рибара 38
16. Ђурић Миљко, В., инж., Београд, Димитрија Туцовића 39
17. Здравковић Вера, М., инж., Београд, 14 Децембар бр. 36
18. Илић Бранко, Д., дипл. хем., Београд, Јужни Булевар 49
19. Јанковић Љиљана, Б., апсолв. технолог., Београд, ВиктораИга 1/I
20. Јаћовић Михаило, С., инж., Београд, Небојшина 30а
21. Карић Наталија, Ђ., дипломац ТВШ-металург, Београд, 27 Март 48
22. Кацјан М., инж., Аранђеловац, Фабрика електропорцелана
23. Копта Владимир, А., инж., Параћин, Фабрика стакла
24. Костић Вељко, Б., инж., Београд, Требињска 24
25. Краставчевић Момчило, М., инж., Београд, Палмотићева 12
26. Кузманчев Добрила, П., инж., Београд, Краљевића Марка 16/II
27. Липовић Братислав, Ј., инж.. Београд, Господара Вучића 206
28. Максимовић Тома, П., инж., Београд, Марка Миљанова 8
29. Матејић Милорад, Б., инж., Београд, Булевар Револуције 199
30. Милићевић Даница, М., студ. хем., Београд, Војводе Драгомира 18
31. Минић Боривоје, Т., инж., Београд, Голсвортијева 1/II
32. Михаиловић Александар, В., инж., Београд, Ламартинова 21/I
33. Мицић Обрад, Д., инж., Београд, Ђаковачка 4/II
34. Мишовић Јелица, Д., инж., Београд, Страхинића Бана 39
35. Николајевић Иванка, Ђ., инж., Београд, Стевана Сремца 4
36. Обреновић Анђелија, М., дипл. хем., Београд, Змај Јовина 11
37. Перкучин Јован, Ј., инж., Рудник, срез качерски, Лабораторија „Рудник"

38. Петровић Гроздана, Д., дипл. хем., Београд, 27 Март бр. 33
39. Петровић Ђорђе, Н., инж., Београд, Жичка 11
40. Петронић Верица, Д., инж., Београд, Каленићева 4
41. Поповић Љиљана, Љ., техн.-хем., Београд, Огњена Прице 26
42. Поповић Петар, Б., дипл. хем., Београд, Страхинића Бана 25
43. Пуздерлиски Ангел, В., дипломац ТВШ-технолог, Београд, Милана Ракића 77/I
44. Пуцаревић Вера, Р., инж., Београд, Рачког 6
45. Радовановић Предраг, Р., инж., Сарајево, Маршала Тита 57/II
46. Спасић Миодраг, А., инж., Београд, Влајковићева 20
47. Станковић Антоније, А., техн.-хем., Београд, Рат. вој. инвалида 8
48. Тодоровић Милица, Ч., инж., Београд, Булевар Маршала Тита 51
49. Томић Борислав, М., инж., Аранђеловац, Фабрика шамота
50. Трпковић Миодраг, Т., инж., Нови Београд, Загребачка 1/II, I ул.
51. Ћосић Славко, дипломац ТВШ-металург, Бор, ЈН Армије 24/3
52. Ускоковић Милан, Р., инж., Београд, Јованова 50
53. Чонкић Војин, Ђ., инж., Београд, Јованова 30
54. Штерић Петар, М., инж., Београд, Зетска 3
55. Шћепановић Вера, Ч., инж., Београд, Светозара Марковића 6

ERRATA

Књига 18, св. 4 — Vol. 18, № 4 (1953)

Страна (Page) 224, ред (ligne) 10 одоздо (en remontant), место (au lieu de) $pH = pK_1 + \log \frac{(iz) \cdot fiz^-}{(iz) \cdot fiz}$, треба (lire): $pH = pK_1 + \log \frac{(iz^-)\ fiz^-}{(iz) \cdot fiz}$

Страна (Page) 225 (ligne) 10 (en descendant), место (au lieu de): $pK_2 = 2{,}40 + \log$.... итд., треба (lire): $pK_2 = 2{,}40 - \log$.... etc.

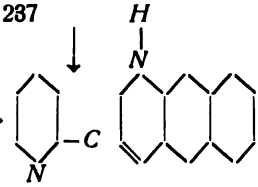
Страна (Page) 225, ред (ligne) 18 (en descendant), место (au lieu de): $[N^+]$, треба (lire): $[H^+]$

Страна (Page) 230, ред (ligne) 4 одоздо (en remontant) место (au lieu de): $pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{1} \log c$, треба (lire): $pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log c$

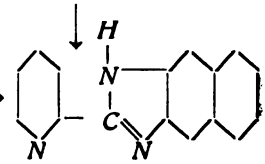
Страна (Page) 234, ред (ligne) 7 (en descendant), место (au lieu de): $4{,}4 \cdot 10^{-5}$, треба (lire): $4{,}4 \cdot 10^{-6}$

Страна (Page) 237

место (au lieu de) →



треба (lire): →



Књига 19, св. 1 — Vol. 19, № 1 (1954)

Страна (Page) 13, ред (ligne) последњи (dernière), место (au lieu de): $Kb_2 = \frac{Kw}{K_2}$, треба (lire): $Kb_1 = \frac{Kw}{K_2}$

Страна (Page) 15, ред (ligne) 2, (en descendant), место (au lieu de): $Kb_1 = \frac{Kw}{K_2}$, треба (lire): $Kb_2 = \frac{Kw}{K_1}$

Страна (Page) 18, ред (ligne) 3, одоздо (en remontant), место (eu lieu de) $1{,}3 \cdot 10^{-9}$, треба (lire): $2{,}3 \cdot 10^{-9}$

Страна 72, шести ред одоздо, треба да почиње са: „напр. у једначини“..... итд.

Страна 73, први ред, треба да гласи: „уместо pCl'“

Page 49, au lieu de: quinolynil ester (III), lire: quinanil methyl ester (III)

Page 49, au lieu de: quinolynil amide (V), lire: quinanil amide (V)

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 3

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за целу 1954 годину, за књигу 19 (10 свезака) за ФНРЈ је

1000 Динара

За иностранство **1200** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 4 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **100** динара, а за иностранство **120** девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г. изузев неколико свезака. Цена је **100** динара за сваку свеску односно **120** девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

Српско хемиско друштво, Београд, издаје стручни хемиски часопис

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

који ове године улази у своју пету годину излажења.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ доноси:

— чланке у којима се стручно третирају сви проблеми наставе хемије на свим школама у земљи;
— чланке у којима се третирају проблеми из технике извођења огледа у настави;
— чланке из историје хемије;
— реферате из појединих области хемије;
— чланке у којима се третирају проблеми домаће хемиске индустрије;
— новости из науке и технике; приказе дела која се објављују у хемиској литератури, библиографију итд.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ намењен је свима хемичарима и техничарима, библиотекама свих школа — виших и средњих, библиотекама и читаоницама установа и предузећа хемиске струке у ФНРЈ.

Годишња претплата на „ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ (за једну књигу, шест свезака) износи **600** динара. Цена једној свесци је динара **100**. За чланове Српског хемиског друштва, студенте и ђаке свих школа у земљи цена **240** односно **40** динара. Могу се добити и комплетна годишта за: 1951 (цена 240 дин.), 1952 (цена 480 дин.) и 1953 (цена 480 дин.). Могу се добити и поједине свеске по цени од 40 односно 80 динара по 1 комаду.

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

За сва обавештења обратити се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка велика школа, Булевар Револуције 73. Телефон 44-133.

Књига 19 1954 Свеска 4

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 4

Електрични отпор метала као функција неких физичких константи

од

Е. Н. Доброцветова

На низу метала за које је одређен коефициент линеарног ширења и електрични отпор, може се посматрати правилност која показује везу између електричног отпора, коефициента линеарног ширења, редног броја и атомске тежине метала.

Ова се правилност може приказати помоћу следећих образаца:

I За метале чији атоми у периферном слоју имају само по један електрон а у претпериферном осам електрона образац гласи:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8} = \text{const.}\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

II За метале чији атоми у периферном слоју имају два и више електрона, а у претпериферном слоју осам електрона, као и за метале са једним, два и више електрона у периферном слоју, а са 18 електрона у претпериферном слоју образац гласи:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8^2} = \text{const.}\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

III За метале чији атоми у претпериферном слоју не садрже ни 8 нити 18 електрона образац гласи:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8^3} = \text{const.}\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

где је A = атомска тежина; α = коефициент линеарног ширења; N = редни број елемента; R = електрични отпор.

Таблица 1 показује тачност ових образаца.

Таб

Метал	Редни број N	Број електрона у периферном и претпериф. слоју	Атомска тежина A	Електрични отпор R μ Ω/cm³	Коефициент линеарног ширења $\alpha \times 10^8$ cm	Константа $K \times 10^5$
						Константа израчуната
Na	11	1 8	22,997	4,74[3] (0°)	7200[6] (0—50°)	25
K	19	1 8	39,100	6,15[1] (0°)	7970[1] (0—56°)	25
						Константа израчуната
Mg	12	2 8	24,32	4,6[3] (20°)	2600[6] (0—100°)	25
Ca	20	2 8	40,08	4,27[1] (0°)	2500[1] (0—21°)	25
Al	13	3 8	26,98	2,824[3] (20°)	2190[7] (0—600°)	26
Cu	29	1 18	63,54	1,724[3] (20°)	1698[6] (50°)	25
Ag	47	1 18	107,88	1,65[2] (18°)	(1610[1]) (—200—0°)	25
Au	79	1 18	197,2	2,213[2] (18°)	1440[1] (0—100°)	22
						Константа израчуната
Zr	40	2 10	91,22	20,0[4] (0°)	1430[4] (0—100°)	27
Th	90	2 10	232,12	18,62[1] (20°)	1230[3] (0—100°)	27
Cr	24	2 12	52,01	2,6[1] (0°)	5680[3] (20—100°)	24
Mn	25	2 13	54,93	82,0[1]	2280[6] (0—100°)	26
Fe	26	2 14	55,85	15,0[2] (18°)	1252[6] (25—100°)	25
Ru	44	2 14	101,7	7,64[4] (10°)	963[5] (40°)	25

л и ц а 1

Метал	Редни број N	Број електрона у периферном и претперифер. слоју	Атомска тежина A	Електрични отпор R μ Ω/cm³	Коефициент линеарног ширења $\alpha \times 10^8$ cm	Константа $K \times 10^5$
по обрасцу (1)						
Rb	37	1 8	85,48	11,6[2] (0°)	8953[6] 1,6—17°	26
Cs	55	1 8	132,91	18,12[2] (0°)	9700[6] (0—26°)	25
по обрасцу (2)						
Zn	30	2 18	65,38	5,92[5] (20°)	2628[8] (10—100°)	25
Cd	48	2 18	112,41	8,3[1] (20°)	2880[3] (20°)	26
In	49	3 18	114,76	8,2[4] (0°)	2475[1] (10—90°)	23
Tl	81	3 18	204,39	15,0[4] (0°)	3021[8] (40°)	25
Sn	50	4 18	118,70	11,4[5] (20°)	3050[6] (20°)	26
Pb	82	4 18	207,21	22,00[3] (20°)	3300[7] (0—320°)	24
по обрасцу (3)						
Co	27	2 15	58,94	9,8[8] (20°)	1230[5] (20°)	28
Rh	45	2 15	102,91	4,69[3] (0°)	850[5] (40°)	26
Ir	77	2 15	193,1	5,3[2] (18)	708[6] (50°)	23
Ni	28	2 16	58,69	7,80[8] (20°)	1160[1] (—100—0°)	27
Pd	46	2 16	195,23	11,0[8] (20°)	1173[5] (20°)	27
Pt	78	2 16	195,23	10,510[2] (18°)	926[1] (50—150°)	24

Слична правилност постоји, ако се у обзир узме топлота топљења. На низу метала може се показати веза између електричног отпора, топлоте топљења и редног броја елемента. Ова се правилност може приказати следећим обрасцима:

I За метале чији атоми у периферном слоју садрже само по један електрон, а у претпериферном 8, образац гласи:

$$\left[N \cdot Q \cdot \sqrt[3]{R}\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{8}} = \text{const} \ldots\ldots\ldots (1a)$$

II За метале чији атоми у периферном слоју имају два или више електрона, а у претпериферном 8, електрона, као

Т а б

Метал	Редни број N	Број електрона у периферном и претпериферном слоју	Топлота топљења Q g/cal	Електрични отпор $R \mu\Omega cm^3$	Константа K
					Константа израчуната
Na	11	1 8	27,5[8]	4,74[2] (0°)	180
K	19	1 8	14,6[6]	6,15[1] (0°)	181
					Константа израчуната
Mg	12	2 8	72,00[6]	4,6[3] (20°)	180
Al	13	3 8	80,00[6]	2,824[3] (20°)	183
Cu	29	1 18	41,6[6]	1,724[3] (20°)	180
Ag	47	1 18	26,0[2]	1,65[2] (18°)	180
Au	79	1 18	15,36[5]	2,213[2] (18°)	197
					Константа израчуната
Mn	25	2 13	36,7[6]	82,0[1]	176
Fe	26	2 14	63,74[5]	15,0[2] (18°)	180
Co	27	2 15	68,00[2]	9,8[3] (20°)	174

Технолошки факултет, Београд
Хемиско-технички завод

и за метале који у периферном слоју садрже један, два или више електрона, а у претпериферном 18 електрона, образац гласи:

$$\left[N \cdot Q \cdot \sqrt[3]{R}\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{8^2}} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots (2a)$$

III За метале чији атоми у претпериферном слоју не садрже ни 8 ни 18 електрона, образац гласи:

$$\left[N \cdot Q \cdot \sqrt[3]{R}\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{8^3}} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots (3a)$$

где је N = редни број; Q = топлота топљења; R = електрични отпор. Таблица 2 показује тачност ових образаца.

л и ц а 2

Метал	Редни број N	Број електрона у периферном и претпериферном слоју	Топлота топљења Q g/cal	Електрични отпор $R\,\mu\Omega\,cm^3$	Константа K
по обрасцу (1a)					
Rb	37	1 8	6,14[6]	11,6[2] (0°)	181
Cs	55	1 8	3,77[6]	18,12[2] (0°)	192
по обрасцу (2a)					
Zn	30	2 18	26,6[8]	5,92[6] (20°)	180
Tl	81	3 18	7,2[6]	15[1] (0°)	180
Sn	50	4 18	13,3[6]	11,4[5] (20°)	187
Pb	82	4 18	6,37[6]	22,0[8] (20°)	180
по обрасцу (3a)					
Ni	28	2 16	72,94[4]	7,80[3] (20°)	179
Pd	46	2 16	38,61[5]	11,0[3] (20°)	175
Pt	78	2 16	24,08[5]	10,510[3] (18°)	181

Примљено 28. октобра 1953

SUMMARY

Electrical Resistance of Metals as Function of Some Physical Constants

by

E. N. Dobrocvetov

For several metals a relation has been found between the coefficient of thermal linear expansion (α), electrical resistance (R), atomic number (N) and atomic weight (A).

For a metal whose outermost shell has only one electron and the next-to-the-outermost 8 electrons the mentioned relation can be expressed by the following formula:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

For a metal whose outermost shell has two or more electrons and the next-to-the-outermost 8 electrons, as wel as for those whose outermost shell has one, two or more electrons and the next one 18 electrons the relation can be expressed by:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8^2} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

For a metal whose next-to-the-outermost shell has a number of electrons different from 8 and 18 respectively the relation can be expressed by:

$$\left[\frac{A\cdot\alpha}{N\sqrt[3]{R}}\right]\sqrt{8^3} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

In asimilar way a relation has been found to exist between the electrical resistance (R), heat of fusion (Q) and atomic number. Thus, for metals of the first mentioned group the expression is the following:

$$\left[N\cdot Q\cdot\sqrt[3]{R}\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{8}} = \text{const} \quad \ldots\ldots\ldots (1a)$$

For the second mentioned group of metals the expression is:

$$\left[N\cdot Q\cdot\sqrt[3]{R}\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{8^2}} = \text{const} \quad \ldots\ldots (2a)$$

For the other metals the corresponding expression is:

$$\left[N \cdot Q \cdot \sqrt[3]{R}\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{8^3}} = \text{cons} \ldots \ldots \ldots (3a)$$

Faculty of Technology, Beograd,
Chemical Technical Institute

Received October 28the, 1953.

Литература

1) Техническое энциклопедиа, справочник физических, химических и технологических величин. *Л. К. Мартенс*, 1929—1930;

2) Справочник металлурга по цветным металлом, том I, *Н. Н. Мурач.* Москва, 1940;

3) *Charles D. Hodgman*, Handbook of Chemistry and Physics, 29 edition, 1945;

4) *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943;

5) *John H. Perry*, Chemical Engineer's Handbook, 1950;

6) *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 1923—1950;

7) International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology, New York;

8) Физическии практикум, *К. П. Яковлев*, том III, Москва 1945.

Особине течних система ацетамида са водом и нижим масним киселинама

Висковитет, индекс преламања, густина и електрична проводљивост

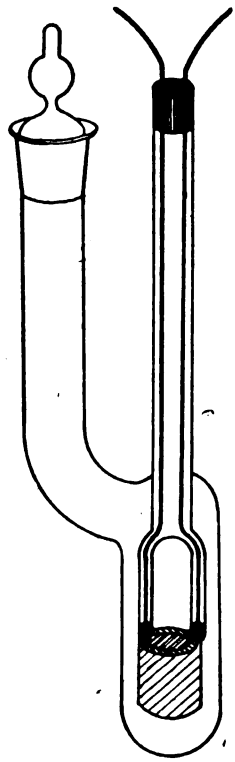
од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

Упоредо са испитивањем дијаграма стања система ацетамида са водом и нижим масним киселинама (1) испитани су и вискозитет, индекс преламања, густина и електрична проводљивост течних система, да би се утврдило у којој мери јединења, изолована у кристалном стању, долазе до изражаја у физичкохемиским особинама течне фазе. Расматрања о односу особина течне фазе и кристализације система формамида са водом и нижим масним киселинама извршили су приликом мерења индекса преламања ових система и на основу података *Merry*-а и *Turner*-а (2) и *English*-а и *Turner*-а (3) *Тутунџић* и *Косановић* (4). У њиховим расматрањима није узета у обзир проводљивост ових система, јер у литератури постоје само подаци за проводљивост система формамид-сирћетна киселина (5). Иако је проводљивост овог система реда величине 10^{-5}, *Kendall* и *Gross* (5) су успели да добију релативно сигурне резултате. Ми смо одређивали и електричну проводљивост ових система настојећи да и њу укључимо у расматрања особина течне фазе система ацетамида са водом и нижим масним киселинама, поред вискозитета, индекса преламања и густине. Све ове особине испитиване су на 25 и 40° и могле су с обзиром на тачку топљења ацетамида (80°) да буду мерене само до 60 мол % (на 25°), односно до 70 мол % ацетамида (на 40°). Делимично на основу података из литературе о особинама течног ацетамида на температурама изнад 80°, а једним делом на основу наших резултата могло се екстраполацијом доћи до приближних података за особине ацетамида у прехлађеном стању на температурама од 25 и 40°. Користећи ове приближне вредности екстраполисане су све испитане особине течне фазе у област до 100% ацетамида у којој стварно нису мерене.

Пречишћавање супстанци описано је у раду *Тутунџића, Косановића* и *Лилер* (1). Напомиње се да је *ацетамид*, пречишћен једноструком кристализацијом из бензола, са тачком топљења 79,7 – 80,0° био довољно чист за испитивање свих особина наведених система, па и за одређивање проводљи-

вости система ацетамид – масне киселине, али се показао недовољно чистим за мерење проводљивости у води. Проводљивост ацетамида у води је реда величине $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, тј. реда величине проводљивости бидестилисане воде ($2{,}3 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$), те при тако малој вредности проводљивости имају великог утицаја и најмање примесе, поготову због велике константе диелектрицитета воде. За мерење проводљивости у систему са водом пречишћаван је ацетамид двоструком кристализацијом из бензола уз потпуно отстрањивање остатка растварача. Овако добијени ацетамид је скоро потпуно без мириса и има тачку топљења 80,5°. Према подацима из литературе (6) ацетамид пречишћен на овај начин има у течном стању на 100° проводљивост $4{,}3 \cdot 10^{-5}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$.



Слика 1

Мравља киселина, добијена фракционом кристализацијом, тачке топљења 8,3 – 8,4°, пречишћавана је даље на исти начин без знатнијег побољшања тачке топљења све док се није достигла специфична проводљивост на 25° од $6{,}7 \cdot 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$, која одговара вредностима из литературе (7, 8). Тачка топљења ове киселине износила је 8,4°.

Сирћетна, пропионска и *n-бутерна киселина* имале су специфичну проводљивост на 25° мању од $1 \cdot 10^{-7}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

Методе мерења описане су у ранијим радовима (9, 10). Мерења проводљивости реда величине 10^{-5} и $10^{-6}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ захтевала су посуду малог капацитета, те је за ову сврху конструисана посуда за проводљивост са цилиндричним, концентричним, глатким платинским електродама на малом међусобном растојању (слика 1). Оваква посуда имала је отпорну константу 0,0412, одређену са 0,01 *D* раствором према подацима *Jones*-а и *Bradshaw*-а (11).

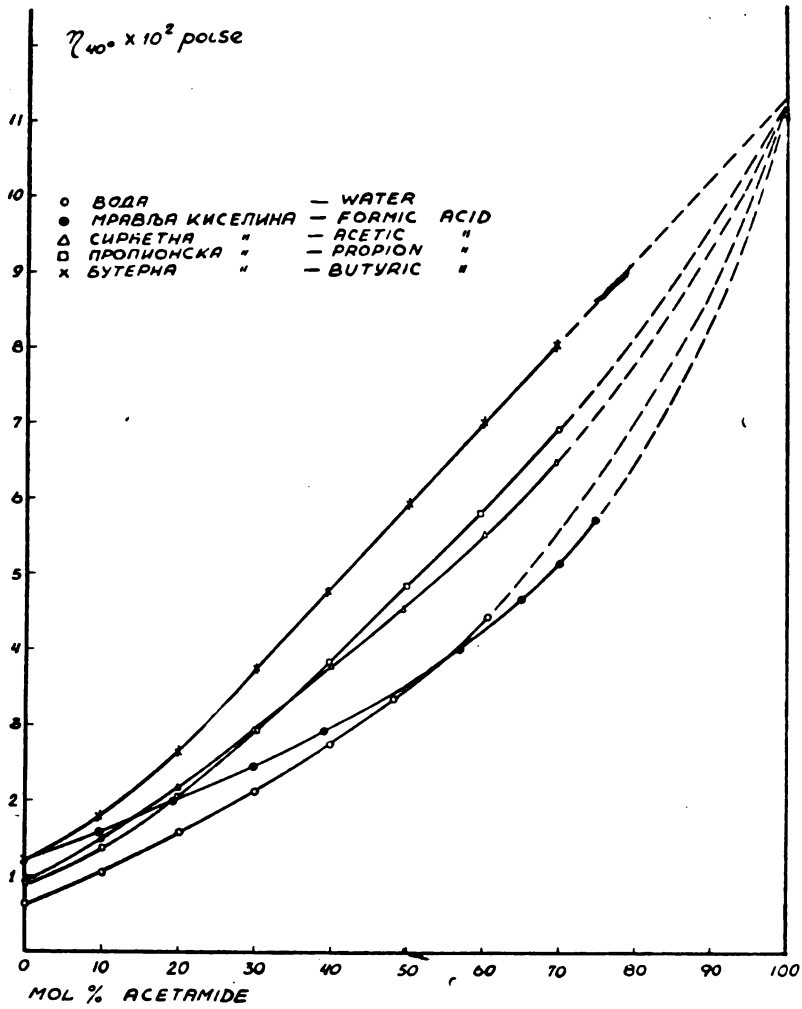
Резултати испитивања и дискусија

Резултати мерења дати су на сликама 2—7 и у таблицама 1 – 20. У литератури постоји само мало података за растворе ацетамида у води. Вискозитет и густину раствора ацетамида у води одређивали су *Dunstan* и *Mussell* (12) на 25° до концентрације 41 мол % ацетамида. Њихови подаци су у доброј сагласности са нашим резултатима који су много потпунији. Проводљивост раствора ацетамида у води мерили су *Titherley* (13) за раствор концентрације *M*/32 и *Traube* (14) за растворе од *M*/64 до *M*/2. Ред величине ових проводљивости је 10^{-4}

до 10^{-5}. $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, што према нашим резултатима претставља сувише високе вредности. *Crocker* (15) је мерењем проводљивости чистог ацетамида у води нашао да су промене проводљивости услед хидролизе тако споре, да се проводљивост ацетамида у води може са сигурношћу мерити. Ми смо потврдили да проводљивост ацетамида у води остаје константна у току 24 часа и дуже.

Вискозитет система

Криве вискозитета дате на сл. 2 за 40° и у таблицама 1–5, показују ток конвексан према оси концентрације све до 60 мол %, односно до 70 мол % ацетамида. Њихова кривина је све мања уколико се иде од система са мрављом



Слика 2

Таблица 1

Висковитет система ацетамид — вода

Мол% амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,008949	0,006536	1,80
9,99	0,01537	0,01070	2,03
20,36	0,02390	0,01601	2,20
30,12	0,03349	0,02157	2,37
40,21	0,04469	0,02766	2,54
48,28	0,05659	0,03399	2,66
60,80	0,07730	0,04483	2,80

Таблица 2

Висковитет система ацетамид — мравља киселина

Мол % амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,01615	0,01222	1,62
9,81	0,02201	0,01574	1,89
19,55	0,02795	0,01990	1,92
30,08	0,03553	0,02460	2,05
39,36	0,04308	0,02921	2,15
48,85	0,05214	0,03414	2,30
56,89	0,06320	0,03962	2,49
65,26	0,07937	0,04667	2,75
69,96	—	0,05163	—
74,83	—	0,05725	—

Таблица 3

Висковитет система ацетамид — сирћетна киселина

Мол % амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,011288	0,009199	1,23
9,90	0,02081	0,01504	1,86
20,01	0,03176	0,02190	2,07
29,92	0,04523	0,02962	2,30
40,05	0,06119	0,03779	2,55
49,36	0,07655	0,04551	2,70
60,22	0,09554	0,05559	2,79
69,45	—	0,06486	—

Таблица 4

Висковитет система ацетамид — пропионска киселина

Мол % амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,01053	0,00866	1,19
10,02	0,01776	0,01366	1,54
19,68	0,02909	0,02055	1,96
30,16	0,04455	0,02942	2,26
39,59	0,06115	0,03827	2,50
49.86	0,08184	0,04841	2,72
59,78	0,10296	0,05821	2,90
69,90	—	0,06943	—

Таблица 5

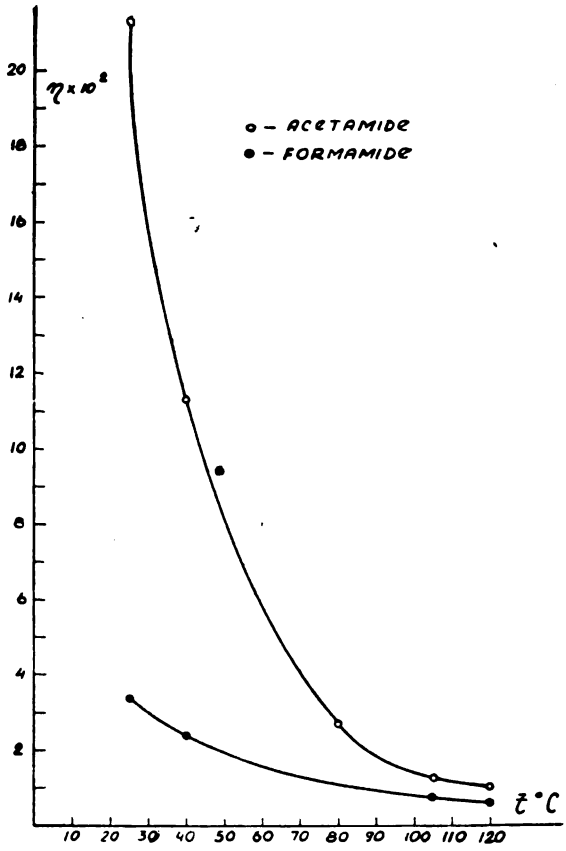
Висковитет система ацетамид — *n*-бутерна киселина

Мол % амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0.01515	0,01193	1,42
9,39	0,02429	0,01794	1,74
20,00	0,03852	0,02631	2,11
30,19	0,05787	0,03741	2,36
39,54	0,07841	0,04761	2,62
50,41	0,10315	0,05900	2,85
60,11	0,12666	0.07008	2,93
69,82	—	0,08000	—

киселином ка систему са бутерном киселином. Вискозитет система формамид — вода који су одредили *Merry* и *Turner* (2), претставља криву читавим током конвексну према оси апсциса. У кристалном стању, међутим, формамид и вода граде једно једињење које се неконгруентно топи (3). С обзиром да и системи испитани у овом раду дају у кристалном стању једињења која се неконгруентно топе (1), могло се претпоставити да су ове испитане криве вискозитета истог типа као и крива вискозитета система формамид – вода. Да би смо потврдили ову претпоставку мерили смо вискозитет чистог ацетамида на 80° ($\eta_{80^0} = 0{,}0274$, $d_4^{80^0} = 0{,}9966$) и смеша ацетамида и мрављe киселине са 80 и 90 мол % ацетамида. Показало се да вискозитет ацетамида опада са додатком мрављe киселине, што је потврдило нашу претпоставку о типу криве вискозитета. Стога је извршена линеарна екстраполација тока криве вискозитета система ацетамид — бутерна киселина, која има најмању кривину међу кривама вискозитета свих овде испитаних система, и добијене су приближне вредности вискозитета прехлађеног ацетамида на 25 и 40° ($\eta_{25^0} = 0{,}213$, $\eta_{40^0} = 0{,}113$ *poise*). Узевши из литературе вредности вискозитета ацетамида на 105 и 120° (12), мерену вредност вискозитета на 80° и овако екстраполацијом добијене приближне вредности за вискозитет у прехлађеном стању на 25 и 40°, конструисана је крива зависности вискозитета ацетамида од температуре, приказана на сл. 3 заједно са одговарајућом кривом за формамид, према подацима *Merry* и *Turner*-а (2) и *Dunstan* и *Mussell*-а (12). Пошто је карактер обеју кривих исти, сматрамо да су усвојене приближне вредности вискозитета ацетамида за 25 и 40° вероватне. Са овим вредностима је ток свих кривих вискозитета екстраполисан до 100% ацетамида и екстраполисани део унет у дијаграме вискозитета тачкасто.

Из овако употпуњених дијаграма вискозитета види се да је највеће отступање од адитивности код система са мрављом киселином, и да утолико више опада, уколико је алифатски ланац киселине дужи. Ниједна од ових кривих не указује на стварање једињења. Знајући да су и ацетамид и вода и масне киселине јако асоциране и да у овим системима долази до стварања једињења која су изолована у кристалном

стању (1), намеће се закључак да распадање асоцијата компонената знатно више утиче на вискозитет ових система, него стварање једињења. Пошто отступање од адитивности опада

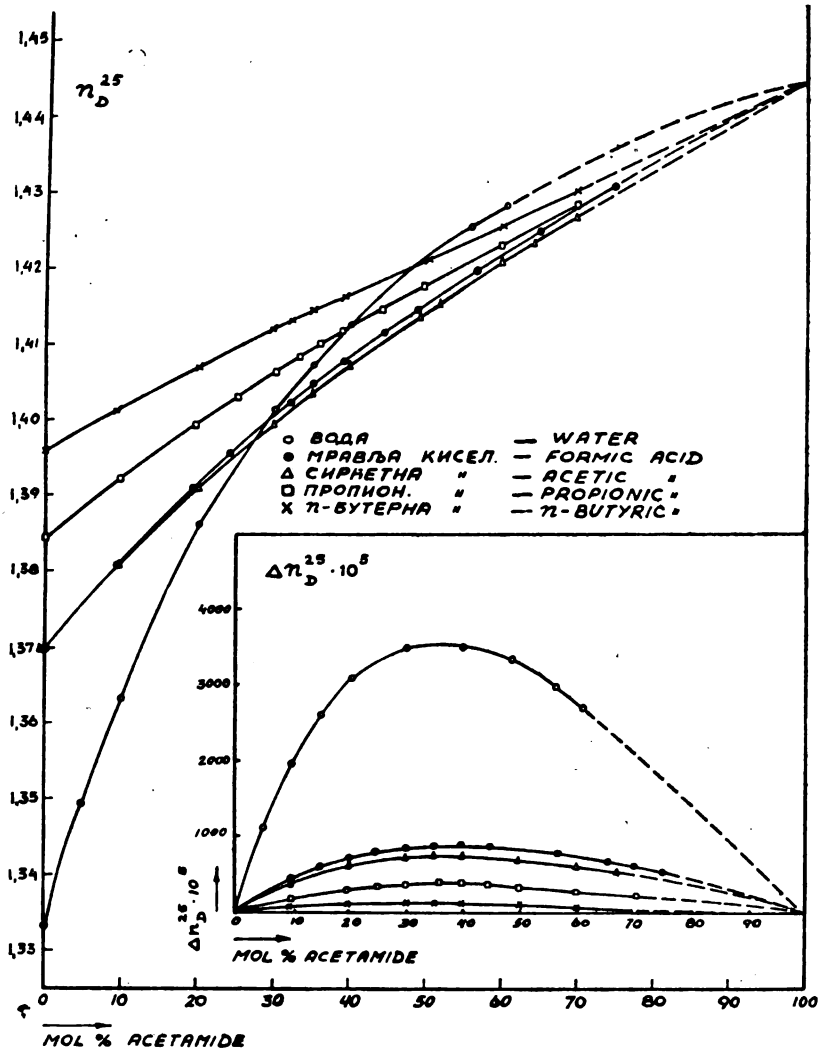


Слика 3

идући од мрављe киселине ка бутерној, у коме смислу опада и асоцијација ових киселина, види се да распадање асоцијата масних киселина више утиче на вискозитет ових система од распадања асоцијата ацетамида. Ово највише долази до изражаја код система ацетамид – мрављa киселина, за који је утврђено (1) да у кристалном стању гради најстабилније једињење у поређењу са системима ацетамида са другим масним киселинама, а ипак вредности вискозитета код овог система највише отступају од адитивности у негативном смислу. Већи утицај распадања асоцијата масних киселина од утицаја распадања асоцијата амида на вискозитет система амид – масне киселине претпостављен је и код система са формамидом (4). Систем ацетамид – вода даје исти тип дијаграма вискозитета као и системи са масним киселинама, иако у кристалном стању код овог система нема издвајања једињења (1).

Индекси преламања система

Потпуне криве индекса преламања (сл. 4 и таблице 6 – 10) могле су бити конструисане екстраполацијом вредности за индекс преламања ацетамида, која је изведена линеарним продужењем криве индекса преламања за систем са бутерном киселином, која почевши од 40 мол % амида показује потпуно линеаран ток ($n_D^{25^0} = 1{,}4444$, $n_D^{40^0} = 1{,}4400$).



Слика 4

Криве индекса преламања показују отступање ка вредностима вишим од адитивних за све испитане системе. Отступање од адитивности опада од мрављe киселине ка бутерној у сагласности са раније изведеним закључком (1) о опадању

Таблица 6

Индекс преламања система ацетамид — вода

Мол % амида	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$	$\Delta n_D^{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,33250	—	1,33065	—	123
4,82	1,34912	1123	1,34687	1095	150
5,02	1 34937	1125	1,34708	1094	153
9,99	1,36317	1949	1,36081	1924	157
14,74	1,37474	2575	1,37234	2557	160
14,99	1,37520	2593	1,37279	2575	161
19,78	1,38487	3024	1,38232	3004	170
20,36	1,38605	3077	1,38338	3047	178
29.62	1,40042	3478	1,39763	3459	186
30,12	1,40102	3482	1,39827	3468	183
35,28	1,40720	3522	1,40423	3500	198
40,21	1,41237	3487	1,40914	3452	215
48,28	1,42002	3349	1,41650	3306	235
56,34	1,42524	2970	1,42188	2962	224
60,80	1,42812	2758	1,42446	2733	244
100	1,4444	—	1,4400	—	293

стабилности једињења која се у овим системима граде. Положај максимума отступања од адитивности, међутим, не одговара саставу једињења која су изолована у кристалном стању. Максимално отступање код свих ових система налази се око 30 мол % амида, као и код индекса преламања система формамид – масне киселине (4). У свим овим системима амид – масне киселине види се према томе да распадање асоцијата амида врши већи утицај на индекс преламања од распадања асоцијата масних киселина, услед чега се смањује отступање од адитивности у смешама са високим садржајем амида, те се максимум отступања помера на страну већег са-

Таблица 7

Индекс преламања система ацетамид — мрављa киселина

Мол % амида	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$	$\Delta n_D^{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,36944	—	1,36359	—	387
9 81	1,38116	440	1,37543	432	382
10,97	1,38232	466	1,37660	473	381
11,22	1,38270	485	1,37696	480	382
14,99	1,38650	582	1,38074	570	384
19,55	1,39113	694	1,38538	685	383
24,33	1,39574	806	1,39002	784	381
30,07	1,40013	845	1,39478	821	376
32.52	1,40242	860	1,39686	842	372
35,23	1,40466	881	1,39911	860	370
39,36	1,40767	873	1,40214	848	368
44,58	1,41127	841	1,40587	822	360
49,04	1,41444	824	1,40915	807	352
56,73	1,41954	758	1,41444	750	340
65 26	1,42489	653	1,41994	648	330
69,96	1,42788	600	1,42298	593	326
74,83	1,43098	545	1,42625	538	315
100	1,4444	—	1,4400	—	293

Таблица 8

Индекс преламања система ацетамид — сирћетна киселина

Мол % амида	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$	$\Delta n_D^{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,36980	—	1,36412	—	379
9,90	1,38099	380	1,37547	384	368
20,01	1,39100	627	1,38571	641	353
29,92	1,39945	733	1,39445	768	336
35,03	1,40352	761	1,39846	776	337
40,05	1,40718	750	1,40218	762	336
49,36	1,41366	704	1,40861	704	336
51,76	1,41534	693	1,41034	694	333
59,95	1,42064	612	1,41557	596	337
60,22	1,42064	592	1,41563	582	334
64,14	1,42348	583	1,41859	580	326
67,02	1,42518	538	1,42025	528	329
69,45	1,42678	517	1,42191	509	325
70,01	1,42718	516	1,42230	506	325
100	1,4444	—	1,4400	—	293

Таблица 9

Индекс преламања система ацетамид — пропионска киселина

Мол % амида	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$	$\Delta n_D^{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,38440	—	1,37794	—	430
10,02	1,39220	179	1,38650	234	380
19,68	1,39926	305	1,39372	357	369
25,18	1,40298	347	1,39744	387	369
30,16	1,40608	358	1,40056	390	368
33,40	1,40837	393	1,40284	417	368
35,94	1,40996	400	1,40442	418	369
39,34	1,41184	384	1,40643	398	360
44,14	1,41425	377	1,40905	372	346
49,86	1,41766	334	1,41250	362	344
59,78	1,42284	257	1,41765	261	346
69,90	1,42819	215	1,42341	209	338
70,44	1,42882	216	1,42375	209	338
100	1,4444	-	1,4400	—	293

Таблица 10

Индекс преламања система ацетамид — *n*-бутерна киселина

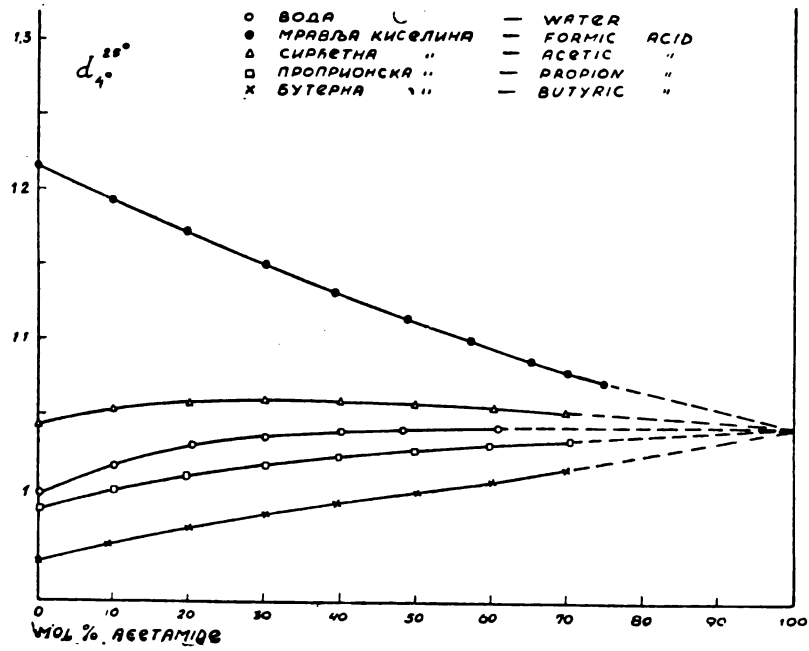
Мол % амида	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$	$\Delta n_D^{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,39598	—	1,38966	—	421
9,39	1,40116	63	1,39509	70	404
20,00	1.40680	104	1,40082	109	399
30,19	1,41194	134	1,40600	114	396
35,20	1,41438	136	1,40844	106	396
39,54	1,41620	107	1,41026	70	396
50,41	1,42100	62	1,41570	66	353
60,11	1,42551	42	1,42036	44	343
69,82	1,43007	28	1,42517	26	326
100	1,4444	—	1,4400	—	293

држаја масних киселина. На индекс преламања ових система, дакле, већи утицај врши распадање асоцијата амида, док на њихов вискозитет већи утицај врши распадање асоцијата масних киселина, иако нема сумње да у оба случаја постоји утицај распадања асоцијата обе компоненте.

Отступање индекса преламања система ацетамид – вода од адитивности позитивно је и много веће него код система ацетамид – масне киселине, исто као и код одговарајућих система са формамидом (4). Међутим, док је код система формамид – вода у кристалном стању изоловано једињење 1 : 1, код система ацетамид – вода овакво једињење није изоловано. Позитивно отступање индекса преламања од адитивности показује да у овом систему у течној фази вероватно постоји равнотежа стварања једињења, која није довољно померена на страну стварања једињења, да би оно могло да буде изоловано у кристалном стању.

Густине система

Потпуне криве густина ових система (сл. 5 и табл. 11 – 15) конструисане су узевши у обзир екстраполисане вредности густине ацетамида на 25° ($d_{4^\circ}^{25^\circ} = 1{,}037$) и на 40° ($d_{4^\circ}^{40^\circ} = 1{,}026$), нађене линеарном екстраполацијом на основу вредности за 105 и 120° (12), вредности за 100° (6) и наше вредности за 80°. Овако добијене вредности потврђене су и самим током мерених вредности густина ових система.



Слика 5

Таблица 11

Густина система ацетамид — вода

Мол % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9971	0,9922
9,99	1,0153	1,0088
20,36	1,0288	1,0181
30,12	1,0343	1,0238
40,21	1,0382	1,0268
48,28	1,0395	1,0282
60,80	(1,0403)	1,0289

Таблица 12

Густина система ацетамид — мравља киселина

Мол % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	1,2144	1,1955
9,81	1,1933	1,1760
19,55	1,1723	1,1551
30,08	1,1504	1,1346
39,36	1,1316	1,1165
48,85	1,1131	1,0988
56,89	1,0991	1,0852
65,26	1,0855	1,0730
69,96	(1,0775)	1,0653
74,83	(1,0710)	1,0591

Таблица 13

Густина система ацетамид — сирћетна киселина

Мол % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	1,0436	1,0276
9,90	1,0529	1,0373
20,01	1,0577	1,0425
29,92	1,0592	1,0444
40,05	0,0585	1,0444
49,36	1,0569	1,0431
60,22	1,0538	1,0406
69,45	(1,0509)	1,0379

Таблица 14

Густина система ацетамид — пропионска киселина

Мол % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9884	0,9725
10,02	0,9997	0,9846
19,68	1,0086	0,9937
30,16	1,0162	1,0021
39,59	1,0216	1,0078
49,86	1,0261	1,0126
59,78	1,0295	1,0164
69,90	(1,0321)	1,0196

Таблица 15

Густина система ацетамид — *n*-бутерна киселина

Мол % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9529	0,9383
9,89	0,9639	0,9500
20,00	0,9739	0,9601
30,19	9,9832	0,9696
39,54	0,9910	0,9779
50,41	0,9993	0,9863
60,11	1,0068	0,9939
69,82	(1,0143)	1,0015

Таблица 16

Електрична специфична проводљивост концентрованих раствора ацетамида у води на 25 и 40° у $\Omega^{-1} cm^{-1}$

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^6$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^6$
0	2,6	3,5
1,93	4,64	6,23
4,82	6,86	9,36
9,96	6,87	9,57
14,89	5,46	7,77
19,78	5,23	7,63
29,62	3,36	5,08
34,22	2,76	4,28
38,32	3,13	5,02

Криве густина испитаних система нису све истог типа. Систем ацетамид—мрављa киселина има густину која отступа ка вредностима нижим од адитивних и поред тога што је једињење у овом систему најстабилније. То значи да је у утицају на густину овог система распадање асоцијата обе компоненте преовладало над стварањем једињења, вероватно због тога што је распадање асоцијата у овом систему знатније него у осталим због велике константе диелектрицитета ($\varepsilon^{20^0}_{\text{мрављe}} = 57{,}0$ (16), $\varepsilon^{20^0}_{\text{ацетам.}} = 59{,}2$ (17)). Криве густина система ацетамида са сирћетном, пропионском, бутерном киселином и водом истога су типа и све њихове вредности су више од адитивних, а отступање од адитивности опада од сирћетне ка *n*-бутерној киселини у складу са опадањем стабилности једињења. Максимално отступање густине од адитивности у области високог садржаја масних киселина потпуно је аналого истом померању код индекса преламања ових система. Према томе и на густине ових система има распадање асоцијата амида већег утицаја, него распадање асоцијата масних киселина. Изузетак у овом погледу не чини ни систем ацетамид – мрављa киселина, код кога су већа отступања ка негативним вредностима померена у област вишег садржаја ацетамида, те се и максимум налази на 55 мол % ацетамида.

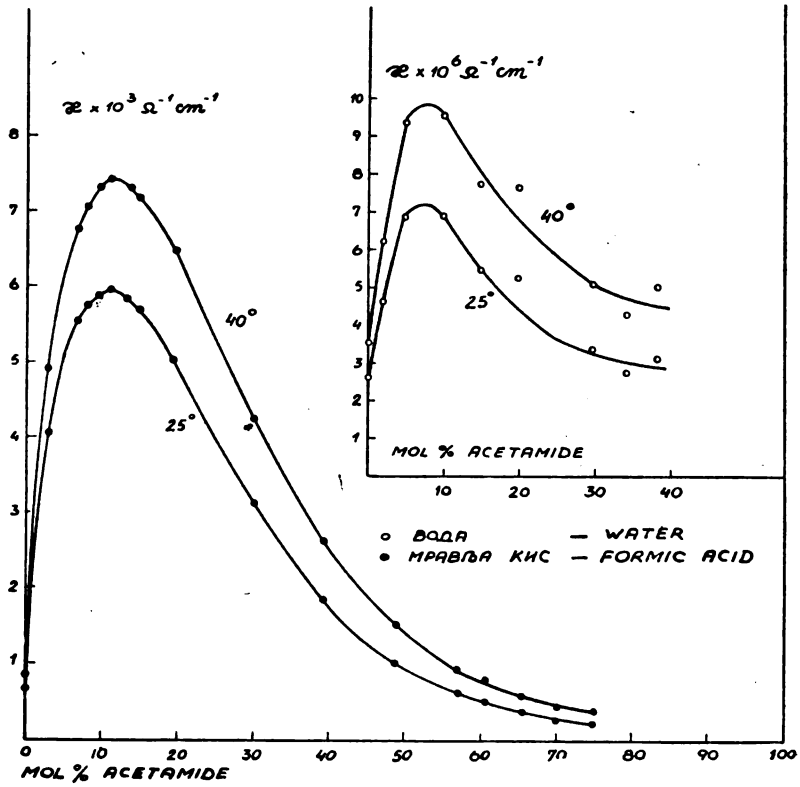
Систем са водом тако исто има густине више од адитивних, а отступање од адитивности, као и код индекса преламања овог система, највеће је међу овим испитаним системима. Максимално отступање од адитивности и овде је померено ка 30 мол % амида, тј. и у овом систему распадање асоцијата амида врши већи утицај на густину система од распадања асоцијата воде.

Електрична проводљивост система

Електрична проводљивост ових система у функционалној је вези углавном са два одлучујућа утицаја, са стабилношћу једињења и са константом диелектрицитета масне киселине. Мрављa киселина одликује се од осталих масних киселина својом знатном константом диелектрицитета која износи $\varepsilon_{20^0} = 57{,}0$ (16), док је константа диелектрицитета свих осталих киселина знатно мања ($\varepsilon_{\text{сирћет.}} = 6{,}46$; $\varepsilon_{\text{проп.}} = 3{,}15$; $\varepsilon_{\text{бут.}} = 2{,}85$ за 20^0) (16). Ацетамид тако исто има велику константу диелектрицитета, $\varepsilon = 59{,}2$ (17). Вискозитет система који је од знатног утицаја на вредност проводљивости има исти ред величине код свих испитаних система и изазива опадање проводљивости са све већом концентрацијом ацетамида.

Проводљивост система ацетамид – мрављa киселина (сл. 6 и табл. 17) је реда величине $10^{-3}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ са максималном вредношћу на 11 мол % ацетамида. Континуалан пораст вискозитета изазива континуално опадање проводљивости после достигнуте максималне вредности. Већ код система ацетамид – сирћетна киселина (сл. 7 и табл. 18) проводљивост

је реда величине $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ и тип криве је сасвим друкчији. Док је за ред величине проводљивости од значаја како ста-



Слика 6

Таблица 17

Електрична специфична проводљивост система ацетамид — мравља киселина

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^3$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,067	0,087	1,99
3,00	4,077	4,902	1,35
6,79	5,545	6,770	1,47
7,93	5,760	7,063	1,51
9,81	5,884	7,318	1,63
11,22	5,976	7,432	1,62
13,81	5,819	7,294	1,69
14,99	5,695	7,212	1,78
19,55	5,014	6,473	1,94
30,08	3,146	4,249	2,33
39,36	1,863	2,634	2,75
48,85	1,053	1,553	3,17
56,89	0,6226	0,9570	3,58
60,73	0,5128	0,8125	3,89
65,45	0,3633	0,5843	4,06
69,96	0,2661	0,4395	4,34
74,83	0,2241	0,3807	4,66

Таблица 18

Електрична специфична проводљивост система ацетамид — сирћетна киселина

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^5$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^5$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	<0,01	—	—
9,90	0,479	0,757	3,96
14,90	1,537	2,408	3,78
20,01	2,758	4,222	3,54
29,92	3,101	5,005	4,09
40,05	3,439	5,696	4,37
49,36	3,639	6,185	4,56
59,95	3,503	6,141	5,02
64,14	2,893	5,222	5,37
67,02	1,878	3,540	5,89
77,86	—	2,347	—

Таблица 19

Електрична специфична проводљивост система ацетамид — пропионска киселина

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^6$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	<0,01	< 0,01	
14,70	0,90	1,45	4,0
24,07	3,55	5,47	3,6
34.73	7,43	12,49	4,53
44,35	9,66	16,82	4,94
54,96	9,98	18,19	5,48
65,39	8,82	16,67	5,92

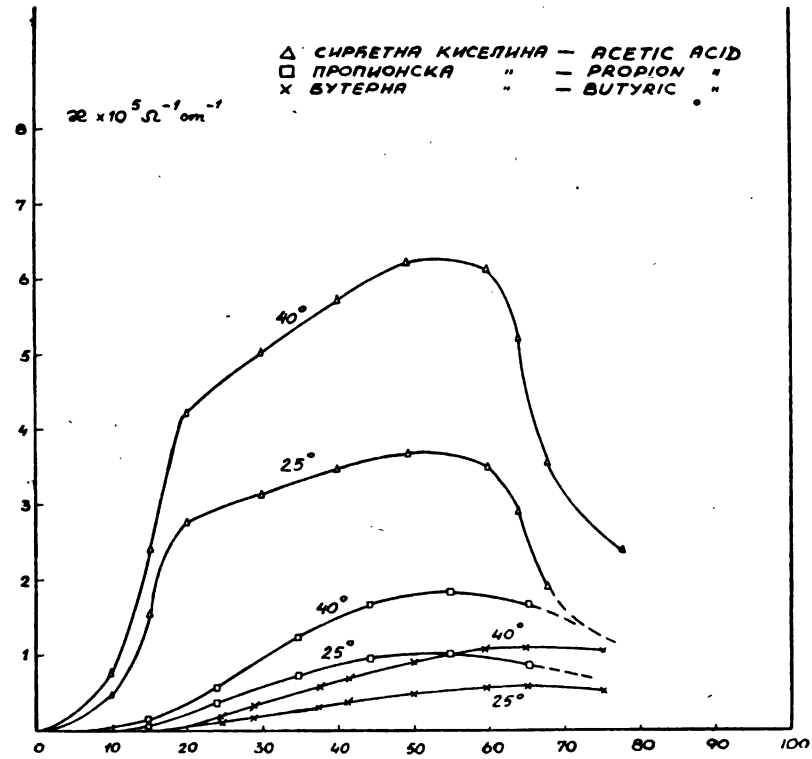
Таблица 20

Електрична специфична проводљивост система ацетамид — *n*-бутерна киселина

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^6$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	<0,01	<0,01	
24,46	1,18	1,85	3,77
28,58	1,68	2,87	4,72
37,92	3,32	5,86	5,11
41,33	3,91	6,96	5,21
50,01	4,96	9,13	5,60
59,54	5,72	10,68	5,76
64,80	5,89	11,15	5,95
75,21	5,37	10,34	6,17

билност једињења, тако и вредност константе диелектрицитета масне киселине, дотле је тип криве последица углавном мале константе диелектрицитета сирћетне киселине. Исти тип криве и исти ред величине проводљивости постоји и код система формамид – сирћетна киселина (5). Пошто константа диелектрицитета ових смеша расте са порастом садржаја ацетамида

у њима, то и проводљивост расте постепено, иако у истом смислу расте и вискозитет. Максимална проводљивост у овом систему је око 55 мол % ацетамида, а после ове вредности преовлађује утицај пораста вискозитета и она почиње нагло да опада.



Сл. 7

Системи ацетамид—пропионска киселина и ацетамид—*n*-бутерна киселина имају знатно мању проводљивост (сл. 7 и табл. 19 и 20) од проводљивости система са сирћетном киселином. Проводљивост према томе опада уколико је дужи алифатски ланац масне киселине, тј. уколико је равнотежа стварања једињења са односом 1:1 померена на страну компонената. Углавном исти облик кривих проводљивости за сва три система указује да у систему са пропионском киселином вероватно постоји исти тип јонизације, као и у друга два система, иако у кристалном стању долази до издвајања друкчијег једињења (1). Подаци о проводљивости ових система потврђују, дакле, закључак изведен на основу разматрања дијаграма стања ових система о истом типу равнотежа у течној фази код свих ових испитаних система (1).

Проводљивост ацетамида у води (сл. 6 и табл. 16) мерена је свега до 40 мол % амида. И поред релативне несигур-

ности мерења овако малих проводљивости, пошто је њихов ред величине у овим растворима $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, тј. близак проводљивости два пута дестилисане воде са $2{,}3 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, ипак две чињенице падају у очи. То је прво сама ниска вредност проводљивости која је око 1000 пута мања од проводљивости система са мрављом киселином, и друго, тип криве који је исти као и у систему са мрављом киселином, тј. последица је велике константе диелектрицитета воде. Максимум проводљивости јавља се на приближно 7,5 мол % ацетамида, а затим настаје опадање услед пораста вискозитета смеша. Иако овако мала, проводљивост система ацетамид – вода указује ипак на делимично стварање једињења између воде и ацетамида, о чему се могло закључити и на основу индекса преламања и густине.

При растварању ацетамида у води и масним киселинама запажено је хлађење, што значи да топлота стварања једињења није довољна да надвлада негативни топлотни ефекат рушења кристалне решетке ацетамида и распадања асоцијата компонената.

Досадашњи резултати испитивања показују да стварање једињења у течној фази ових система потврђују индекс преламања, густина (изузевши систем ацетамид – мрављa киселина) и електрична проводљивост, док се утицај стварања једињења на вискозитет не може уопште запазити услед великог утицаја распадања асоцијата компонената.

Извод

Одређени су вискозитет, индекс преламања, густина и електрична проводљивост течних система ацетамида са водом, мрављом, сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином на 25 и 40°. Пошто је температура топљења ацетамида 80°, то се мерења нису могла извести до 100% ацетамида на овим температурама. Особине ацетамида у прехлађеном стању биле су одређене екстраполацијом на основу мерених вредности и на тај начин су дијаграми употпуњени до 100% ацетамида. Извршено је разматрање утицаја стварања једињења и распадања асоцијата компонената на особине течне фазе ових система. Криве индекса преламања, густина и електричне проводљивости указују на стварање једињења, док се на основу кривих вискозитета које су конвексне према оси коцентрације, не би могао извести такав закључак. Ова разлика се може тумачити преовлађивањем утицаја распадања асоцијата компонената над утицајем стварања једињења на вискозитет ових течних система.

Српска Академија Наука
Хемиски институт

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 31. октобра 1953.

SUMMARY

Viscosity, Refractive Indice, Electrical Conductivity and Density of the Systems of Acetamide with Water and Lower Fatty Acids

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Viscosity, density, refractive indice and electrical conductivity of the systems of acetamide with water, formic, acetic, propionic and n-butyric acids respectively have been measured at 25° and 40°C. As the melting point of acetamide is 80°C, the measurements could be made only up to 60—70 mol % of acetamide. The properties of acetamide in the undercooled state have been obtained by extrapolation of the measured values and in this way the diagrams were completed up to 100% of acetamide. The influences of the molecular compound formation and of the decomposition of the associated molecules of the components on the liquid phase properties of these systems have been considered. Refractive indice, density and electrical conductivity curves indicate compound formation in these systems, while the viscosity curves, which are convex to the concentration axis, do not suggest such a conclusion. This fact could be explained by supposing that the influence of the decomposition of the associated molecules of the components exceeds the influence of the molecular compound formation on the viscosity of these systems.

Serbian Academy of Sciences
Chemical Institute
Faculty of Technology,
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry,
Beograd

Received October 31, 1953.

Литература

1) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић, М. Лилер*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19**, 155 (1954)
2) *E. W. Merry, W. E. S. Turner*, J. Chem. Soc., **105**, 748 (1914)
3) *S. English, W. E. S. Turner*, J. Chem. Soc., **107**, 774 (1915)
4) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19**, 99 (1954)
5) *J. Kendall, P. M. Gross*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1426 (1921)
6) *J. W. Walker, F. M. G. Johnson*, J. Chem. Soc., **87**, 1597 (1905)
7) *H. I. Schlesinger, C. Coleman*, J. Am. Chem. Soc., **38**, 271 (1916)
8) *J. Kendall, H. Adler, A. W. Davidson*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1846 (1921)
9) *П. С. Тутунџић, М. Лилер*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **18**, 521 (1953)
10) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **18**, 541 (1953)
11) *G. Jones, B. C. Bradshaw*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1780 (1933)
12) *A. E. Dunstan, A. G. Mussell*, J. Chem. Soc., **97**, 1935 (1910)
13) *A. W. Titherley*, J. Chem. Soc, **79**, 391 (1901)
14) *J. Traube, Ber.*, **24**, 1895 (1891)
15) *J. C. Crocker*, J. Chem. Soc., **91**, 593 (1907)
16) *P. Drude, Z.* physik. Chem., **23**, 308 (1897)
17) *P. Walden, Z.* physik. Chem., **46**, 175 (1903)

Дијаграм стања и особине течне фазе система ацетамид — сумпорна киселина

Висковитет, индекс преламања, густина и проводљивост

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

Молекулска једињења ацетамида са киселинама досада су испитивана у већем броју (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) и у свима овим једињењима ацетамид се понаша као база. Стабилност и тип једињења која ацетамид гради са киселинама различите јачине испитани су нарочито од стране *Албанског* (2), који је дошао до закључка да ацетамид гради са киселинама све стабилнија једињења уколико су киселине јаче, и да се и број једињења са јачим киселинама повећава од једног на два. Најјача киселина са којом је радио *Албански* била је трихлорсирћетна киселина, и са њом ацетамид гради једињења 1 мол киселине : 1 мол амида и 2 мола киселине : 1 мол амида. Ми смо испитали стварање једињења између ацетамида и сумпорне киселине која је јача од трихлорсирћетне. Испитивања су обухватала не само израду дијаграма стања овог система, који је остао непотпун због тешкоћа кристализације извесних смеша, него и одређивање особина течне фазе, и то вискозитета, индекса преламања, густине и електричне проводљивости, са циљем да се добијени резултати упореде са особинама система сирћетна киселина — сумпорна киселина које су раније испитали *Тутунџић* и *Лилер* (12) и *Тутунџић* и *Косановић* (13). Одређивање вискозитета вршено је на 40°, индекса преламања на 25°, а густине и електричне проводљивости на 25 и 40°. Сва ова одређивања могла су да буду изведена само до 80 мол % амида, јер смеше са више амида кристалишу на температурама на којима је рађено. Користећи, међутим, приближне податке о особинама ацетамида у прехлађеном стању на температурама од 25 и 40° које су добили екстраполацијом *Тутунџић*, *Лилер* и *Косановић* (14), извршена је екстраполација свих испитаних особина до 100% ацетамида.

Сумпорна киселина је припремана као у ранијем раду (12) по методи *Kendall*-а и *Carpenter*-а и имала је тачку топљења 10,4°.

Ацетамид (Merck, Ciba) пречишћаван је прекристалисавањем из смеше бензола и етилацетата или из самог бензола и потпуним отпаравањем растварача са кристала. Квалитет појединих препарата је мало варирао, тако да је тачка топљења износила од 79,7 — 80,0°. Ова варирања показала су се, међутим, без утицаја на поједине особине течних смеша, као и на тачке топљења, у границама тачности мерења.

Дијаграм стања је одређиван у потпуно затвореној раније описаној (11) стакленој апаратури. Рађено је са обичним живиним термометром са поделом скале на 0,1°. Одређивање температуре топљења било је врло тешко и само је делимично успело. Кристализација смеша између 13 и 40 мол % и између 60 и 80 мол% амида није уопште могла да буде изазвана. Ове смеше приликом хлађења прелазе у стакласту масу, толико вискозну да је свако мешање онемогућено. И за поједине од смеша које су кристалисале тешко је било одредити тачне температуре топљења због склоности ка прехлађивању. Само једињење 1:1 кристалисало је релативно лако хлађењем смеше ледом уз интензивно мешање и његова тачка топљења износи 43,9° ± 0,2°. Уопште су најтеже кристалисале смеше највећег вискозитета, оне из којих кристалише једињење и које садрже више од 50 мол % ацетамида. За ове смеше може се сматрати да је тачност одређивања температуре топљења износила ± 1°, док је за све остале износила ± 0,5°. Није успела кристализација ниједног еутектикума.

Захваљујући томе што су ове смеше јако склоне прехлађивању могла су испитивања особина течне фазе да буду извршена на 25 и 40° све до 80 мол % ацетамида, иако је температура топљења једињења 1:1 виша.

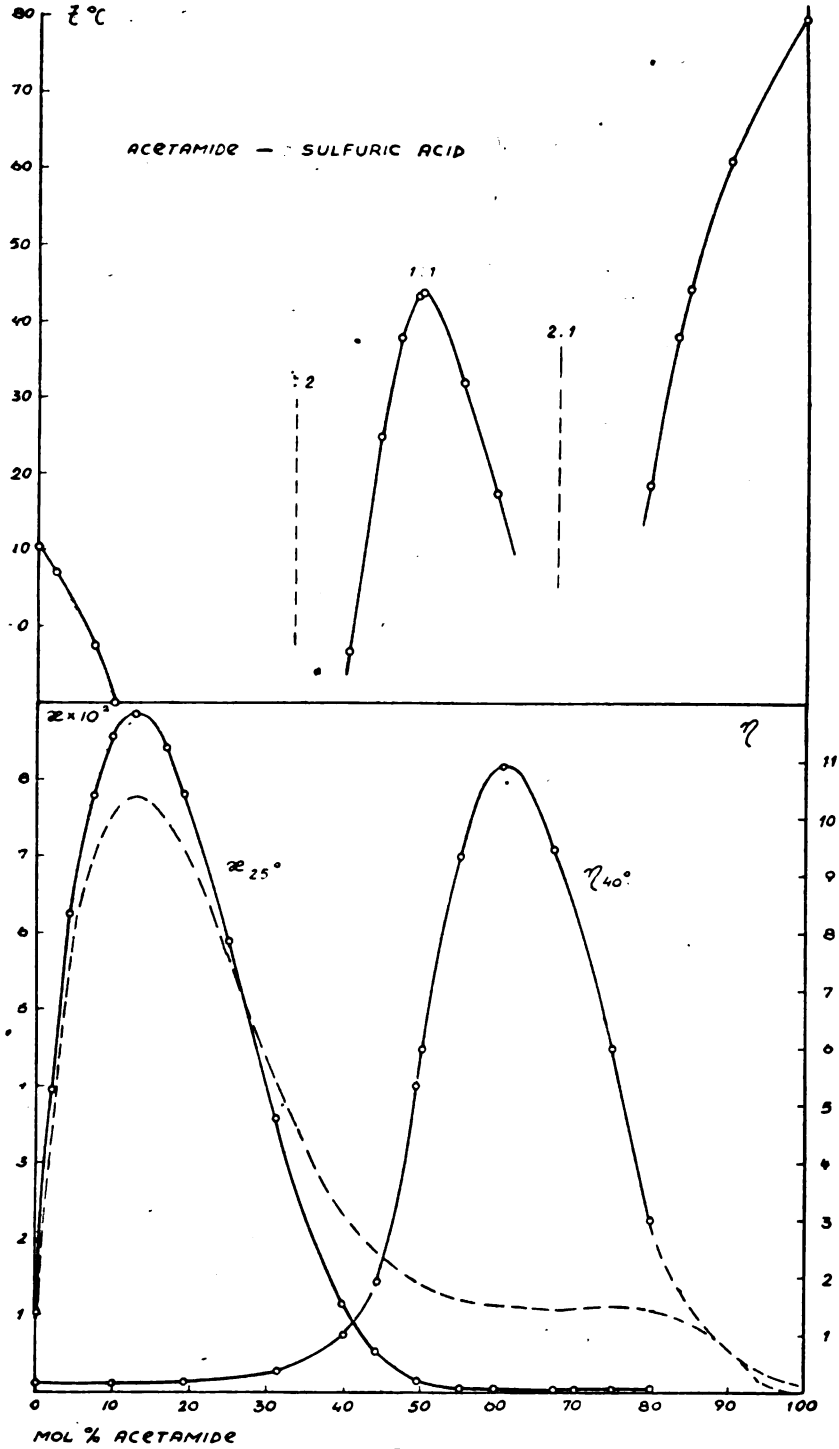
Мерења вискозитета, индекса преламања, густине и електричне проводљивости вршена су као што је већ раније описано од стране *Тутунџића* и *Лилер* (12) и *Тутунџића* и *Косановића* (13). Вискозитет је мерен само на 40°, јер је са расположивим вискозиметром време истицања на 25° било сувише дуго. Електрична проводљивост се није мењала са временом.

Смеше се приликом справљања јако загревају.

Резултати испитивања и дискусија

Сви резултати одређивања дати су на сликама 1 и 2 у односу на једну заједничку апсцисну осу, и у таблицама 1 — 3.

Дијаграмом стања је несумњиво доказано постојање једињења 1:1, киселог сулфата ацетамида. Међутим, на основу положаја максимума вискозитета на 61 мол % ацетамида и на основу максималног отступања индекса преламања од адитивности такође око 61 мол % ацетамида, као и на основу самог облика дијаграма топљења вероватно је да постоји и једињење 2 мола ацетамида : 1 мол сумпорне киселине које



Слика 1

се није могло искристалисати. У прилог постојања овог једињења говори и чињеница да ацетамид гради једињења и са киселинама знатно слабијим од киселине HSO_4^-. Тако например ацетамид гради једињење са сирћетном киселином чија је константа дисоцијације у води реда величине 10^{-5}, док је ред величине друге константе дисоцијације сумпорне киселине у води 10^{-2}. Једињење 2 мола ацетамида : 1 мол сумпорне киселине претстављало би неутрални сулфат ацетамида.

Постојање једињења 2 мола сумпорне киселине : 1 мол ацетамида сматрамо тако исто вероватним, мада на његово постојање не указује ниједна особина течне фазе. Из дијаграма топљења види се да би еутектикум сумпорне киселине и једињења 1 : 1 лежао на тако ниској температури, да је мало вероватно да се у овој области не би издвојили и неки други кристали пре достизања ове температуре. Вероватно је да би у овој области кристалисало једињење 2 мола сумпорне киселине: 1 мол ацетамида. Једињења типа 2 мола киселине : 1 мол амида по *Албанском* (2) гради ацетамид са монохлор- и трихлорсирћетном киселином, а према *Тушунићу*, *Косановићу* и *Лилер* (11) и са пропионском киселином. Једињења типа 1 мол базе : 2 мола сумпорне киселине гради у кристалној фази по *Kendall*-у (15) сумпорна киселина са фенолима и са анхидридом бензоеве киселине. На криви вискозитета не постоје, међутим, никакве индикације о постојању било каквог једињења у овој области, што може бити последица само врло великог утицаја распадања асоцијата сумпорне киселине на вискозитет. Позната је чињеница да извесна једињења изолована у кристалној фази не долазе до изражаја на кривама вискозитета, уколико су у питању асоциране компоненте (11, 14).

Таблица 1

Висковитет и густина система ацетамид — сумпорна киселина

Мол % амида	η_{40^0} *poise*	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$	$\Delta d_{25^0} \cdot 10^2$
0	0,1480	1,8278	1,8137	0
9,95	0,1405	1,7786	1,7643	2,8
19,21	0,1786	1,7267	1,7133	5,0
31,16	0,3742	1,6537	1,6410	7,0
39,91	0,9792	1,5960	1,5849	7,8
44,23	1,923	1,5683	1,5575	8,3
49,39	5,363	1,5351	1,5246	9,0
49,97	5,950	1,5305	1,5200	9,0
54,98	9,337	1,4934	1,4817	9,0
60,43	10,88	1,4478	1,4346	8,6
66,96	9,462	1,3846	1,3740	7,7
69,66	8,357	1,3594	1,3475	7,0
74,73	5,976	1,3087	1,2968	6,5
79,79	2,981	1,2560	1,2440	4,5

Према овоме, док сирћетна киселина гради са сумпорном киселином само једињење 1 : 1 (16), дотле њен амид гради

са сумпорном киселином исто тако стабилно једињење 1:1 и врло вероватно још и једињења 1:2 и 2:1 која нису могла да буду искристалисана, чиме је јасно изражена разлика у базном карактеру између ацетамида и сирћетне киселине.

Крива вискозитета (сл. 1 и таблица 1) показује максимум на 61 мол % ацетамида, што не одговара никаквом рационалном односу компонената, и на основу података добијених из дијаграма стања може се протумачити само постојањем двоструког утицаја на вискозитет овог система, и то с једне стране стабилног и у кристалном стању изолованог једињења 1:1, и с друге стране вероватног и неизолованог једињења 1 мол киселине: 2 мола ацетамида. Равнотежа стварања једињења 1:1

$$\text{(I)} \quad H_2SO_4 + CH_3CONH_2 \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3CONH_3^+$$

судећи по оштрини тачке топљења овог једињења померена је скоро потпуно на страну стварања једињења и условљавала би појаву изразитог максимума вискозитета на 50 мол % ацетамида. Равнотежа стварања једињења 2:1

$$\text{(II)} \quad H_2SO_4 + 2\,CH_3CONH_2 \rightleftarrows SO_4^{--} + 2\,CH_3CONH_3^+$$

условљавала би, пак, максимум вискозитета на 67 мол % ацетамида. Суперпозицијом ових двеју равнотежа може се објаснити појава максимума вискозитета на 61 мол % амида. Максимум вискозитета у систему сумпорна киселина — ацетамид приближно је 20 пута виши од максимума вискозитета у систему сумпорна киселина — сирћетна киселина (12).

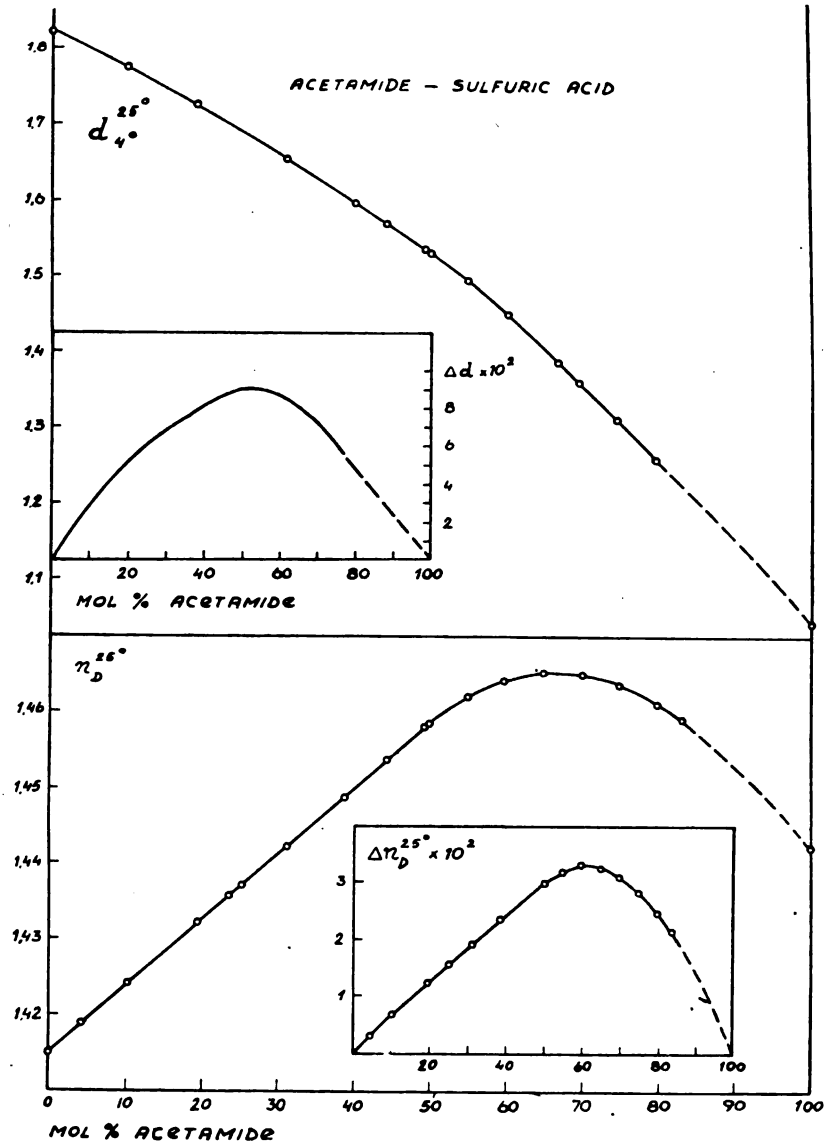
Индекс преламања (сл. 2 и таблица 2) углавном потврђује закључке изведене на основу криве вискозитета. Максимално отступање индекса преламања од адитивности налази се око 61 мол % ацетамида и тако исто указује на постојање два једињења, 1:1 и 2 мола ацетамида: 1 мол сумпорне киселине, јер се положај овог максимума налази између моларних састава

Таблица 2

Индекс преламања система ацетамид — сумпорна киселина

Мол % ацетамида	$n_D^{25°}$	$\Delta n_{25°}$	Мол % ацетамида	$n_D^{25°}$	$\Delta n_{25°}$
0	1,41730	—	49,39	1,46024	2961
4,30	1,42140	303	50,06	1,46084	3002
9,95	1,42667	676	54,98	1,46402	3187
10,15	1,42677	681	59,54	1,46644	3305
19,21	1,43480	1237	65,00	1,46748	3260
23,60	1,43829	1467	69,66	1,46720	3105
25,11	1,43954	1551	74,73	1,46584	2837
31,16	1,44458	1890	79,79	1,46332	2442
38,60	1,45089	2319	83,18	1,46124	2142
44,23	1,45567	2644	100	1,4444	—

ових једињења. Максимално отступање индекса преламања од адитивности код система ацетамид — сумпорна киселина скоро два пута је веће од одговарајућег отступања код система сирћетна киселина — сумпорна киселина (13), што



Слика 2

указује на већу стабилност једињења која се у овом систему граде (I и II), у односу на стабилност једињења између сумпорне и сирћетне киселине.

На криви густине (сл. 2 и таблица 1) која је конкавна према апсциси, запажа се доста изразита промена правца код моларног односа 1 : 1, што је последица велике стабилности овог једињења. Да би се нашло отступање од адитивности (графички) употребљена је вредност за густину прехлађеног ацетамида на 25° 1,037, усвојена у раду *Тушунића, Лилер* и *Косановића* (14). Максимално отступање се налази на 52,5 мол % ацетамида, из чега се види да и дијаграм густине донекле указује на постојање још неке равнотеже у раствору која утиче на померање овог максималног отступања од односа 1 : 1 у смеше са већим садржајем ацетамида.

Крива електричне проводљивости (сл. 1 и табл. 3) система ацетамид — сумпорна киселина слична је по облику криви проводљивости система сирћетна киселина — сумпорна киселина (12), која је у дијаграм унета тачкасто. Види се да су вредности проводљивости система ацетамид — сумпорна киселина нешто више од одговарајућих вредности у систему сирћетна — сумпорна киселина у области испод 30 мол % ацетамида, а ниже у области са већим садржајем ацетамида. Према теорији о ланчаном механизму провођења у сумпорној киселини, коју су развили *Gillespie* и *Wasif* (19, 20), проводљивост је у сумпорној киселини утолико већа, уколико растворена супстанца произведе више HSO_4^- јона. Пошто ацетамид има изразитије базне особине и растворен у сумпорној киселини даје раствор веће проводљивости него сирћетна киселина, то је вероватно да је он при већим концентрацијама потпуније јонизован и да даје већу концентрацију HSO_4^- јона, него

Таблица 3

Електрична специфична проводљивост система ацетамид — сумпорна киселина на 25 и 40°

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	1,04	1,71	
1,96	3,944	5,518	2.66
4,[illegible]0	6 249	8.725	2,64
7,41	7,800	10,885	2,64
9,95	8,590	11,979	2,63
12,92	8,882	12,385	2,61
16,80	8,457	11,790	2,62
19,21	7,807	11,018	2,74
25,11	5,868	8,498	2,98
31,16	3,572	5,399	3,41
39,91	1,154	1,968	4,70
44,23	0,5217	0,9785	5,84
49,39	0,1329	0 3052	8,65
49,97	0,1109	0,2653	9,28
54,98	0,06805	0,1717	11,50
60,43	0,04492	0,1329	13,05
66,96	0 03815	0,1164	13,65
69,66	0,03630	0,1102	13,60
74,73	0,03550	0,1077	13,55
79,79	0,04055	0,1176	12,70

сирћетна киселина за коју је криоскопски показано да је 100% јонизована у сумпорној киселини само до концентрације 0,4 *N* (приближно 2 мол %) (21). Равнотежа стварања неутралне соли (II) мора бити од малог значаја за проводљивост у области великог садржаја сумпорне киселине. Опадање проводљивости које настаје после максималне вредности могло би у светлости теорије ланчаног провођења потицати из неколико различитих узрока. С једне стране јони $CH_3CONH_3^+$ и $CH_3COOH_2^+$ који се налазе у раствору руше структуру сумпорне киселине, у којој се ланчани механизам провођења одиграва захваљујући асоцијацији у тродимензионалне велике полимере створене помоћу водоничних веза, те на тај начин отежавају сам тај механизам. С друге стране пораст вискозитета смеша отежава молекулску ротацију, која према теорији ланчаног провођења у сумпорној киселини одређује брзину провођења. Поред тога *Gillespie* и *Wasif* (20) разматрају и колизију ланаца као један од узрока успоравања процеса ланчаног провођења.

Питање да ли јони $CH_3CONH_3^+$ и $CH_3COOH_2^+$ учествују у ланчаном провођењу, тј. да ли механизам провођења остаје ланчани и при односу компонената 1 : 1 и при већим концентрацијама друге компоненте, захтева даља испитивања. С обзиром да је структура ових смеша врло збијена и чврста, о чему сведочи велики вискозитет, вероватно је да се у њима провођење врши бар делимично помоћу протонских скокова, само овде између разнородних јона и молекула, а не између једнородних као у сумпорној киселини, што може деловати у смислу успоравања самог процеса провођења. Не сме се губити из вида да молекул $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ има две могућности да ода протон, а јон $\begin{matrix} HO \\ -O \end{matrix}\!\!>S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ има три могућности да га прими, док јони $CH_3CONH_3^+$ и $CH_3COOH_2^+$ и молекули CH_3CONH_2 и CH_3COOH имају само по једну могућност одавања и примања протона, те би из тога разлога опадање концентрације сумпорне киселине у смеши морало изазвати успоравање процеса ланчаног провођења, а самим тим би могао доћи до јачег изражаја дифузиони механизам. Изнад 50 мол% ацетамида опада проводљивост до вредности реда величине $10^{-3}\Omega^{-1}$ cm^{-1} (за 40°), док је у истој области течног система са сирћетном киселином приближно $2.10^{-2}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1} (за 40°). До овако мале вредности проводљивости и поред велике константе диелектрицитета ових смеша која је у овој области скоро десет пута већа од константе диелектрицитета одговарајућих смеша у систему сирћетна киселина – сумпорна киселина [ацетамид $\varepsilon_{20°}$ = 59,2 (17), сирћетна киселина $\varepsilon_{20°}$ = 6,46 (18)], долази због око 20 пута већих вредности вискозитета у овом течном систему, јер велики вискозитет смањује могућност молекулске ротације која услов-

ља брзину ланчаног преношења протона, а исто тако отежава и јонску дифузију.

Проводљивост у области сирћетне киселине, односно амида има свакако исти карактер провођења као и у чистим супстанцама. Сирћетна киселина која је асоцирана у димере не претставља тако погодну средину за ланчано провођење као сумпорна киселина, те се стога провођење врши обичним дифузионим механизмом (20) и проводљивост је мала због мале константе диелектрицитета сирћетне киселине, односно малог броја јона у раствору. Вероватно је сличан случај и са ацетамидом који је асоциран у тримере. Тако се у овим течним системима мења природа провођења почевши од ланчаног провођења у сумпорној киселини до дифузионог у другој компоненти, док се у смешама морају суперпонирати оба механизма у мањој или већој мери.

Извод

Испитани су дијаграм стања и особине течне фазе система ацетамид — сумпорна киселина, и то вискозитет (на 40°), индекс преламања n_D (на 25°), густина и електрична проводљивост (на 25 и 40°). Доказано је постојање једињења у односу 1 : 1, које је добијено у кристалном стању, са тачком топљења 43,9°. Дијаграм стања није потпун због тога што извесне смеше при хлађењу прелазе у стакласто стање. На основу промена вискозитета, индекса преламања и густине закључено је да у течној фази овог система поред једињења 1 : 1 постоји и једињење са 2 мола амида и 1 молом киселине, које се није могло искристалисати. Све особине су дискутоване у поређењу са одговарајућим особинама система сирћетна киселина — сумпорна киселина (12, 13), а електрична проводљивост разматрана је и у вези са променама механизма провођења и суперпонирања ланчаног и дифузионог провођења електрицитета.

Српска Академија Наука
Хемиски институт

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 31. октобра 1953.

SUMMARY

Equilibrium Diagram, Viscosity, Refractive Indice, Electrical Conductivity and Density of the System Acetamide-Sulfuric Acid

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

The melting point diagram and the liquid phase properties, viscosity (at 40°), refractive indice (at 25°), density and electrical conductivity (at 25° and 40°C), of the system acetamide — sulfuric acid have been investigated. The existance of a

molecular compound 1:1 has been proved by crystallisation (m. p. 43,9°). The melting point diagram could not, however, be completed, because some mixtures by cooling passed into the glass state. According to the liquid phase properties, viscosity, refractive indice and density, it has been concluded that the components sulfuric acid and acetamide form in the liquid state, beside the compound 1:1, also a compound 1:2, which couldn't be crystallised. All the properties of the liquid phase are discussed in reference to the corresponding properties of the system acetic acid — sulfuric acid (12, 13). The mechanism of conductance in these systems is supposed to change gradually form chain conductance, in sulfuric acid, to diffusion conductance, in the other component, i. e. it is supposed that the superposition of both mechanisms occurs in the mixtures.

Serbian Academy of Sciences,
Chemical Institute,

Faculty of Technology,
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry,
Beograd

Received October 31, 1953.

Литература

1) *R. Kremann, O. Mauermann, V. Oswald,* Monatsh., **43**, 335 (1922)
2) *В. Л. Альбанский,* Доклады Акад. Наук СССР, **67**, 1025 (1949)
3) *F. C. Magne, E. L. Skau,* J. Am. Chem. Soc., **74**, 2628 (1952)
4) *R. R. Mod, E. L. Skau,* J. Phys. Chem., **56**, 1016 (1952)
5) *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie,* Vierte Auflage, Berlin 1920, Bd. II. 178
6) *H. H. Sisler, A. W. Davidson, R. Stoenner, L. L. Lyon,* J. Am. Chem. Soc., **66**, 1888 (1944)
7) *R. Fricke, F. Ruschhaupt,* Z. anorg. allg. Chem., **146**, 141 (1925)
8) *J. Topin,* Ann. Chim. Phys., (7) **5**, 99 (1895)
9) *G. Wyrouboff,* Z. Krystall., **27**, 635 (1897)
10) *C. A. Mac Kenzie, W. T. Rawles,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 737 (1940)
11) *П. С. Тушунџић, Б. Косановић, М. Лилер,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19**, 155 (1954)
12) *П. С. Тушунџић, М. Лилер,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **18**, 521 (1953)
13) *П. С. Тушунџић, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **18**, 541 (1953)
14) *П. С. Тушунџић, М. Лилер, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim. Belgrade), **19**, 207 (1954)
15) *J. Kendall, C. D. Carpenter,* J. Am. Chem. Soc., **36**, 2498 (1914)
16) *J. Kendall, E. Brakeley,* J. Am. Chem. Soc., **43**, 1826 (1921)
17) *P. Walden,* Z. physik. Chem., **46**, 175 (1903)
18) *P. Drude,* Z. physik. Chem., **23**, 308 (1897)
19) *R. J. Gillespie, S. Wasif,* J. Chem. Soc., **1953**, 209
20) *R. J. Gillespie, S. Wasif,* J. Chem. Soc., **1953**, 221
21) *R. J. Gillespie, E. D. Hughes, C. K. Ingold,* J. Chem. Soc., **1950**, 2473

О продуктима кондензације неких хинолинмонокарбонских киселина и *о*-фенилендиамина, односно 1,2-нафталиндиамина

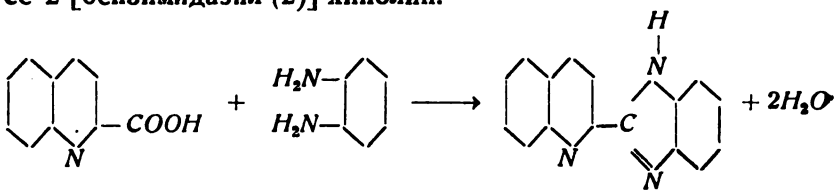
од

В. Б. Голубовића и М. Б. Анђелковића

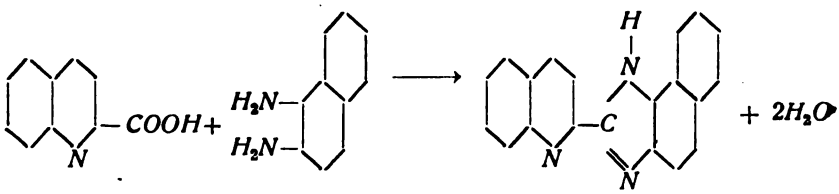
Познато је да се стапањем еквимолекулских количина пиридинмонокарбонских киселина и *о*-фенилендиамина стварају одговарајући имидазоли (1), (2). *Б. Бастић* и *В. Голубовић* (3) су ову реакцију пренели на 2,3-нафталиндиамин и пиколинску односно никотинску киселину, и добили одговарајуће нафтоимидазоле.

Обе ове реакције, како са *о*-фенилендиамином тако и са 1,2-нафталиндиамином ми смо пренели на хинолинмонокарбонске киселине.

Загревањем еквимолекулских количина хиналдинске киселине и *о* фенилендиамина на температури 130—150°*C* ствара се 2-[бензимидазил-(2)]-хинолин:



Аналога реакција одиграва се и приликом кондензације хиналдинске киселине и 1,2-нафталиндиамина уз стварање 2-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолина:



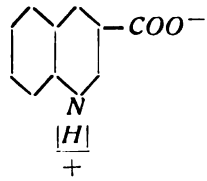
Оба добијена једињења кристалишу из алкохолног раствора са једним молекулом воде, што би одговарало брутформули $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ односно $C_{20}H_{13}N_3 \cdot H_2O$.

Приликом загревања хинолин-3-карбонске киселине како са *о* фенилендиамином, тако и са 1,2-нафталиндиамином, није

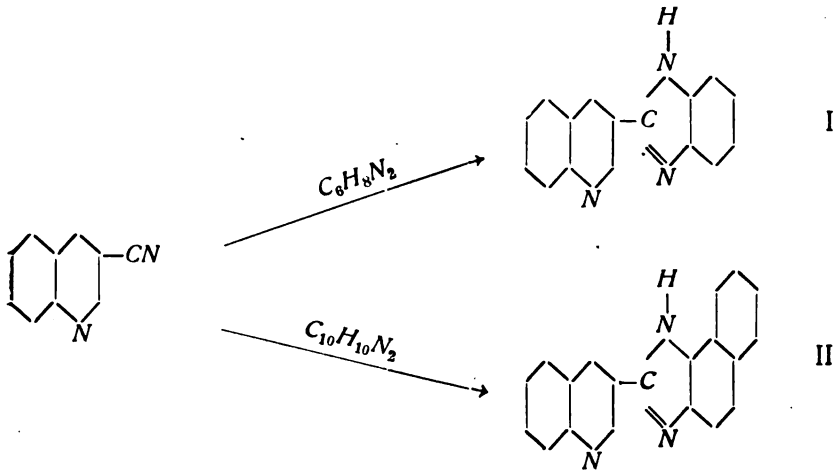
добијен никакав кондензациони продукт, већ је због високе температуре дошло до декарбоксилације и разлагања саме киселине. Ако се учини поређење са никотинском киселином, која најтеже ступа у реакцију са *о*-фенилендиамином, у поређењу са њеним изомерима α- и γ-пиридин-монокарбонским киселинама, онда је вероватно да и ова киселина, која такође има карбоксилну групу у β-положају, ступа тешко у реакцију. Температура на којој би ова реакција ишла вероватно је толико висока да ће се пре извршити разлагање киселине него што ће иста ступити у реакцију са диаминима.

Сем тога упоређујући константе дисоцијација пиридин- и хинолинмонокарбонских киселина види се, да је хинолин-3-карбонска киселина најјача киселина ($K = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$) (8), али вероватно и најјача база, чиме би се могла објаснити њена нереактивност при кондензацији са диаминима.

Све ово наводи на помисао да се и хинолин-3-карбонска киселина налази у облику унутрашње соли, код које је β-карбоксилна група неутралисана базним азотом хинолинског језгра, те је на тај начин мање реактивна за ову врсту реакције, тј. кондензације са диаминима:



Међутим приликом загревања 3-цијан хинолина са оба диамина, добијени су 3-[бензимидазил- 2)]-хинолин (I) односно 3-[нафто-1′,2′:4,5-имидазил-(2)]-хинолин (II),



који, као и продукти добијени приликом загревања хиналдинске киселине са *о*-фенилендиамином и 1,2-нафталинди-

амином, кристалишу са једним молекулом воде. Велика реактивност *CN* групе при кондензацији огледа се у томе што поменути нитрил ступа у реакцију са 1,2-нафталиндиамином већ на 75°*C*. Овим је потврђена ранија констатација *Б. Бастића* и *В. Голубовића* (4) да цијанидна група лакше ступа у реакцију са диаминима и од саме карбоксилне групе, а што је констатовано приликом загревања еквимолекулских количина *о*-цијан бензоеве киселине и *о*-фенилендиамина. При овој кондензацији прво је ступила у реакцију цијанидна група стварајући имидазол, па је тек тада реаговала слободна карбоксилна група са водоником везаним за азот имидазоловог прстена дајући одговарајући лактам (у овом случају бензоилен-бензимидазол).

При кондензацији 3-цијан хинолина са 1,2-нафталиндиамином запажено је да су приноси већи када се употреби 1,2-нафталиндиаминхлорхидрат.

Цинхонинска киселина при загревању са *о* фенилендиамином и 1,2-нафталиндиамином даје 4-[бензимидазил-(2)]-хинолин, односно 4-[нафто-1',2':4,5-имидазил-(2)]-хинолин. Оба ново добијена једињења, као и претходна кристалишу са једним молекулом воде, док су приноси знатно мањи и не износе више од 30%.

Интересантно је напоменути да су тачке топљења α- и γ- изомера имидазола хинолинмонокарбонских киселина блиске (разликују се свега за 2,5°*C*), што би било аналого тачкама топљења α- и γ- изомера бензимидазола пиридинмонокарбонских киселина. Код кондензационих продуката између хинолинмонокарбонских киселина и 1,2-нафталиндиамина ово није случај. Тачка топљења γ-изомера (255—256°*C*) је ближа тачки топљења β-изомера (265°*C*) него што је тачка топљења α-изомера (210 – 211°*C*), као што је и случај код 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)]-пиридина (т.т.220°*C*) (5), 3-[нафто 2',3':4,5-имидазил-(2)]-пиридина (т. т. 296 — 297°*C*) (5) и 4-[нафто-2',3' : 4,5-имидазил-(2)]-пиридина (т. т. 292—293°*C*).

Експериментални део

2-*[бензимидазил-(2)]-хинолин*

2,1 *g* хиналдинске киселине (0,01 *g* мол) измеша се добро са 1,1 *g* *о*-фенилендиамина (0,01 *g* мола) у ахатном авану и стави у епрувету која се загрева у парафинском купатилу 2 часа на температури 130—150°*C*. При завршетку реакције температура се повиси на 190°*C*. По охлађењу кристаласта очврсла маса раствори се у разблаженој хлороводоничној киселини, процеди, па се имидазол таложи раствором натријумкарбоната. Сирови продукт раствори се у алкохолу, прокува се коштаним угљем и после цеђења таложи водом. Ова операција поновљена је више пута да би се отклонила боја везана за бензимидазол и добили безбојни

игличасти кристалићи. При сушењу на 105 – 115°C, 2-[бензимидазил-(2)]-хинолин губи 7,1% воде, што одговара једном молу воде на један мол бензимидазола, односно бруто формули $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$. Дехидратисани кристали топе се на 219,5°C.

0,0282 *g* супстанце сушене на 115°C дало је 4,36 *ml* N_2
($P = 747$ *mm Hg*, $t = 30°C$)

за $C_{16}H_{11}N_3$ израчунато 17,14% нађено 17,16% *N*

2-[бензимидазил-(2)]-хинолин лако се раствара у алкохолу, пиридину и анхидриду сирћетне киселине, теже у бензолу а нерастворан је у етру и хладној води.

3-*[бензимидазил-(2)]-хинолин*

1,73 *g* хинолин-3-карбонске киселине и 1,1 *g* *o*-фенилендиамина загревано је као и у претходном случају у парафинском купатилу до 250°C. Нису примећени никакви знаци реакције, док се је услед декарбоксилације саме киселине јасно осећао мирис хинолина.

Еквимолекулске количине 3-цијан хинолина (1,54 *g*) добијеног према упутству *Gilman*-а и *Spatz*-а (6) и *o*-фенилендиамина (1,1 *g*) загревају се на 150—190°C све док се осећа мирис амонијака, а затим кад реакција попусти, температура се повиси до тачке кључања *o*-фенилендиамина (око 250—270°C). По охлађењу, смеша се раствори у разблаженој хлороводоничној киселини и даље третира као у претходном случају. Загревањем на 115°C, 3-[бензимидазил-(2)]-хинолин губи 6,94% од своје првобитне тежине, што одговара једном молу кристалне воде (теориска количина срачуната на један мол воде износи 6,84%). Анхидровани кристали топе се на 287—288°C, а растварају се у истим растварачима као и претходни имидазол.

0,0273 *g* анхидроване супстанце дало је 4,26 *ml* N_2
($P = 747$ *mm Hg*, $t = 29°C$)

за $C_{16}H_{11}N_3$ израчунато 17,14%, нађено 17,35% *N*

4-*[бензимидазил-(2)]-хинолин*

1,91 *g* цинхонинске киселине добијене према пропису *Pfitzinger*-а (7) и 1,1 *g* *o*-фенилендиамина загревају се око 2 сата на температури 120—210°C. Даљи поступак око издвајања и пречишћавања продукта је исти као и код 2-[бензимидазил-(2)]-хинолина. Тачка топљења кристала бруто формуле $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ после сушења на 115°C је 217°C.

0,0289 *g* супстанце сушене на 115°C дало је 4,24 *ml* N_2
($P = 755$ *mm Hg*, $t = 22°C$)

за $C_{16}H_{11}N_3$ израчунато 17,14%, нађено 16,86% *N*

4-[бензимидазил-(2)]-хинолин раствара се у истим растварачима као и претходна два изомера.

4-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил-(2)]-пиридин

Еквимолекулске количине изоникотинске киселине (0,37 *g*) и 2,3-нафталиндиаминхлорхидрата (0,58 *g*) помешају се у ахатном авану, пренесу у епрувету и лагано загревају у парафинском купатилу до 240°*C*. Реакција почиње на 215°*C* бурним пенушањем услед издвајања мехурића воде и траје око 30 минута када се завршава очвршћавањем целе масе. По охлађењу реакциони продукт растворен је у разблаженој хлороводоничној киселини (1 : 1), разблажен са око 25 *ml* воде и на топло сталожен нафтоимидазол додатком раствора натријум карбоната до слабо алкалне реакције. После стајања од 2-3 сата талог се оцеди у вакуму, раствори у алкохолу уз додатак коштаног угља, процеди и разблажи водом. После краћег стајања јављају се светло-жуто обојени кристали у облику танких иглица. Прекристалисан из разблаженог алкохола и осушен на 105°*C*, 4-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил-(2)]-пиридин топи се на 292—293°*C*. Принос 0,39 *g* (51,3% теориског).

0,0203 *g* супстанце сушене на 110°*C* дало је 3,04 *ml* N_2
($P = 744$ *mm Hg*, $t = 21°C$)
за $C_{16}H_{11}N_3$ израчунато 17,14%, нађено 16,85% *N*

4-[нафто-2′,3′ : 4,5-имидазил-(2)]-пиридин лако се раствара у алкохолу, разблаженим минералним киселинама, бензолу, нитробензолу и ацетону, а тешко у етру и хладној води.

2-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолин

Смеша од 1,03 *g* хиналдинске киселине и 0,94 *g* 1,2-нафталиндиамина загревана је у парафинском купатилу у току једног часа. Реакција је почела на 178°*C*, а завршена је на 212°*C* очвршћавањем реакционе масе. По охлађењу у епрувету додано је 15 *ml* концентроване хлороводоничне киселине, па је све остављено да стоји преко ноћи. Цеђењем у вакуму одвојен је затим награђени нафтоимидазолхлорхидрат који је растворен у алкохолу, прокуван са мало коштаног угља и процеђен. По додатку воде пао је талог који је поново процеђен, испран са хладном водом, растворен у мало алкохола и загреван 5 – 10 минута са 2—3 *ml* алкохолним раствором *KOH* да би се добила слободна база. Додатком воде исталожен је 2-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолин, који је више пута прекристалисан из разблаженог алкохола.

0,0282 *g* супстанце сушене на 105°*C* дало је 3,31 *ml* N_2
($P = 752$ *mm Hg*, $t = 22°C$)
за $C_{20}H_{13}N_3 \cdot H_2O$ израчунато 13,42%, нађено 13,43% *N*

Приликом сушења на 110 — 115°*C*, 2-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолин губи 5,44% од своје укупне тежине

што говори, узимајући у обзир и резултат елементарне анализе, да поменуто једињење кристалише из алкохолног раствора са једним молекулом воде, те да му према томе треба приписати бруто формулу $C_{20}H_{18}N_3 \cdot H_2O$. Тачка топљења анхидрованог једињења је 210—211°C.

0,0200 *g* супстанце сушене на 110—115°C дало је 2,44 *ml* N_2
($P = 753$ *mm Hg*, $t = 22°C$)

за $C_{20}H_{18}N_3$ израчунато 14,23%, нађено 13,98% *N*

2-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолин лако се раствара у алкохолу, бензолу, нитробензолу, а нерастворан је у етру.

3-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолин

Топљењем еквимолекулских количина хинолин-3-карбонске киселине (0,85 *g*) и 1,2-нафталиндиамина (0,79 *g*) није могла да се изазове реакција између компонената, иако је загревање вршено дуже времена и на повишеној температури (200—250°C). Из истопљене смеше осећао се је мирис хинолина услед декарбоксилације саме киселине.

Еквимолекулске количине 3-цијан хинолина (0,93 *g*) добијеног према упутству *Gilman*-а и *Spatz*-а (6) и 1,2-нафталиндиамина (0,95 *g*) загреване су у парафинском купатилу током 2 часа. Стапање масе уз издвајање амонијака почело је већ на 75°C и трајало је током целог загревања све до 228°C када је исто прекинуто. Охлађена кристаласта маса растворена је у разблаженој хлороводоничној киселини на топло, процеђена, разблажена са 10 *ml* воде, па је нафтоимидазол сталожен додатком разблаженог амонијака. После извесног стајања све је процеђено, сирови продукт растворен у алкохолу и прокуван са коштаним угљом. После цеђења, разблажавањем алкохолног раствора са водом исталожен је имидазол. Ово је поновљено неколико пута да би се добио што чистији продукт. Жути кристали 3-[нафто-1′,2′ : 4,5-имидазил-(2)]-хинолина после сушења на 115°C топе се на 265°C. Принос 0,61 *g* (35% теориског). Губитак воде при сушењу износи 6,10% што одговара бруто формули $C_{20}H_{18}N_3 \cdot H_2O$.

0,0273 *g* супстанце сушене на 105°C дало је 3,20 *ml* N_2
($P = 752$ *mm Hg*, $t = 23°C$)

за $C_{20}H_{18}N_3 \cdot H_2O$ израчунато 13,42%, нађено 13,37% *N*

0,0204 *g* супстанце сушене на 115°C дало је 2,49 *ml* N_2
$P = 752$ *mm Hg*, $t = 23°C$)

за $C_{20}H_{18}N_3$ израчунато 14,23%, нађено 13,99% *N*

Иста кондензација изведена је и са одговарајућим количинама 3-цијан хинолина и 1,2-нафталиндиаминхлорхидратом, само је реакција ишла на вишој температури од претходне (186—235°C), али зато са бољим приносом (41% теориског).

3-[нафто-1′,2′:4,5-имидазил-(2)]-хинолин раствара се у истим растварачима као и претходни нафтоимидазол.

4-[нафто-1′,2′:4,5-имидазил-(2)]-хинолин

Добијен је загревањем 1,03 *g* цинхонинске киселине добијене према пропису *Pfitzinger*-а (7) и 0,94 *g* 1,2-нафталиндиамина. Реакција је почела на 195°*C*, а завршена је на 220°*C*. Поступак око издвајања и добијања чистог продукта је аналог оном код α- изомера. 4-[нафто-1′,2′:4,5-имидазил-(2)]-хинолин кристалише из алкохолног раствора са једним молекулом воде (губитак воде приликом сушења износи 5,93% према 5,76% теориског). Принос око 22% теориског, т. т. 255 – 256°*C*.

0,0272 *g* супстанце сушене на 105°*C* дало је 3.15 *ml* N_2 ($P = 751$ *mm Hg*, $t = 21°C$)

за $C_{21}H_{18}N_3.H_2O$ израчунато 13,42%, нађено 13,28% *N*

0,0208 *g* супстанце сушене на 115°*C* дало је 2,56 *ml* N_2 ($P = 752$ *mm Hg*, $t = 22°C$)

за $C_{20}H_{13}N_3$ израчунато 14,23%, нађено 14,09% *N*

4-[нафто-1′,2′:4,5-имидазил-(2)]-хинолин лако се раствара у алкохолу, бензолу, нитробензолу, а теже у ацетону и угљентетрахлориду.

Извод

Топљењем еквимолекулских количина хинолинмонокарбонских киселина (хиналдинске, цинхонинске) и нитрила хинолин-3-карбонске киселине са *o*-фенилендиамином и 1,2-нафталиндиамином добијени су одговарајући имидазоли. Сви имидазоли кристалишу из алкохолног раствора са једним молекулом воде. Слободна хинолин-3-карбонска киселина не реагује са поменутим диаминима, док њен нитрил реагује на знатно нижој температури него што је температура реакције одговарајућих изомерних киселина (α-и γ-хинолинмонокарбонских киселина) и 1,2-нафталиндиамина.

Технолошки факултет, Београд
Хемиско-технички завод и
Завод за органску хемију

Примљено 26. октобра 1953.

SUMMARY

On the Condensation Products of Quinaldinic and Cinchoninic Acid with o-Phenylene Diamine and 1,2-Naphtalene Diamine

by

V. B. Golubović and M. B. Andjelković

By melting equimolecular quantities of quinoline-2-carboxylic acid, quinoline-4-carboxylic acid and the nitrile of quinoline-3-carboxylic acid respectively with o-phenylene diamine or with 1,2-naphtalene diamine we obtained the corres-

ponding imidazoles with one molecule of water of crystallisation. Quinoline-3-carboxylic acid does not react directly with the mentioned diamines, yet its nitrile is very active.

The following compounds have been prepared:

1) 2-[benzimidazyl-(2)]-quinoline: the reaction takes place at 130-190°. M. p. of the dehydrated crystals 219,5°. Soluble in alcohol, pyridine and acetic anhydride, less soluble in benzene and insoluble in ether and cold water.

2) 3-[benzimidazyl-(2)]-quinoline: decarboxylation of the acid takes place at 250°; the nitrile of the acid reacts at 150°. M. p. of the dehydrated crystals 287-288°. Readily soluble in alcohol, pyridine and acetic anhydride, less soluble in benzene, insoluble in ether and cold water.

3) 4-[benzimidazyl-(2)]-quinoline: reaction at 120-210°. M. p. of the dehydrated crystals 217°.

4) 4-[naphto-2',3': 4,5-imidazyl-(2)]-pyridine: reaction at 215°. M. p. 292-293°. Readily soluble in alcohol, mineral acids, benzene, nitrobenzene and acetone, insoluble in ether and cold water.

5) 2-[naphto-1',2': 4,5-imidazyl-(2)]-quinoline: reaction at 178-212°. M. p. of the dehydrated crystals 210-211°. Soluble in alcohol, benzene, nitrobenzene, insoluble in ether.

6) 3-[naphto-1',2': 4,5-imidazyl-(2)]-quinoline: with the acid does not react. The nitrile reacts at 75°. M. p. of the dehydrated crystals 265°.

7) 4-[naphto-1',2': 4,5-imidazyl-(2)] quinoline: reaction at 190-220°. M. p. of the dehydrated crystals 255-256°. Readily soluble in alcohol, benzene, nitrobenzene, less soluble in acetone and carbon tetrachloride.

Faculty of Technology, Beograd
Chemical – Technical Institute
Institute for Organic Chemistry

Received October 26the, 1953.

Литература

1) *А. Леко* и *В. Ивковић* Гласник хем. друштва 1, 8 и 9 (1930)
2) *Б. Басшић* Глас. хем. друштва 16, 141 (1951)
3) Гласник хем. друштва 18, 236 и 237 (1953)
4) Гласник хем друштва 17, 204 (1952)
5) Гласник хем. друштва 18, 238 (1953)
6) J. of Am. Chem. Soc. 63, 1553 (1941)
7) J. prakt. Chem. (2), 66 (1902) 263
8) *В. Цанић*, Дисертација (1954)

Одређивање злата у цијанидним растворима

од

Божидара Д. Марјановића

За одређивање злата у цијанидним растворима узима се проба по *Chiddy*-у[1]) и титрише по *Peterson - Gooch - Morley* - у[2]). У лабораторијама где се купелација врши скоро свакодневно, злато се у цијанидним растворима може врло брзо одредити таложењем цијанида злата азотном киселином:

$$AuCNKCN + HNO_3 = AuCN + HCN + KNO_3$$

Да би се избегло и најмање удисање цијановодоника боље је служити се биретом него пипетом. Најчешће се узима за анализу 100 мл цијанидног раствора (уобичајене концентрације цијанидног купатила за позлаћивање).

Раствор се сипа у пехар од 500 мл. Да би се спречило пенушање и евентуални губици услед врло живог издвајања цијановодоничне киселине, азотна киселина (спец. теж. 1,2) додаје се у капима уз стално мешање. Ово се, разуме се, врши у капели.

Цеђење се изводи тако, да се сав талог пренесе на хартију без накнадног испирања. Филтар хартија са талогом суши се на 105° и осушен талог изручи у фишек од оловне фолије, филтар хартија спали и пепео пренесе у оловни фишек у коме се налази главна количина цијанида. Инквартира се са 2,5 до 3 пута већом количином сребра. После извршене купелације у електричној пећи зрно се извади из купеле, доњи део очисти месинганом четкицом, ковањем истањи, затим изваља на дебљину од 0,25 до 0,3 мм, жари, увије у спиралу и раствара у претходно загрејаној азотној киселини спец. теж. 1,2. Загревање се даље наставља на пешчаном купатилу све док не престане развијање мрких пара. Киселина се одлије, а зрно два пут загрева по 10 минута у азотној киселини спец. теж. 1,3, испере топлом водом, осуши, загреје до црвеног усијања, охлади и мери.

Филтрат после издвајања злата азотном киселином испараван је до сува и у сувом талогу није могло бити констатовано присуство злата. Злато се дакле квантитативно издвојило.

Завод за израду новчаница
Београд

Примљено 2. новембра 1953.

SUMMARY

The Determination of Gold Content in Cyanide Plating Bath

by

Božidar D. Marjanović

In the laboratories where the cupellation is a routine operation the gold content of the cyanide plating bath can very easily be determined by the precipitation of gold cyanide by nitric acid (sp. gr. 1,2). The gold cyanide is dried at 105°, put into a lead cone and the cupellation accomplished after quartation.

Chemical Laboratory of Mint
Beograd

Received November 2, 953.

Литература

1) *Chiddy*, Engin. Min. Journ. III, 1921, 62
2) *Peterson*, Z. anorg. Chem. 19, 59 (1899); *Gooch* u. *Morley*, Z. anorg. Chem. 22, 200 (1900)

In memoriam

ЗОРКЕ (ЗОРЕ) МАРКОВИЋ - ЈАЊУШЕВИЋ

Још један тежак губитак за инжињерско-хемиску струку. 4 ом. изненадно је преминула инж. хем. Зорка, односно како смо је сви звали, Зора Марковић-Јањушевић Тежак губитак - није речено онако шаблонски, јер колега Зора је била нешто више од просечног службеника у својој струци, не као истакнути научни радник, али свакако као одличан сарадник научних радника са којима је сарађивала, као незаборавни колега и друг својих млађих и старијих колега. У њеном службеничком листу стоји скромно „немам научних радова", иако је неуморно сарађивала на научном раду почев од „Збирке анализа угљева у Краљевини СХС" па до радова у Институту Српске Академије Наука, опет на угљевима, њиховом квалитету и оплемењавању, унапређењу квалитета и преради наших квалитетно слабих или осредњих врсти угљева, нарочито је много радила у последње време на испитивању угља из Раше, који спада у наше квалитетно најбоље угљеве. Све то није ишло под њеним именом, то је било анонимно, скромно и тим њеним радом личила се и користила установа у којој је радила. Волела је своју струку и била верни сарадник на њеном унапређењу. Била је вредна у оном правом и узвишеном смислу вредноће тј. уживала је у раду јер је волела рад, није га сматрала као кулук.

Своје службовање започела је у хемиској лабораторији Генералне рударске дирекције 1922 г и тада почиње њена сарадња на „Збирци анализа угљева у Југославији" коју је збирку издао поч. Др Павле Јовановић, тадањи шеф те лабораторије. Године 1937 претвара се ова лабораторија у Национални институт за гориво и руде у коме је била шеф отсека за гориво и наставила са даљим радом на проучавању наших домаћих угљева и горива. За време окупације је пензионисана.

По ослобођењу 1945 г. поново се запослила у рударство, прво у Набавном Заводу Министарства Рударства ДФЈ, као технички руководилац отсека за хемиске производе, а затим 1947 г у Генералној дирекцији за угаљ; 1948 у Министарству рударства ФНРЈ, сектор за унапређење техничке производње. 1950 г. је премештена у Комитет за угаљ Владе ФНРЈ, затим у Савезну управу за геолошка истраживања и најзад 6 III 1951 г. у Институт за угаљ САН, у коме је на четири дана пред изненадну смрт дочекала и пензионисање у звању стручни сарадник. Као што се види са мањим прекидима, углавном је проводила и радила на испитивању угљева, где је била вредни, неуморни сарадник. Није била завидљива и радовала се успеху сваког свог колеге и установе у којој је радила, као да је то њен лични успех, поносна што ради у тако напредној установи или сарађује са тако истакнутим научним радницима у својој струци.

На свим тим местима била је искрени колега, друг и пријатељ, што је доста ретка особина и због тога су је сви волели и ценили. Као инжињера хемије у хемиском друштву сматрали су је као колегу, али су је и у инжињерском друштву инжињери сматрали исто тако као свог врлог члана, а како је службену каријеру текла у рударству то су је и рудари сматрали за свога колегу (рудари су јој послали венац на њен самртнички одар). Код целокупне инжињерске струке била је омиљена баш због тога њеног искреног и несебичног дружељубља Према помоћном особљу такође се опходила пријатељски и другарски заузимала се за њега и помагала га.

Родила се 1899 године у Поћути, округ ваљевски у честитој многобројној породици учитеља поч. Ристе Јањушевића, било их је шест сестара и два брата, сви су школовани и примерно домаће васпитани. Припадајући оној генерацији која је доживела све ратове за ослобођење и уједињење стекла је животно искуство борбености за пробијање кроз живот у овом бурном револуционарном периоду светске историје. Чим се завршио I Светски рат, похитала је после матуре, да добије факултетску спрему у Француској, где је већ 1922 године добила диплому инжињера хемичара на Унуверзитету у Тулузи. Тада је у Тулузи на хемиском отсеку био на челу професор Sabatier, Нобеловац, који се нарочито истакао својим радовима на проучавању катализе, и већ тада својом научном интуицијом назирао долазак атомског доба и невероватно брз развој хемије, нарочито у остварењу синтеза у органској хемији. Код таквог професора Зора је заволела своју струку, на време свршила и похитала да се врати у отаџбину да суделује у сарадњи на обнови своје земље опустошене I Светским ратом, а доживела је да свој рад продужи и после II Светског рата. Она је имала доста организаторских способности и њен допринос у сарадњи на студији домаћих угљева и горива није мали, само је из њене скромности многима био непознат. Она је живо учествовала на стварању Националног института за гориво и руде из кога је изнела и пренела све искуство на продужење тога рада у Дирекцији за угаљ а нарочито на крају у Институту за угаљ САН. Била је вредна и поуздана и њени шефови су се могли потпуно ослонити на податке и испитивања која су била њој поверена. Активно је учествовала и била ревностан члан Српског хемиског друштва и Инжињерског друштва. Пратила је развој своје струке и дала је свој допринос и у превођењу важнијих публикација из француских стручних часописа. Волела је Француску у којој је стекла своју факултетску спрему и била је активан члан друштва *„Les amis de la France"*.

Њена несебична дружељубивост и животни оптимизам остављају незаборавну успомену код свих њених колега и пријатеља. Когод је познавао Зору, тај је заволео као правог и истинског пријатеља. Њен спровод је најбољи доказ колико је била омиљена.

Више од двадесет година сарађивали смо заједно у Рударској лабораторији у Националном институту за гориво и руде и могу рећи да ми је то био најпоузданији и најбољи колега у току мог активног службовања у струци, и нека јој ови редови у спомен њеној сени буду место венца мој прилог. — Мир нека је пепелу њеном!

Од ослобођења 1945, па стално до краја свога живота Зора је са пуно части заузимала место благајника Српског хемиског друштва.

Др. хем. В. Николић

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 4

Књига 19 1954 Свеска 5

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
проф. А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 5

Међународна Унија за чисту и примењену хемију

Извештај Комисије за атомске тежине

поднет XVII Конференцији 1953

У времену протеклом од последњег извештаја Комисије поднетог Савету Уније 1951 године проучен је известан број елемената чије су атомске тежине биле доведене у питање. За неке од ових елемената речено је у извештају 1951 године да је потребно да се поново расмотре. Као резултат овог прегледа Комисија је нашла за потребно да препоручи Савету Уније XVII Конференције промене атомских тежина ових десет елемената:

Елемент	Ранија вредност	Препоручује се вредност
Злато	197,2	197,0
Иридијум	193,1	192,2
Манган	54,93	54,94
Натријум	22,997	22,991
Рутенијум	101,7	101,1
Тантал	180,88	180,95
Тербијум	159,2	158,93
Торијум	232,12	232,05
Тулијум	169,4	168,94
Угљеник	12,010	12,011

Ниједна од препоручених промена није заснована примарно на хемиске односе, али за три од ових десет елемената (натријум, рутенијум и угљеник) за које постоје сразмерно скорашњи хемиски огледи, ови се добро слажу са вредностима изведеним из физичких мерења. За осталих седам елемената, о којима се овде говори, препоручене промене морале су се везати искључиво за физичке огледе. Тачност мерења нуклеарних маса са масеним спектрометром у великој мери је повећана последњих година, а тачност ових мерења је у великој мери заштићена од случајних грешака својом унутрашњом структуром, тј. правилношћу промене у масеним разликама између припадајућих нуклеарних врста. Ова је правилност толико изражена за тешке елементе да су дозвољени прихваћени закључци што се тиче пет поменутих елемената: злата, иридијума, тантала, тербијума и тулијума. Од

ових су сви, изузев иридијума, прости елементи, због чега је непотребно да се суди о поузданости мерења удела изотопа, која мерења још нису достигла тачност мерења појединих маса.

За знатан број елемената постоје сада накнадни, изванредно прецизни огледи о масама засновани на посматрањима енергетских промена које прате нуклеарне реакције. Такви огледи су узети у обзир кад су дате препоруке које се тичу натријума и угљеника.

Усвајањем промена препоручених у овом извештају остаће мало очевидних неслагања између вредности датих у Интернационалним таблицама и оних које су изведене из физичких мерења. Можда би се неке од заосталих разлика могле уклонити дубљом студијом постојећих радова, али верујемо да је за већину потребно да се изврше накнадна мерења, нарочито што се тиче распрострањености појединих изотопа.

При превођењу вредности за масе изражене у физичкој скали на хемиску скалу у овом извештају продужено је да се употребљава делитељ 1,000275. Од како је познато да изотопни састав кисеоника разног природног порекла није строго непромењљив, хемиска скала атомских тежина садржи у себи органску нетачност која потиче отуд што се за атомску тежину „природног“ кисеоника узима број 16. Ова нетачност није била од неког практичног значаја, јер су физичка мерења нуклеарних маса и изотопног састава постала довољно тачна да обезбеде израчунавање атомских тежина из таквих мерења. Мало је хемиских одређивања атомских тежина било засновано непосредно на упоређивању с кисеоником. Већина таквих мерења заснивала се на упоређивању са сребром, хлором или бромом, чији је однос према кисеонику био, уствари, одређен класичним радовима *Richards*-а и његових сарадника. Одређивања заснована на упоређивањима гасних густина нису, међутим, довољно тачна да би на њих приметно могле утицати промене у изотопном саставу кисеоника.

Кад је Интернационална комисија почела да употребљава масено-спектрографске податке она је уобичајила да употребљава један фактор у превођењу ових података на хемиску скалу. Све до 1940 употребљени фактор био је 1,00027. Те године, па даље, употребљаван је тачнији фактор 1,000275. На тај начин, у данашњој пракси, ако и не по формалној дефиницији, постоји тачан однос између хемиске и физичке скале, заснован на броју 16 као релативној маси преовлађујућег изотопа кисеоника, O^{16}.

У времену после извештаја Комисије од 1951 дискутовано је о формулисању ове de facto дефиниције која је у принципу прихваћена. Ипак, потпуна сагласност текста није постигнута до данас, да би се формална дефиниција могла укључити у овај извештај. Без сумње да ће се сагласност по овом питању постићи до идућег извештаја Комисије у 1955 години. У међувремену може се рећи са извесношћу да дефи-

ниција заснована на неком другом фактору, а не на 1,000275, који фактор претставља најбоље наше познавање изотопног састава кисеоника различитог природног порекла, као атмосфере, или океана, или средње вредности два или више извора, вероватно неће бити изабрана. Тако изабран однос биће подвргнут ревизији ако се новим посматрањима покаже да је то потребно. Даље, изотопни састав кисеоника не може се очекивати да ће бити строго константан у ма ком већем природном извору овог елемента.

Једва да би требало нагласити да се, узимајући O^{16} за основу физичке скале и „природни" кисеоник за основу хемиске скале, а усвајајући при том дефинисан састав природног кисеоника помоћу односа 1,000275, исти однос мора применити и за релативне масе сваке нуклеарне врсте или смеше врста с обзиром на ове две скале.

У идућим кратким напоменама дајемо за сваки од десет елемената разлоге за препоручене измене у атомским тежинама.

Злато: Раније употребљена атомска тежина, 197,2, није заснована на скорашње, или на врло поуздане хемиске огледе и није у сагласности са вредношћу овог простог елемента, нађеном помоћу криве фракције паковања, 197,03 ± 0,01. Предложена је заокругљена вредност 197,0.

Иридијум: Као и у случају злата, скорашња хемиска одређивања нису била извршена. На основу криве која претставља фракције паковања, може се одредити да су масе два изотопа, Ir^{191} и Ir^{193} веће од целог броја за отприлике 0,02. *Sampson* и *Bleakney*[1]) нашли су да је релативна распрострањеност ова два изотопа 38,5%, одн. 61,5%. Чињеница да ово одређивање није скорашње и да није поновљено, учинила је да се препоручи заокругљена вредност 192,2.

Манган: Collins, Nier и *Johnson*[2]) нашли су недавно да маса ове просте нуклеарне врсте износи 54,9558. Превођењем на хемиску скалу добија се 54,9407. Велика прецизност овог рада оправдава измену раније вредности 54,93 на 54,94.

Натријум: Усвојена атомска тежина овог важног елемента остала је непромењена све до 1905, када су класични радови *Richards*-а и *Wells*-а[3]) о односима натријумхлорида према сребру и сребра хлориду јасно показали да је потребно да се ревидира вредност која је била заснована на ранијим радовима *Stas*-а. *G. P. Baxter*, у приватном саопштењу овој Комисији после његовог повлачења из исте, известио је да су га његова лична расматрања навела да поверује да је званична вредност нешто сувише висока, али, изгледа, да он још није био довољно задовољан овим размишљањима да би препоручио нарочиту ревизију. Сада располажемо знатним бројем чињеница добијеним масено-спектрографским мерењима и нуклеарним израчунавањима. Пошто је натријум прост елемент, мерења о изотопном саставу не долазе у обзир. *Heng-*

lein[4]) је масено-спектрометриским мерењем нашао 22,9966 за масу у физичкој скали. *Dr. K. Way*, у приватном саопштењу, показао је да разматрања о енергијама једне серије од три реакције у којима се натријум претвара у кисеоник-16, [Na^{23} (d^1, ∞) Ne^{21}; Ne^{21} (d, ∞) F^{19}; F^{19} (p, ∞) O^{16}] дају вредност 22,9971. Поред тога, комбинација две реакције које почињу са неоном-22 дају вредност 22,9972, а једна серија од три ступња од алумунијума до натријума даје 22,9968 • *Li*[5]) је сличним рачуном нашао 22.9971. Средња вредност ових пет добро подударних вредности је 22,9970, што у хемиској скали одговара 22,9907. Комисија препоручује 22.991. Као што је напоменуто код угљеника, однос $Na_2CO_3 : I_2O_5$, као што су одредили *Baxter* и *Hale*[12]) даје за натријум вредност 22.991 ако се за угљеник узме 12.011 а за јод 126,91.

Рутенијум: Све до скора постојало је само једно мерење релативне распрострањености седам изотопа рутенијума од како је *Aston* извршио своје пионирско дело. То је мерење извршио *Ewald*[6]), чији су огледи дали за атомску тежину елемента вредност 101,04, у великом неслагању са вредношћу Интернационалне таблице, 101,7. Међутим, сасвим скорашња и још необјављена мерења о распростањености, која су извршили *L. Friedman* и *A. P. Irsay* Државној лабораторији у *Brookhaven*-у (САД), у вези са израчунавањима масе која су извели *Geiger*, *Hoog*, *Duckworth* и *Dewdney*[7]) дали су за атомску тежину вредност 101,10. Вреди напоменути да се вредности изведене на основу масене спектрометрије изванредно добро слажу са резултатима из хемиских односа, које су одредили *Gleu* и *Rehm*[8]) 1937 године. Њихова вредност. 101,08 није у то време била примљена од стране Комисије. Добро слагање резултата ова три испитивања оправдава ревизију атомске тежине рутенијума на 101,1.

Тантал: Посматрање положаја овог простог елемента на кривој фракције паковања показује да стара вредност (180,88) мора бити погрешна и да је треба поправити на 180,95.

Тербијум: Нису откривени природни изотопи овог елемента. Мада његова маса није била директно мерена, посматрање на кривој фракције паковања показује да стара вредност (159,2) мора бити сувише висока и да оправдава ревизију на 158,93.

Торијум: Масу овог простог елемента скоро су одредили *Stanford*, *Duckworth*, *Hogg* и *Geiger*[9]) и дали вредност 232,109. Превођењем на хемиску скалу добија се вредност 232,05, вредност препоручена у овом извештају.

Тулијум: Ситуација тулијума је слична ситуацији тербијума. То је прост елемент чија маса није непосредно мерена, али израчуната из положаја на кривој фракције паковања даје за атомску тежину вредност која се разликује за 0,5 од досада употребљаване. Израчуната маса је 168,99 а

атомска тежина изведена одатле је 168,94, која се сада и препоручује.

Угљеник: Предложена нова вредност заснована је углавном на масама C^{12} и C^{13} које су израчунали *Li, Whaling, Fowler* и *Lauritsen*[10]) на основу посматрања енергетских промена које прате нуклеарне реакције и на одређивањима *Nier*-а[11]) релативне распрострањености оба изотопа. Масе нађене за оба изотопа су 12,0038 и 13.0075. *Nier*-ова вредност за однос распрострањености C^{13}/C^{12} износи 0,0112 за атмосферски угљендиоксид и 0,0115 за угљеник у кречњаку, што се добро слаже са више одређивања доцнијег датума. Средња маса (физичка скала) за атмосферски угљеник је према томе 12,0146, а атомска тежина 12,0113. Одговарајуће вредности за угљеник у кречњаку јесу 12,0149 и 12,0116. За циљеве Интернационалне таблице Атомских тежина Комисија препоручује 12,011. У радовима где се захтева већа прецизност треба водити рачуна о стварном изотопном саставу супстанце-носиоца угљеника с којом се ради.

Вреди напоменути да радови *Baxter*-а и *Hale*-а[12]) о односу $Na_2CO_3 : I_2O_5$ дају за атомску тежину угљеника вредност 12,011, ако се за натријум узме вредност 22,991, вредност препоручена у овом извештају; а за јод вредност 126.91, вредност усвојена 1951 године. У оно време када су ови радови извођени њихов значај није био повољно оцењен, јер се сматрало да су атомске тежине натријума и јода биле знатно веће него што данас изгледа да је у ствари

У времену протеклом од XVI Конференције Уније у 1951 години Комисија је изгубила смрћу свог активног члана и секретара, професора *E. Moles-a*, а такође и свог почасног претседника, професора *G. P. Baxter*-а.

J. Krepelka, A. O. Nier, M. Perey, W. Wahl,
R. Whytlaw-Gray, E. Wichers

Литература

[1]) *M. B. Sampson* and *W. Bleakney*, Phys. Rev, 50, 732 (1936). [2]) *T. L. Kollins, A O. Nier* and *W. H. Johnson, Jr.*, ibid. 86, 408 (1952). [3]) *T. W. Richards* and *R. C. Wells*, Publ. Carnegie Inst., Washington, № 28 (1905). [4]) *A. Henglein*, Z. Naturforsch. 6a, 745 (1951). [5]) *C. W. Li*, Phys. Rev. 88, 1038 (1952). [6]) *H. Ewald*, Z. Physik, 122, 487 (1944). [7]) *J. S. Geiger, B. G. Hoog, H. E. Duckworth* and *J. W. Dewdney*, Phys. Rev. 89, 621 (1953). [8]) *K. Glen* and *K. Rehm*, Z. anorg. allgem. Chem. 235, 352 (1937). [9]) *G. S. Stanford, H. E. Duckworth, B. G. Hoog* and *J. S. Geiger*, Phys. Rev. 85, 1039 (1952). [10]) *C. W. Li, W. Whaling, W. A. Fowler* and *C. C. Laurutsen*, Phys. Rev. 83, 512 (1951). [11]) *A. O. Nier*, ibid. 77, 789 (1950). [12]) *G. P. Baxter* and *A. H. Hale*, J. Am. Chem. Soc. 56, 615 (1934).

Међународне атомске тежине 1953

Азот	N	7	14.008	Неодим	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	[243]*	Никал	Ni	28	58.69
Антимон	Sb	51	121.76	Ниобијум	Nb	41	92.91
Аргон	A	18	39.944	Олово	Pb	82	207.21
Арсен	As	33	74.91	Осмијум	Os	76	190.2
Астат	At	85	[210]	Паладијум	Pd	46	106.7
Бакар	Cu	29	63.54	Платина	Pt	78	195.23
Баријум	Ba	56	137.36	Плутонијум	Pu	94	[242]
Берилијум	Be	4	9.013	Полонијум	Po	84	210
Берклијум	Bk	97	[245]	Празеодим	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
Ванадијум	V	23	50.95	Радон	Rn	86	222
Водоник	H	1	1.0080	Ренијум	Re	75	186.31
Волфрам	W	74	183.92	Родијум	Rh	45	102.91
Гадолинијум	Gd	64	156.9	Рубидијум	Rb	37	85.48
Галијум	Ga	31	69.72	Рутенијум	Ru	44	101.1
Гвожђе	Fe	26	55.85	Самаријум	Sm	62	150.43
Германијум	Ge	32	72.60	Селен	Se	34	78.96
Диспрозијум	Dy	66	162 46	Силицијум	Si	14	28.09
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	197.0	Сумпор	S	16	32.066**
Индијум	In	49	114.76	Талијум	Tl	81	204.39
Иридијум	Ir	77	192.2	Тантал	Ta	73	180.95
Итербијум	Yb	70	173 04	Телур	Te	52	127.61
Итријум	Y	39	88.92	Тербијум	Tb	65	158.93
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	232.05
Калијум	K	19	39.100	Тулијум	Tm	69	168.94
Калифорнијум	Cf	98	[246]	Угљеник	C	6	12.011
Калцијум	Ca	20	40.08	Уран	U	92	238.07
Киријум	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	54.94	Церијум	Ce	58	140.13
Молибден	Mo	42	95.95	Цинк	Zn	30	65.38
Натријум	Na	11	22.991	Цирконијум	Zr	40	91.22

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

** Услед природних варијација у релативном процентном саставу смеше својих изотопа атомска тежина сумпора варира између ±0.003

Вискозитет бинарних смеша у воденом раствору

од

Н. А. Пушина и З. Милер

Одређивање вискозитета бинарне смеше у циљу проучавања њене хемиске природе примењује се обично у оним случајевима, кад су не само обе компоненте, већ и једињења која се могу створити у систему, течне супстанце на температурама огледа. Међутим ако су једна или обе компоненте или њихово једињење чврсте супстанце и топе се на температури вишој од оне на којој се може вршити одређивање вискозитета, то се она не могу вршити на уобичајени начин. Само се по себи разуме, да као растварач мора бити изабрана супстанца хемиски неутрална у односу на обе компоненте. Сам раствор мора да буде, по могућству, што концентрованији, како би се узајамно дејство између компонената што јаче испољило.

У овом раду учињен је покушај да се расветли питање да ли се метода одређивања вискозитета у раствору може употребити за проучавање хемиске природе бинарне смеше. У ту сврху проучено је пет бинарних система: пиридин + сумпорна киселина у 50 % и 20 %-ном раствору, пиридин + + фосфорна киселина, у 50 %-ном раствору, пиридин + лимунска киселина у 50 %-ном раствору, винска киселина + уретан у 40 %-ном раствору и винска киселина + глукоза у 40 %-ном раствору. Као растварач у свим горе поменутим системима служила је вода, која је била претходно поново пречишћена вишеструким дестиловањем. Саме испитиване супстанце биле су најбољег квалитета, који се могао набавити у трговини. Осим тога, пре употребе супстанце су биле пречишћене многоструким дестиловањем или прекристалисавањем.

Одређивање специфичне тежине

За израчунавање вискозитета потребно је да се зна специфична тежина испитиваних смеша, односно раствора. За одређивање специфичне тежине течности често се употребљава *Sprengel-Ostwald*-ов пинкнометар. Међутим, тај пинкнометар има много недостатака. Због тога смо употребили други пинкнометар који претставља извесну модификацију већ познатих типова пикнометра. Та модификација пикнометра била је врло погодна за наша испитивања

Наш пикнометар је цилиндричног облика, доле проширен да би био што стабилнији; има дугачак грлић који се затвара брушеним стакленим поклопцем или капицом. У цео грлић улази дугачак стаклени запушач са капиларом (управо брушена капиларна цевчица) која горе има такође малу брушену капицу.

За одређивање специфичне тежине пикнометар се пуни испитиваном течношћу приближно до 1/4 грлића, затвара се капицом и стави у воду термостата до 1/2 грлића. Кад течност прими температуру термостата капица се скида, а у грлић се стави дугачак брушени запушач са капиларом, при чему део течности излази напоље из пикнометра. Врх запушача обрише се хартијом за цеђење, на запушач се мене његова мала капица, пикнометар се онда извади из термостата, пажљиво обрише, осуши, охлади на собну температуру и измери на аналитичкој ваги. Да би се убрзало одређивање специфичне тежине смеша, неколико оваквих пикнометра стављало се у нарочиту корпицу, која се налазила у води термостата. Ова корпица је била направљена на следећи начин: зидови су били од бакарних жица поређаних у виду решетке, а дно је била плочица од перфорираног бакарног лима.

Горе описани пикнометар у поређењу с *Oswald*-овим има то преимућство што може да стоји на тасу ваге и у корпици у термостату, што заузима мање места и што је за њега потребна мања количина течности; руковање с њим згодније је, јер није лако ломљив, а, што је најважније, због брушених капица не може течност из њега да се испарава и не може да привлачи влагу из ваздуха, нарочито кад се налази у термостату, а исто тако и за време мерења на аналитичкој ваги. Одређивања помоћу овог пикнометра дала су потпуно задовољавајуће резултате. Тачност одређивања специфичне тежине износила је 0,01 до 0,02 %.

Одређивање вискозитета

Одређивање вискозитета раствора вршено је помоћу *Ostfwald - Faust*-овог вискозиметра[1]). Приликом сваког одређивања вискозиметар заједно с раствором, тј. напуњен раствором, држао се претходно у термостату за време од 30 минута. Тачност одређивања вискозитета износила је 0,25 %.

Апсолутни вискозитет израчунавао се, као обично, помоћу једначине

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

где је d специфична тежина испитиване течности на температури експеримента у односу на воду на истој температури, z је време истицања, а z_0 је време истицања чисте воде на истој температури. Константа K претставља унутрашње трење

воде на температури експеримента изражено у апсолутним јединицама. На 25° константа K износи 0,008949[2], а на 30° износи 0,008019.

У таблицама у овом раду налазе се вредности вискозитета изражене у апсолутним јединицама. Вредности специфичне тежине испитиваних раствора прерачунате су у односу на воду на 25° и 30°. За прерачунавање на специфичну тежину у односу на воду на 4° потребно је вредности из таблица помножити са фактором 0,9971, одн. 0,9957.

Испитиване смеше биле су састављене на тај начин, што је у свакој од њих 50, одн. 60 или 80 тежинских процената сачињавала вода, док је преосталих 50, одн. 40 или 20 тежинских процената сачињавао збир обе растворене компоненте. Међутим, међусобни однос обе растворене компоненте изражен је и у тежинским и у молекулским процентима. Збир обе растворене компоненте износио је 100 тежинских одн. молекулских процената.

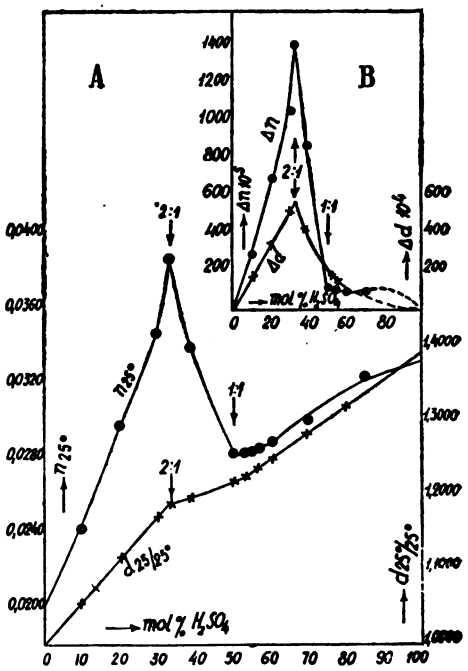
У таблицама и на дијаграмима у овом раду наведене су вредности специфичне тежине d, вискозитета η испитиваних раствора, а за смешу пиридина са сумпорном, фосфорном и лимунском киселином, поред тога, наведене су и разлике између ових вредности одређених експериментално и израчунатих на основу правила мешања, тј. отступања од средњих аритметичких вредности Δd и $\Delta\eta$.

1. Пиридин + сумпорна киселина

(у 50 и 20%-ном воденом раствору на 25°)

Вискозитет и специфична тежина смеша пиридина са сумпорном киселином проучени су на 25° у двема концентрацијама водених раствора: у 50 % и 20 %.

Резултати испитивања у 50%-ном раствору налазе се у таблици 1 и на сл. 1, а у 20%-ном раствору дати су у таблици 2 и на слици 2.



Сл. 1

Таблица 1

Пиридин + сумпорна киселина — Pyridine + sulfuric acid

(50 % водени раствор на 25° — aqueous solution 50 per cent, 25°)

Теж. % H_2SO_4	Мол. % H_2SO_4	$d^{25°}/_{25°}$	Δd	$\eta_{25°}$	$\Delta\eta$
0	0	1,0058	—	0,02024	—
12,1	10,0	1,0622	0,0178	0,02450	0,00291
23,6	20 0	1,1185	0,0355	0,02992	0,00711
34,6	29,8	1,1735	0,0526	0,03483	0,01066
38,3	33,3	1,1913	0,0570	0,03877	0,01427
43,8	38,6	1,1988	0,0440	0,03400	0,00882
55,3	49,9	1,2198	0,0210	0,02844	0,00177
58,2	52.9	1,2277	0,0177	0,02827	0,00122
60,1	54,8	интерпол.	—	0,02838	0,00109
61,2	56,0	1,2370	0,0150	0,02857	0,00112
64,8	59,8	1,2481	— 0,0099	0,02885	0,00091
74,0	69,6	1,2802	— 0,0104	0,03020	0,00101
83,5	80,3	1,3180	0,0020	—	—
87,5	85,0	интерпол.	—	0,03240	0,00132
100	100	1,3950	—	0,03311	—

Таблица 2

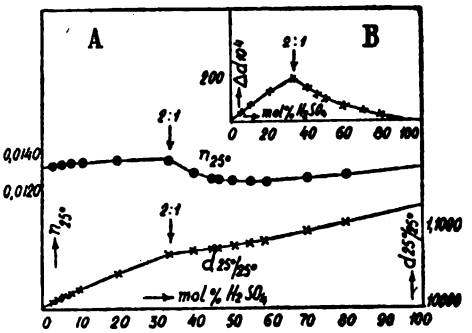
Пиридин + сумпорна киселина — Pyridine + sulfuric acid

(20 %-ни водени раствор на 25° — aqueous solution 20 per cent, 25°)

Теж. % H_2SO_4	Мол. % H_2SO_4	$d^{25°}/_{25°}$	Δd	$\eta_{25°}$
0	0	1,0042	—	0,01355
3,7	3,0	1,0110	—	0,01376
6,1	5,0	1,0154	0,0015	0,01377
8,9	7,3	1,0206	—	0,01378
9,7	8,0	1,0214	—	0,01383
12,1	10,0	1,0263	0,0088	0,01390
23,4	20,0	1,0469	0,0154	0,01392
38,2	33,3	1,0726	0,0234	0,01395
45,3	40,0	1,0765	0,0183	0,01336
50,3	45,0	1,0795	0,0146	0,01304
52,0	46,7	1,0803	0,0132	0,01288
55,3	49,9	1,0836	0,0119	0,01282
56,8	51,3	1,0850	—	0,01285
60,0	54,7	1,0865	—	0,01282
64,5	59,4	1,0929	0,0085	0,01283
74,3	70,0	1,1050	0,0064	0,01303
88,1	79,9	1,1164	0,0043	0,01318
100	100,	1,1391		0,01357

За специфичну тежину 50 %-ног воденог раствора чистог пиридина на 25° у односу на воду на истој температури добили смо вредност $d^{25°}_{25°} = 1{,}0058$, а за 20 %-ни раствор $d^{25°}_{25°} = 1{,}0042$. За вискозитет добијене суове вредно сти: за 50 %-ни водени раствор пиридина $\eta_{25°} = 0{,}02024$, а за 20 %-ни раствор $\eta_{25°} = 0{,}01357$.

Ако вредности добијене за специфичну тежину прерачунамо према води на 4° и упоредимо наше резултате за



Сл. 2

специфичну тежину и вискозитет са резултатима других аутора, добићемо следећи преглед (за пиридин):

Концентрација Concentration		*D-T-H*[3])	*D-T*[4])	*H-T-A*[5])	*Faust*[1])	*Pušin*
$d^{25°}_{4°}$	50 %	1,00365	1,0028	1,00348	1,0032	1,0029
	20 %	1,00163	1,0009	1,00125	1,0013	1.0013
$\eta_{25°}$	50 %	0,020515	0,02106	0,02039	0,0203	0,02024
	20 %	0,013474	0,01385	0,01354	0,0131	0,01355

Као што се из овог прегледа види, наше вредности за специфичну тежину за 20 %-ни раствор и за вискозитет за 20 % и 50 %-не растворе близу су вредности *D-T-H*, *H-T-A* и *Faust*-а, а за специфичну тежину за 50 %-ни раствор близу је вредност *D-T*.

За специфичну тежину 50 %-ног воденог раствора чисте сумпорне киселине на 25° ми смо добили вредност $d^{25°}_{25°} = 1{,}3950$, или према води на 4° вредност $d^{25°}_{4°} = 1.3910$. *Dunstan* and *Wilson*[6]) дају вредност $d^{25°}_{4°} = 1{,}38996$ (или округло 1,3900).

Мешање пиридина са сумпорном киселином како у 50 %-ном тако и у 20 %-ном воденом раствору праћено је знатном контракцијом запремине раствора. Специфична тежина свих раствора који садрже пиридина и сумпорну киселину знатно је већа од средњих аритметичких вредности. На кривама специфичне тежине оба раствора запажа се прелом при концентрацији од 33,3 мол % сумпорне киселине. (сл. 1А и 2А). Управо овој концентрацији одговара максимум контракције запремине, што се може приписати постојању у раствору одређеног једињења дипиридинсулфата или, што је можда боље, дипиридинијумсулфата, $(C_5H_5NH)_2SO_4$. При-

суство овог једињења јасно је назначено на кривама Δd, које претстављају отступање специфичне тежине од средњих аритметичких вредности (сл. 1 B и 2 B). На овим кривама при концентрацији 33,3 мол% сумпорне киселине запажа се јасно изражен максимум. Стварање пиридинијум-хидросулфата на кривима d и Δd у оба раствора изражено је слабо.

Криве вискозитета врло су карактеристичне (сл. 1 A и 2 A). Вискозитет раствора расте почевши од раствора чистог пиридина, достиже максимум при 33,3 мол% сумпорне киселине, где криве образују минимум, после чега вискозитет поново расте до раствора чисте сумпорне киселине. Ове криве претстављају редак случај кривих вискозитета бинарног система кад су на кривој јасно назначена два једињења која граде компоненте, тј. у нашем случају нормална со или дипиридинијум-сулфат, $(C_5H_5NH)_2SO_4$ и хидро-со или монопиридинијум-сулфат, $C_5H_5NH.HSO_4$.

Отступање вискозитета од средњих аритметичких вредности знатно је веће него што је отступање специфичне тежине од њених средњих аритметичких вредности. И на кривој отступања вискозитета од средњих аритметичких вредности, $\Delta\eta$, налази се јасно изражен максимум при 33,3 мол% сумпорне киселине, што указује на постојање дипиридинијум-сулфата у 50%-ном воденом раствору, док јасно изражен прелом при 50 мол% сумпорне киселине указује на постојање монопиридинијум-сулфата (сл. 1 *B*).

У 50%-ном воденом раствору смеша пиридина са сумпорном киселином, према испитивањима *Н. Пушина* и *М. Ненадовића*[7]), индекс преламања достиже максималне вредности при концентрацији од 33,3 мол% сумпорне киселине, што указује на то да се у раствору налази једињење дипиридинијум-сулфат, $(C_5H_5NH)_2SO_4$ у нераспаднутом стању.

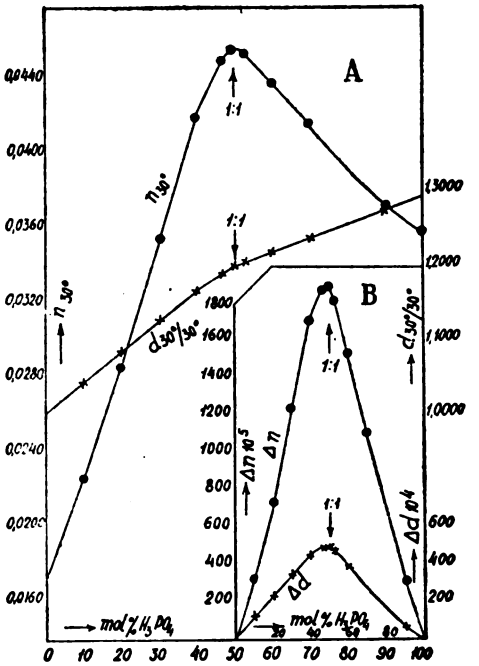
Разлика између 20% и 50%-них водених раствора састоји се у томе, што су апсолутне вредности специфичне тежине и вискозитета за 20%-ни раствор знатно мање од ових за 50%-ни раствор. Осим тога, у 20%-ном раствору у интервалу 0-33,3 мол% сумпорне киселине крива вискозитета иде готово паралелно оси концентрација, док се у 50%-ном раствору она стрмо пење горе.

2. Пиридин + фосфорна киселина

(у 50%-ном воденом раствору на 30°)

Осим позната три типа соли, који одговарају трима јоновима водоника, фосфорна киселина гради још и соли типа $MH_2PO_4 . H_3PO_4$ где је M алкални метал. Разни индикатори, као што су метилоранж, диметиламиноазобензол, лакмус, фенолфталеин, тринитробензол и др. могу да послуже као реагенси на различити степен киселости фосфорне киселине. Исто тако помоћу разних физичко-хемиских метода,

као напр. мерењем проводљивости електричне струје, константе јонизације, индекса преламања, температуре кристализације, специфичне тежине, вискозитета, топлоте неутрализације и др. можемо доказати у растворима фосфорне киселине различити степен њене неутрализације као и различити степен активности њена три водонична јона. Као што ћемо даље видети, и у нашем случају одређивање вискозитета раствора пиридина са фосфорном киселином омогућује нам да докажемо постојање у воденом раствору једињења монопиридинијум-фосфата, док одређивање индекса преламања[7]) јасно указује на могућност постојања у воденом раствору дипиридинијум-фосфата.



Сл. 3

Резултати испитивања овог система налазе се у таблици 3, а графички су приказани на сл. 3.

Таблица 3

Пиридин + фосфорна киселина — Pyridine + phosphoric acid
(50 %-ни водени раствор на 30°—aqueous solution 50 per cent, 30°)

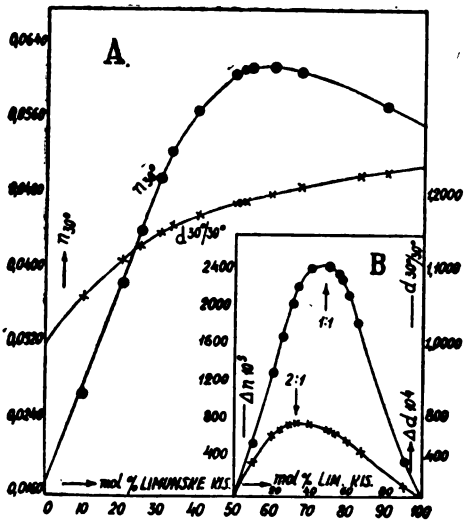
Теж. % H_3PO_4	Мол. % H_3PO_4	$d^{30°}/_{30°}$	Δd	$\eta_{30°}$	$\Delta\eta$
0	0	1,0043	—	0,01754	
12,1	10,0	1,0461	0,0128	0,02272	0,00334
23,7	20,0	1,0875	0,0245	0,02875	0,00753
34,7	30,0	1,1288	0,0366	0,03552	0,01247
45,4	40,1	1,1678	0,0459	0,04210	0,01721
52,4	47,0	1,1919	0,0498	0,04509	0,01891
55,4	50,0	1,2009	0,0500	0,04574	0,01901
58,3	53,0	1,2078	0,0482	0,04563	0,01835
65,4	60,4	1,2208	0,0395	0,04391	0,01527
74,3	69,9	1,2365	0,0271	0,04159	0,01118
91,7	89,9	1,2743	0,0067	0,03732	0,00327
100	100	1,2973	—	0,03592	—

Мешање пиридина са фосфорном киселином у 50 %-ном воденом раствору праћено је знатном контракцијом запремине раствора. Крива специфичне тежине раствора конкавна је према оси концентрација и показује јасан прелом код

50 мол % сваке компоненте (сл. 3 *A*). Крива вискозитета показује врло добро изражен максимум код 50 мол сваке компоненте (сл. 3*A*). Криве Δd и $\Delta\eta$, које карактеришу отступање од средњих аритметичких вредности, имају обе максимум код 50 мол % сваке компоненте (сл. 3 *B*).

На основу горе наведених експерименталних података можемо закључити да проучавање вискозитета и специфичне тежине несумњиво указују на постојање у 50 %-ном воденом раствору једињења монопиридинијум-фосфата, $C_5H_5NH \cdot H_2PO_4$.

Н. Пушин и *М. Ненадовић*[7]) одређивали су индекс преламања смеша пиридина са фосфорном киселином у 50 %-ном воденом раствору и показали су да све смеше имају индекс преламања већи него 50 %-ни раствор чистих компонената. Ово повећање индекса преламања такође је у вези са контракцијом запремине раствора смеша, која се запажа приликом самог мешања. Међутим, максимум индекса преламања не налази се код 50, већ код 66,7 мол % пиридина, што доказује постојање у раствору једињења дипиридинијум-фосфата, $(C_5H_5NH)_2 \cdot HPO_4$



Сл. 4

3. Пиридин + лимунска киселина

(у 50%-ном воденом раствору на 30°)

Према *Anselmino*-у[8]) лимунска киселина, иако је тробазна, ипак ствара са пиридином, анилином и пара-толуидином соли, које су грађене по типу 1:1, тј. на 1 мол киселине долази 1 мол одговарајућег амина. Напр. пара-толуидин-цитрат има састав $C_3H_4(OH)[COOH]_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$. Овај састав остаје константан независно од тога, да ли се компоненте мешају директно, тј. без растварача, или у неком раствору, на собној температури или на 100°. Аутор помиње још да се пиридин-цитрат слабо раствара у ацетону, док се у води раствара лако.

Резултати наших испитивања овог система дати су у таблици 4, а на слици 4 приказани су графички.

Таблица 4

Пиридин + лимунска киселина — Pyridine + citric acid

(50 %-ни водени раствор на 30° — aqueous solution 50 per cent, 30°)

Теж. % лимунске	Мол % киселине	$d^{30°}/_{30°}$	Δd	$\eta_{30°}$	$\Delta\eta$
0	0,	1,0043	—	0 , 01754	—
21,2	10,0	1,0657	0,0378	0 , 02706	0,00572
37,8	20,0	1,1158	0,0641	0 , 03846	0,01325
44,8	25,0	1,1362	0,0727	0+004421	0,01710
50,9	30,0	1,1533	0,0784	0 , 04977	0,02079
54,7	33,2	1,1630	0,0801	0 , 05268	0,02079
61,7	39,9	1,1778	0,0792	0 , 05717	0,02438
70,8	50,0	1,1937	0,0714	0 , 06133	0,02476
72,6	52,2	1,1966	0,0689	0 , 06151	0,02410
73,3	53,0	1,1976	0,0679	0 , 06166	0,02385
78,2	59,7	1,2055	0,0601	0 , 06200	0,02200
83,3	67,2	1,2135	0,0503	0 , 06157	0,01833
95,6	89,9	1,2334	0,0127	0 , 05766	0,00387
100,	100	1,2408	—	0 , 05577	—

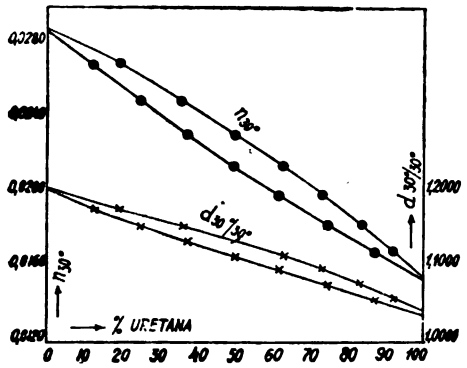
Као што се на сл. 4 *A* види, криве вискозитета и специфичне тежине 50 %-ног воденог раствора смеша пиридина са лимунском киселином сличне су кривима претходног система, али имају и извесне разлике.

Мешање пиридина у раствору са лимунском киселином, аналого као и у претходним случајевима, праћено је контракцијом запремина раствора. Крива специфичне тежине је знатно конкавна према оси концентрација, али се на њој не запажа неки више или мање изражен прелом. Крива вискозитета показује максимум, који се, међутим, не налази код 50 мол % сваке компоненте, као што је случај у два претходна система, већ одговара концентрацији од око 60 мол % лимунске киселине. Овај максимум је померен, као што се то опажа на многим кривама вискозитета бинарних система, онда кад су награђена једињења делимично дисосована на компоненте. То померање максимума врши се према компонентама са већим визкозитетом, што је случај и у нашем систему.

Криве $\Delta\eta$ и Δd које карактеришу отступања од средњих аритметичких вредности (сл. 4 *B*), показују јасно одређене, али за вискозитет и за специфичну тежину различите вредности. Крива отступања вискозитета показује јасно изражени максимум код 50 мол % сваке компоненте, што указује на постојање у воденом раствору једињења монопиридијумцитрата, $C_5H_5N.C_3H_4(OH)(COOH)_3$, чије кристале је у своје време издвојио *Anselmino* препаративним путем. Међутим крива отступања специфичне тежине показује јасно изражен максимум код 33,3 мол % лимунске киселине, што одговара постојању једињења дипиридинијум-цитрата, $(C_5H_5N)_2.C_3H_4(OH)(COOH)_3$. Према томе, и у овом случају, као и у случају смеша пиридина са фосфорном киселином, различите физичке особине указују на различит степен неутрализације лимунске киселине.

4. Винска киселина + уретан

(у 40 %-ном воденом раствору на 30°)



Сл. 5

Како уретан садржи у свом молекулу амидну групу, то би се могло очекивати да он ствара са винском киселином адиционо једињење. Да би се разјаснила хемиска природа смеша поменутих компонената, проучен је њихов вискозитет у 40%-ном воденом раствору.

Резултати испитивања налазе се у таблици 5, док су на сл. 5 приказани графички.

Таблица 5

Винска киселина + уретан — Tartaric acid + urethane

(40 %-ни водени раствор на 30° — aqueous solution 40 per cent, 30°)

Теж. % уретана	Мол. % уретана	$d^{30°}/_{30°}$	$\eta_{30°}$	Теж. % уретана	Мол. % уретана	$d^{30°}/_{30°}$	$\eta_{30°}$
0	0	1,2045	0,02883	62,0	73,3	1,0978	0,01990
12,4	19,3	1,1816	0,02701	75,0	83,5	1,0777	0,01832
25,0	35,9	1,1592	0,02506	87,4	92,1	1,0588	0,01687
37,4	50,2	1,1381	0,02321	100	100	1,0406	0,01556
50,0	62,7	1,1173	0,02150				

Као што се на сл. 5 види, на основу облика кривих вискозитета и специфичне тежине не можемо извести никакав закључак о постојању неког одређеног комплекса између компонената.

Приликом мешања уретана са винском киселином у њиховом 40 %-ном воденом раствору не запажа се контракција, већ, напротив, запажа се извесно повећање запремине раствора. У вези с тим и вискозитет и специфична тежина раствора смеше винске киселине са уретаном нису већи, већ су нешто мањи од средњих аритметичких вредности. Обе криве су мало конвексне према оси концентрација, ако је ова изражена у тежинским процентима (криве $\eta_{30°}$ и $d^{30°}_{30°}$ за теж % на сл. 5). Међутим, ако се концентрација компонената у смешама изрази у молекулским процентима, криве су конкавне према оси концентрација (криве $\eta_{30°}$ и $d^{30°}_{30°}$ за мол % на сл. 5). Та конвексност и конкавност кривих у оба случаја је незнатна.

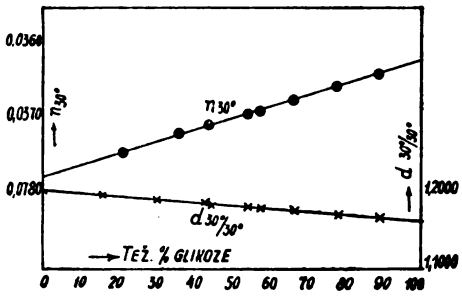
5. Винска киселина + глукоза
(у 40 %-ном воденом раствору на 30°)

Резултати испитивања овог бинарног система дати су у таблици 6 и на сл. 6.

Таблица 6

Винска киселина + глукоза — Tartaric acid + glucose
(40 %-ни водени раствор на 30° — aqueous solution 40 per cent, 30°)

Теж. % глукозе	Мол. %	$d^{30°}/_{30°}$	$\eta_{30°}$	Теж. % глукозе	Мол. %	$d^{30°}/_{30°}$	$\eta_{30°}$
0	0	1,2045	0,02897	54,7	50,1	1,1848	0,03235
15,2	13,0	1,1989	—	57,5	53,0	1,1837	0,03252
21,5	18,6	интерпол.	0,03035	66,4	62,3	1,1800	0,03310
30,2	26,5	1,1935	—	78,3	75,0	1,1760	0,03374
36,1	32,0	интерпол.	0,03126	89,4	87,5	1.1716	0,03450
43,3	38,9	1,1887	0,03168	100,	100	1,1681	0,03518
44,3	39,9	1,1883	0,03176				



Сл. 6

У границама експерименталних грешака специфична тежина и вискозитет 40%-ног воденог раствора смеша винске киселине и глукозе графички се изражавају као праве линије (сл. 6). То значи да и специфична тежина и вискозитет смеша могу се израчунати као средње аритметичке вредности на основу ведности d и η за растворе чистих компонената. Ова појава обично се запажа када компоненте хемиски међусобом не реагују, одн. не стварају никакве комплексе и кад супстанце, ако су асосоване, не дисосују у раствору. Међутим, у нашем случају тешко је претпоставити да се винска киселина и глукоза, које су несумњиво супстанце асосоване, не дисосују у 40%-ном воденом раствору и да апсолутно међусобно не реагују. Како стварање комплекса повећава, а дисоцијација смањује специфичну тежину и вискозитет смеше, то се може претпоставити да се обе поменуте промене узајамно компензују, тако да се као резултат тога добија вредност, која је близу средњој аритметичкој вредности.

Извод

Проучен је вискозитет водених раствора 5 бинарних система, и то: пиридин + сумпорна киселина, пиридин + фосфорна киселина, пиридин + лимунска киселина, винска киселина + уретан и винска киселина + глукоза.

На основу добијених експерименталних резултата донесени су следећи закључци:

1) да дијаграми добијени за 50%-не водене растворе доказују постојање у овим растворима следећих комплекса: монопиридинијумсулфата, $C_5H_5NH.HSO_4$, дипиридинијумсулфата, $(C_5H_5NH)_2SO_4$, монопиридинијумфосфата, $C_5H_5NH \cdot H_2PO_4$, монопиридинијумцитрата $C_5H_5N.C_3H_4(OH)(COOH)_3$ и дипиридинијумцитрата, $(C_5H_5N)_2C_3H_4(OH)(COOH)_3$. Међутим, из карактера дијаграма није се могло утврдити постојање било каквих комплекса у 40%-ним воденим растворима бинарних смеша винске киселине са уретаном и глукозом;

2) да у оним случајевима, кад су компоненте бинарног система или једињења, које оне стварају, чврсте супстанце на температурама погодним за мерења, метода одређивања вискозитета и специфичне тежине смеша компонената ипак се може употребити за проучавање хемиске природе смеша, ако се обе компоненте као и њихово једињење растварају у неком неутралном растварачу.

Завод за Физичку хемију и Електрохемију
Техничког факултета Универзитета
у Београду

Примљено децембра 1948.

SUMMARY

Viscosity of Binary Mixtures in Aqueous Solution

by

N. A. Pushin and Z. Miler

A pycnometer has been designed the form of which permits it to be put on the balance dish and in the metallic net of a thermostat. It requires less liquid than the pycnometer of Ostwald; it is not so fragile as the others and its construction does not allow the evaporation of liquid nor the attraction of moisture.

The viscosity of aqueous solutions of 5 binary systems has been investigated: pyridine + sulfuric acid, pyridine + phosphoric acid, pyridine + citric acid, tartaric acid + urethane, tartaric acid + glucose.

It has been found:

1) In aqueous solution the following complexes exist: monopyridinium sulfate, $C_5H_5NH.HSO_4$, dipyridinium sulfate, $(C_5H_5NH)_2SO_4$, monopyridinium phosphate, $C_5H_5NH.H_2PO_4$, monopyridinium citrate, $C_5H_5N.C_3H_4(OH)(COOH)_3$ and dipyridinium citrate, $(C_5H_5N)_2C_3H_4(OH)(COOH)_3$.

2) Tartaric acid with urethane and glucose respectively does not form complexes in aqueous solution.

3) By the method of viscosity determination of aqueous solutions of binary mixtures it is possible to study the chemical nature of compounds in aqueous solution.

The Institute of Physical Chemistry and
Elektrochemistry of the Technical Faculty,
University of Beograd.

Received December 1948.

Литература

1) *O. Faust*, Z. phys. Ch. 79, 97 (1912);
2) *Tarpe* a. *Radger*, Phil. Trans. 185, 449 (1894), umgerech, *v. Stöckl — Land. — Börnst.*, (Phys. — Chem. Tabell.); —
3) *A. E. Dunston, F. B. Th. Thole* a. *J. S. Hunt*, Journ. chem. Soc. London, 91, 1728 (1907);
4) *A. E. Dunston*, a. *F. B. Thole*, Journ. chem. Soc. London, 93, 561 (1908);
5) *H. Hartley, N. G. Thomas* a. *M. P. Applebey*, Journ. chem. Soc. London 93, 538 (1908);
6) *A. E. Dunston* a. *R. W. Wilson*, Journ. chem. Soc. London 91, 83 (1907);
7) *Н. А. Пушин* и *М. Ненадовић*, Глас. хем. друштва, Београд, 19, 148 (1954) Bull. Soc. chim., Beograd).
8) *O. Anselmino*, Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges. 13, 151 (1903) Chem. Zbl. 1903, II, 565.

Индекс преламања смеша воде са неким органским једињењима

од

Н. А. Пушина

На примеру пет доле наведених бинарних система састављених из воде, с једне стране, и етилендиамина, пиперидина, триметилкарбинола, дихлорсирћетне и трихлорсирћетне киселине, с друге стране, може се видети разлика између карактера дијаграма индекса преламања ($n_D - c$) у случају стварања добро израженог молекулског једињења и у случају кад компоненте уопште не стварају једињење.

Ако се концентрације смеша изражавају молекулским процентима, то ће облик дијаграма $n_D - c$ (наиме, да ли ће дијаграм претстављати праву линију или криву конкавну или конвексну према оси концентрација) зависити не само од хемиске природе смеша, већ у знатној мери и од односа величина молекулских тежина компонената. Због тога, да би се могли извести што правилнији закључци, боље је изражавати концентрације компонената у смеши у тежинским процентима. Међутим, пошто се у случају, кад компоненте стварају молекулско једињење, његов састав јасније види, ако се концентрације изразе у молекулским процентима, ми смо изражавали концентрације како у тежинским тако и у молекулским процентима.

За састављање смеша узимали смо најчистије препарате, који су се могли добити у продаји (**„pro analysi“** одн., **„für wissenschaftliche Zwecke“**). Осим тога, пре употребе све испитиване супстанце биле су пажљиво пречишћене вишеструком кристализацијом или дестилацијом све дотле, док нису показивале константну величину индекса преламања на једној одређеној температури. Мерења индекса преламања извршена су помоћу *Abbé*-овог рефрактометра и вршена су на константним температурама са тачношћу до 0,1° *C*.

У таблицама и дијаграмима означавају:

n_D^t = индекс преламања на одговарајућој температури t;

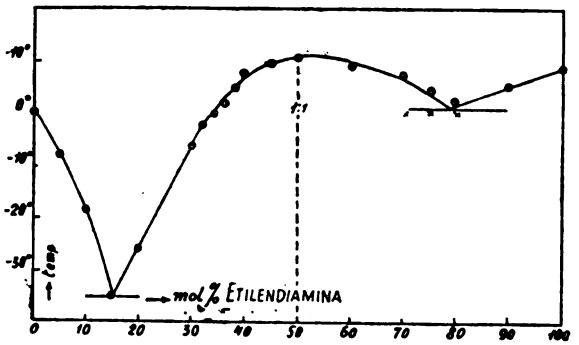
Δn_D^t = разлику између измерене величине индекса преламања и израчунате по правилу мешања;

$\frac{dn}{dt}$ = температурни коефицијент индекса преламања.

Мерења индекса преламања извршена су уз сарадњу *Ж. Стојановића* и *Ђ. Бугарског*.

1. Вода + етилендиамин — Water + ethylendiamine

На слици 1 налази се дијаграм топљења ($t-c$) бинарног система: вода + етилендиамин, који су проучили *Н. Пушин* и *И. Риковски*[1]). Из овог се дијаграма види да вода с етилендиамином ствара у кристалној фази једињење, одн. хи-



Сл. 1

драт еквимолекулског састава, тј. етилендиамин-монохидрат, $C_2H_4(NH_2)_2\,H_2O$, који се топи на + 10,5°. Касније је *El'gort*[2]) поново проучио овај систем. На његовом дијаграму топљења, који је иначе сличан нашем дијаграму, поред отвореног максимума код 50 мол% сваке компоненте *El'gort* је доказао постојање и једне прелазне тачке код концентрације од 66,7 мол% воде. То значи да вода с етилендиамином ствара поред монохидрата још једно једињење, етилендиамин - дихидрат, $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$. Дијаграм вискозитета ($\eta - c$) овог система, који је такође проучио *El'gort*[2]), исто тако потврђује постојање оба хидрата етилендиамина.

Резултати испитивања индекса преламања овог система налазе се у таблици 1, а графички су приказани на сл. 2

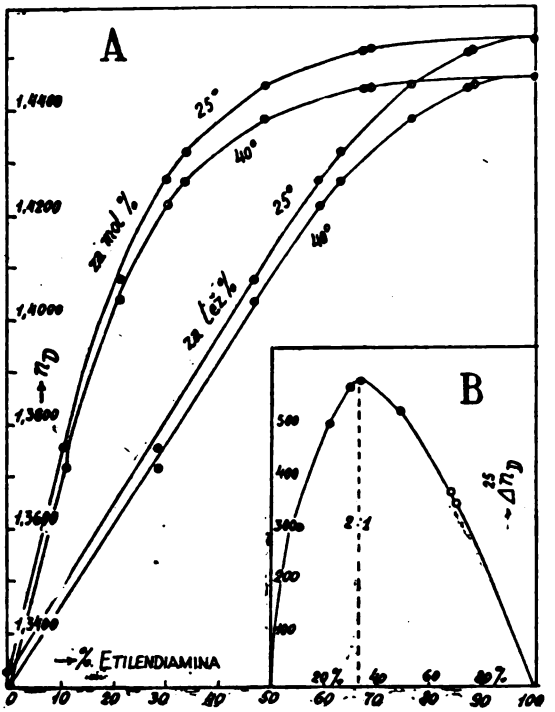
Таблица 1

Вода + етилендиамин — Water + ethylendiamine

Мол% етилендиамина	Теж.%	n_D^{25}	$\Delta n_D^{40} \cdot 10^4$	n_D^{40}	$n_D^{40} \cdot 10^4$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$
0	0	1,3325	—	1,3305	—	13
10,6	28,5	1,3761	306	1,3720	291	27
20,7	46,6	1,4083	508	1,4043	497	26
30,1	59,0	1,4275	582	1,4224	568	34
33,6	62,9	1,4325	591	1,4269	572	37
49,2	76,4	1,4456	531	1,4398	514	42
67,7	87,5	1,4521	372	1,4451	357	46
68,9	88,0	1,4522	358	1,4452	344	46
100	100	1,4545	–	1,4472	—	49

Индекс преламања смеша воде с етилендиамином проучен је на двема температурама: на 25 и 40°. Обе криве су међу-

собно врло сличне (сл. 2А). Као што се из ове слике види, не само криве n_D – c за молекулске %, већ криве и за тежинске % знатно отступају од праве линије (средње аритметичке вредности индекса преламања), а исто тако се види да обе



Сл. 2

претстављају криве конкавне према оси концентрација. У свом горњем делу криве n_D – с за молекулске % не стварају максимум, већ се асимптотски приближавају вредности индекса преламања чистог етилендиамина.

На основу карактера ових кривих можемо сматрати као вероватно да једно од напред поменута два једињења воде с етилендиамином, која се излучују у кристалној фази, постоји и у течној фази. Међутим, из ових кривих не види се које од поменута два једињења остаје у течној фази. Али из отступања криве n_D – c од праве линије, тј. из криве Δn_D – с (сл. 2*B*), јасно се види да максимално отступање, одн. максимална разлика између величине индекса преламања и његове величине израчунате на основу правила мешања тачно одговара концентрацији 33,7 мол% етилендиамина, одн. 66,7 мол% воде, тј. оној истој концентрацији, при којој се, према *El'gort*-у, запажа максимум вискозитета као и прелазна тачка на дијаграму топљења. Одавде се може извести закључак да у течним смешама воде с етилендиамином преовлађују

молекули не монохидрата, већ дихидрата етилендиамина, $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Ову чињеницу интересантно је нагласити, јер се у кристалној фази показао стабилнији етилендиамин-монохидрат, који се топи на $+10{,}5^0$ и то без разлагања, док се етилендиаминдихидрат, према *El'gort*-у, топи на знатно нижој температури, наиме на -10^0 C и при том се разлаже. Према томе и овде, као и у неким другим познатим случајевима, у течној фази показало се као стабилније једињење, чији се састав разликује од састава једињења стабилнијег у кристалној фази.

Усть-Качкинцев[3]), који је проучио индекс преламања смеша воде с етилендиамином на температурама 2, 10 и 18°, добио је криве $n_D - c$ врло сличне нашим кривама на 25 и 40°.

Температурни коефицијент индекса преламања смеша воде с етилендиамином има вредности, које леже између вредности за чисте компоненте.

2. Вода + пиперидин — Water + piperidine

Код *Beilstein*-а[4]) могу се наћи подаци о постојању пиперидин-дихидрата, $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$. Године 1947 појавио се рад *Тејшелбаума*, *Трифонова* и *Хачатурјана*[5]), који су, поред других особина, проучили вискозитет и индекс преламања смеша воде са пиперидином. На основу карактера криве вискозитета ($\eta - c$) поменути аутори извели су закључик о постојању у течној фази дихидрата пиперидина, док на основу добијених резултата мерења индекса преламања они нису донели никакав закључак о хемиској природи смеша воде са пиперидином. Дијаграм топљења овог система проучио је *Ewert*[6]), који је доказао постојање у кристалној фази молекулског једињења, одн. пиперидин-полухидрата, $(C_5H_{10}NH)_2 \cdot H_2O$ или $C_5H_{10}NH \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

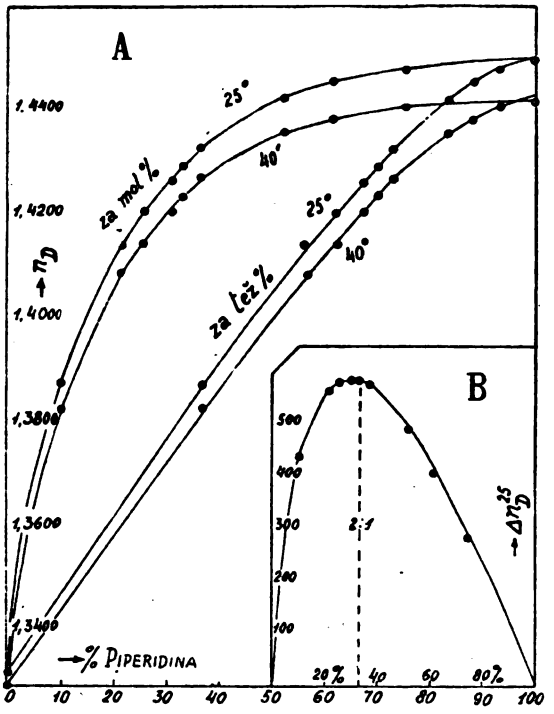
У нашем раду проучен је индекс преламања смеша воде са пиперидином на двема тепмературама: на 25 и 40°. Резултати испитивања налазе се у таблици 2, а графички су приказани на слици 3.

Као што се види из слике 3А, криве $n_D - c$ и за молекулске и за тежинске проценте сличне су кривима за смеше воде с етилендиамином (сл. 2А). Оне знатно отступају од правих линија и конкавне су према оси концентрација, али и поред тога не упућују нас на закључак о саставу једињења у течној фази. Међутим, крива $\Delta n_D - c$ (сл. 3 В), која претставља отступање експериментално одређеног индекса преламања од праве линије и која нам врло често даје тачније и јасније податке о хемиској природи течних смеша, показује максимум код 31—33 мол% пиперидина, односно 69—67 мол% воде, што доказује постојање пиперидин-дихидрата, $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$. На тај начин можемо закључити да хидрат

Таблица 2

Вода + пиперидин — Water + piperidine

Мол% пиперидина	Теж%	n_D^{25}	$\Delta n_D^{25} \cdot 10^4$	n_D^{40}	$n_D^{40} \cdot 10^4$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$
0	0	1,3325	—	1,3305	—	13
10,8	37,0	1,3883	441	1,3833	414	34
21,6	56,6	1,4146	571	1,4093	547	36
25,7	62,1	1,4208	584	1,4149	558	40
30,7	67,6	1,4269	587	1,4212	565	38
33,2	70,1	1,4298	587	1,4238	564	40
36,5	73,1	1,4330	580	1,4275	564	37
51,9	83,6	1,4426	495	1,4369	475	46
61,6	88,4	1,4458	412	1,4389	396	47
75,5	93,6	1,4485	274	1,4410	261	51
100	100	1,4500	—	1,4422	—	53



Сл. 3

пиперидина у течној фази нема састав који одговара полухидрату пиперидина, $C_5H_{10}NH \cdot \frac{1}{2}H_2O$, у чврстој фази, већ да одговара дихидрату, $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$. Овај састав комплекса поклапа се са саставом који је тако јасно изражен на кривој вискозитета[5]). Према томе и овде, као и у случају смеша воде с етилендиамином, састав комплекса у течној фази разликује се од његовог састава у кристалној фази.

Што се тиче температурног коефицијента индекса преламања смеша воде са пиперидином, он по својој величини лежи између величина температурног коефицијента чистих компонената.

3. Вода + триметилкарбон — Water + trimethylcarbinol

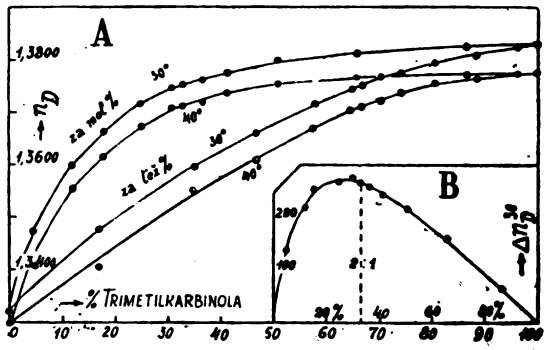
Дијаграм топљења ($t-c$) система: вода + триметилкарбинол проучили су у своје време *Paterno* и *Mieli*[7]) и на основу његовог облика доказали су да триметилкарбинол ствара са водом у кристалној фази дихидрат, $(CH_3)_3COH \cdot 2H_2O$, који се топи на +0,4°. У течној фази овај комплекс је у знатној мери дисосован, што се види по врло облом и ниском максимуму на дијаграму топљења овог система. Индекс преламања смеша воде са триметилкарбинолом испитали су *French*, *McShan* и *Johler*[8]), али су они проучили само мањи део дијаграма — у интервалу од 0 до 9,43%. Међутим, ми смо проучили потпун дијаграм $n_D - c$ и то на двема температурама: на 30 и 40°.

Резултати наших испитивања дати су у таблици 3, а на сл. 4 приказани су графички.

Таблица 3

Вода + триметилкарбинол — Water + trimethylcarbinol

Мол% триметилкарбинола	Теж%	n_D^{30}	$\Delta n_D^{30} \cdot 10^4$	n_D^{40}	$\Delta n_D^{40} \cdot 10^4$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$
0,	0,	1,3319	—	1,3305	—	14
4,5	17,1	1,3478	138	1,3412	85	66
11,7	35,3	1,3598	219	1,3554	190	44
17,7	47,0	1,3665	255	1,3614	226	51
25,2	58,0	1,3720	273	1,3674	249	48
31,0	64,9	1,3752	274	1,3707	255	44
32,9	66,8	1,3756	269	1,3714	253	42
36,7	70,5	1,3767	261	1,3726	247	41
41,5	74,5	1,3780	249	1,3740	237	40
51,0	81,1	1,3797	217	1,3757	209	40
66,3	89,0	1,3815	158	1,3772	152	43
86,7	96,4	1,3825	64	1,3776	60	49
100	100	1,3828	—	1,3778	—	50



Сл. 4

Као што се из дијаграма види (сл.4А) обе криве сличне су међусобно. Ако се концентрација компонената изрази у молекулским процентима, то горњи део криве $n_D - c$ претставља линију готово паралелну према оси концентрација Не само за молекулске, већ и за тежинске $^0/_0$ крива је знатно конкавна према оси концентрација. Максимум отступања индекса преламања на кривој $\Delta n - c$ од средње аритметичке вредности налази се код концентрације око 31 мол$^0/_0$ триметилкарбинола, одн. 69 мол$^0/_0$ воде (сл. 4В), тј. близу оне концентрације која одговара кристалном дихидрату. На основу овога, а у сагласности са дијаграмом топљења можемо закључити да триметилкарбинол-дихидрат, $(CH_3)_3COH\ 2H_2O$. постоји и у течној фази, само у делимично дисосованом стању.

4. Вода + дихлорсирћетна киселина

5. Вода + трихлорсирћетна киселина

Дијаграм топљења система вода + трихлорсирћетна киселина најпре је проучио *Pickering*[9]), а касније га је поново проучио *Н. А. Пушин*[1]). На основу добијених резултата јасно се види да у кристалној фази компоненте не стварају никакво одређено једињење, већ дају еутектичку (механичку) смешу. Пошто сирћетна и монохлорсирћетна као и трихлорсирћетна киселина не дају с водом једињења, то је врло вероватно да и дихлорсирћетна киселина такође не даје с водом једињење одн. хидрат.

Индекс преламања смеше воде са дихлорсирћетном киселином одређен је на 20°, а са трихлорсирћетном киселином на 20 и 40°. Резултати ових испитивања дати су у таблицама 4 и 5, а графички су приказани на сл. 5.

Таблица 4

Вода + дихлорсирћетна киселина — Water + dichloracetic acid

Мол$^0/_0$ дихлорсирћетне киселине	Теж$^0/_0$ дихлорсирћетне киселине	n_D^{20}	Мол$^0/_0$	Теж.	n_D^{20}
0	0	1,3330	12,2	50	1,3945
0,7	5	1,3390	17,1	60	1,4077
1,5	9,8	1,3450	24,6	70	1,4231
3,4	20	1,3556	36,9	80	1,4372
5,1	29	1,3675	56,0	90	1,4513
8,5	40	1,3813	100	100	1,4657

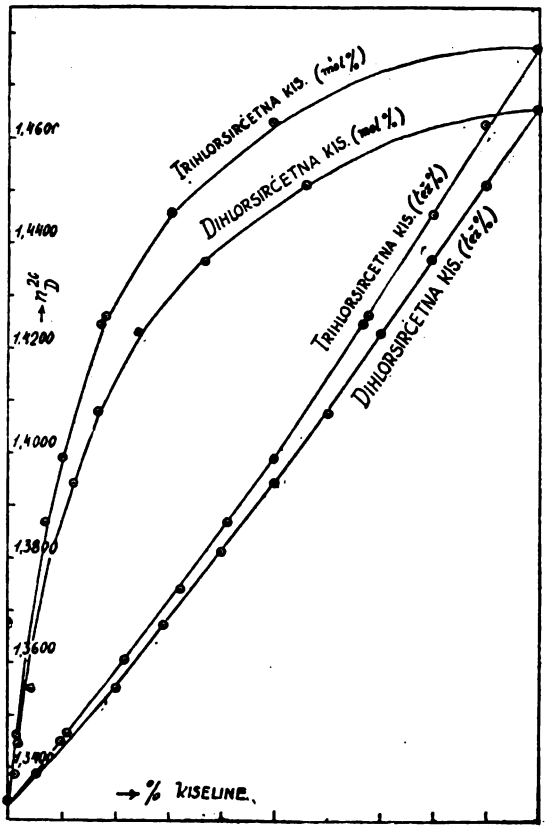
Криве n_D - с у којима су концентрације изражене у молекулским $^0/_0$ претстављају криве конкавне према оси концентрација како у систему вода + дихлорсирћетна киселина, тако и у систему вода + трихлорсирћетна киселина. Међутим, овакав облик кривих овде није везан са стварањем у течној фази било каквих одређених комплекса између воде и поменутих киселина, већ криве имају такав облик због

Таблица 5

Вода+трихлорсирћетна киселина — Water+trichloracetic acid

Мол% трихлорсирћетне киселине	Теж% трихлорсирћетне киселине	n_D^{20}	n_D^{40}	$\frac{dn}{dt}10^5$	Мол% трихлорсирћетне киселине	Теж% трихлорсирћетне киселине	n_D^{20}	n_D^{40}	$\frac{dn}{dt}10^5$
0	0,	1,3330	1,3305	12,5	18,0	67,0	1,4252	1,4190	31
1,3	10,7	1,3459	1,3434	12,5	18,5	67,6	1,4269	1,4200	34,5
2,9	21,5	1,3604	1,3584	10	30,6	80	1,4459	1,4389	35
5,0	31,9	1,3743	1,3704	19,5	49,8	90	1,4628	1,4558	35
7,1	41,1	1,3872	1,3818	27	100	100	1,4775	1,4692	42
9,9	50,0	1,3994	1,3940	27					

сувише велике разлике између молекулске тежине воде и молекулских тежина киселина.



Сл. 5

Имајући у виду да су и дихлорсирћетна и трихлорсирћетна киселина асосоване супстанце и да се приликом растварања у води њихови асосовани молекули морају делимично да дисосују, при чему се запремина смеше повећава, могло би се **á priori** очекивати да ће индекс преламања смеша бити мањи од средњих аритметичких вредности. И заиста,

ако се концентрације смеша изразе у тежинским $^0/_0$, онда су криве n^D - c за оба система конвексне према оси концентрација. Из овог се примера јасно види да је о хемиској природи смеша правилније судити по кривама n_D - c у којима је концентрација изражена у тежинским $^0/_0$, а не у молекулским $^0/_0$.

Температурни коефицијент индекса преламања смеша воде са трихлорсирћетном киселином има вредности које се крећу између његових вредности за чисте компоненте.

Иввод

Проучен је индекс преламања течних смеша воде са етилендиамином, пиперидином, триметилкарбинолом, дихлорсирћетном и трихлорсирћетном киселином.

На основу отступања индекса преламања од средњих аритметичких вредности може се закључити да у течној фази постоје следећи дихидрати: етилендиамин - дихидрат, $C_2H_4(NH_2)_2.2H_2O$, пиперидин - дихидрат, $C_5H_{10}NH.2H_2O$ триметилкарбинол - дихидрат, $(CH_3)_3COH.2H_2O$. Са дихлорсирћетном и трихлорсирћетном киселином у течном стању вода не ствара хидрате.

Завод за Физичку хемију и Електрохемију
Техничког факултета Универзитета
у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Refractive Indices of Mixtures of Water With Some Organic Compounds

by
N. A. Pushin

Refractive indices of liquid mixtures of water with ethylendiamine, piperidine, trimethylcarbinol, dichloracetic acid and trichloracetic acid respectively have been determined.

Based on the disagreement of refractive indices from the mean arithmetical values it can be concluded that the following dihydrates exist in the liquid phase: ethylendiamine dihydrate, $C_2H_4(NH_2)_2.2H_2O$, piperidine dihydrate, $C_5H_{10}NH.2H_2O$ and trimethylcarbinol dihydrate, $(CH_3)_3COH.2H_2O$. Water does not form hydrates with dichloracetic acid and trichloracetic acid.

The Institute for Physical Chemistry and
Electrochemistry of the Technical Faculty,
University of Beograd.

Received, December, 1943.

Литература

1) *Н. А. Пушин*, Гласник хем. друштва, Београд, 15, 9 (1950);

2) *M. S. El'gort*, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 61, 947 (1929); —

3) *W. F. Usst-Katschkinzev*, Journ. phys. chem. (russ.), 5, 1391 (1934), 6, 67 (1935); —

4) *Beilstein*, IV, 4, 1899; —

5) *Б. Тейшельбаум*, *Н. А. Трифонов* и *В. Р. Хачатурян*, Журн. физ. хим. (русс.), 21, 303 (1947); —

6) *M. Ewert*, Bull. Soc. chim. Belg. 46, 90 (1937); —

7) *E. Paternò* e *A. Mieli*, Gazz. chim. Ital., 37, II, 331 (1907)) —

8) *H. E. French*, *W. H. McShan* and *W. W. Johler*, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1346 (1934); —

9) *S U. Pickering*, Journ. chem. Soc. London, 67, 684 (1895).

Особине течних система сумпорне киселине са валеријанском и изовалеријанском киселином

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

Раније (1,2) смо испитали понашање течних система сумпорне киселине са нижим масним киселинама (сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином), при чему нас је нарочито интересовао утицај све веће дужине алифатског ланца на особине ових смеша. Сада су извршена иста испитивања течних система сумпорне киселине са валеријанском и изовалеријанском киселином, одређивањем вискозитета, електричне проводљивости, индекса преламања и густине ових система на 25° и 40°. Ова испитивања омогућила су с једне стране посматрање још једног даљег члана у низу нормалних нижих алифатских киселина, а с друге стране утицај гранања алифатског ланца на особине смеша и стабилност једињења која се у овим системима граде. Овом студијом бинарног система сумпорна-валеријанска киселина потврђени су закључци изведени на основу понашања сирћетне, пропионске и *n*-бутерне киселине о утицају дужине алифатског ланца на стабилност једињења и на особине ових система, а понашање система сумпорна - изовалеријанска киселина унело је и нове моменте у ова разматрања.

Сумпорна киселина справљана је као и раније (1) и имала је тачку топљења (т. т.) 10,45°, електричну проводљивост ($\varkappa$) $1{,}07 \cdot 10^{-2}\Omega^{-1}$ cm^{-1} (25°), вискозитет (η) 0,2419 (25°), индекс преламања (n_D) 1,41680 (25°) и густину (d) 1,8283 (25°/4°).

Валеријанска киселина била је производ фирме *British Drug Houses*. Пречишћена је дестилацијом у вакуму и имала је следеће особине т. т. — 36,5°, $\eta_{25°}$ 0,02009, $d_{4°}^{25°}$ 0,9370, $\varkappa_{25°} < 1 \cdot 10^{-7}$ и $n_D^{25°}$ 1,40776. Слагање са вредностима из литературе је добро у погледу вискозитета (3), док је тачка топљења нижа (4,5), а вредности за индекс преламања (6) и густину (3,5) више од вредности других аутора.

Изовалеријанска киселина била је производ фирме *E. Merck*, Darmstadt. Предестилисана је у вакуму и рађено

је са киселином следећих особина: т. т — 39°, η_{25^0} 0,02140, $d^{25^0}_{4^0}$ 0,9248, $n^{25^0}_{D}$ 1,40145, $\varkappa_{25^0} < 1 \cdot 10^{-7}\Omega^{-1}$ cm^{-1}. Вискозитет (5,7), густина (6,8) и индекс преламања (6) су у доброј сагласности са подацима из литературе, док је тачка топљења нешто нижа (4).

Смеше сумпорне киселине са овим киселинама справљане су по тежини у бочицама са брушеним запушачем. При мешању киселина запажено је загревање, као и код раније испитиваних система (1). Код ових смеша карактеристично је, међутим, да долази до појаве наранџасте боје која дужим стајањем прелази у мрку. Сирћетна и пропионска киселина не дају обојене смеше, док се смеше са *n*-бутерном киселином обоје тек после неколико дана. Са валеријанском киселином појављује се обојење већ при справљању смеша, а са изовалеријанском киселином нешто спорије, што зависи и од температуре до које се смеше загреју при справљању. Појаву наранџасте до мрке боје приписује *van Peski* (9) стварању сулфосирћетне киселине у смешама сумпорне киселине и анхидрида сирћетне киселине. Стога је вероватно да и у смешама сумпорне киселине са *n*-бутерном, валеријанском и изовалеријанском киселином треба појаву боје такође приписати сулфоновању које се одиграва у извесној мери. Нисмо, међутим, запазили да је промена боје везана са променом било које од испитаних особина смеша.

Појава мехурова која је била знатнија код система сумпорна киселина - сирћетна киселина, а слабија код система са пропионском и *n*-бутерном киселином (1), скоро потпуно изостаје код система са валеријанском киселином, док је код система са изовалеријанском киселином нешто јача, али углавном само при додиру смеша са платином. *Senderens* и *Aboulenc* (10) су запазили да присуство бочног ланца у нижим масним киселинама олакшава њихово распадање у сумпорној киселини. Тако док се валеријанска киселина почиње лагано распадати тек на 200°, мерљиво распадање изовалеријанске киселине почиње већ на 130° до 150°. Према нашим опажањима веома лагано, али ипак видљиво распадање изовалеријанске киселине у смешама са сумпорном киселином одиграва се већ на обичним температурама на платини, док то није случај код *n*-валеријанске киселине.

Методе мерења су биле потпуно исте као у нашим ранијим испитивањима (1,2).

Резултати испитивања и дискусија

Резултати мерења дати су у таблицама 1—8 и на сликама 1—5. Раније објављени подаци (1,2) за систем сумпорна киселина - *n*-бутерна киселина унети су у све дијаграме тачкасто ради поређења.

Вискозитет. Подаци о вискозитету ових система приказани су у таблицама 1 и 2 и на сл. 1. Из дијаграма се

Таблица 1

Висковитет система сумпорна киселина — *n*-валеријанска киселина (*poise*)

Мол % сумпорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^3$
0	0,02009	0,01553	1,50
9,97	0,03910	0,02787	1,93
20,04	0,09748	0,06283	2,87
29,98	0,2405	0,1358	2,90
40,06	0,5056	0,2636	3,19
50,32	0,8162	0,4086	3,33
59,89	0,9134	0,4690	3,24
69,41	0,6707	0,3858	2,83
79,97	0,4108	0,2521	2,57
89,48	0,2858	0,1790	2,49
100	0,2419	0,1480	2,59

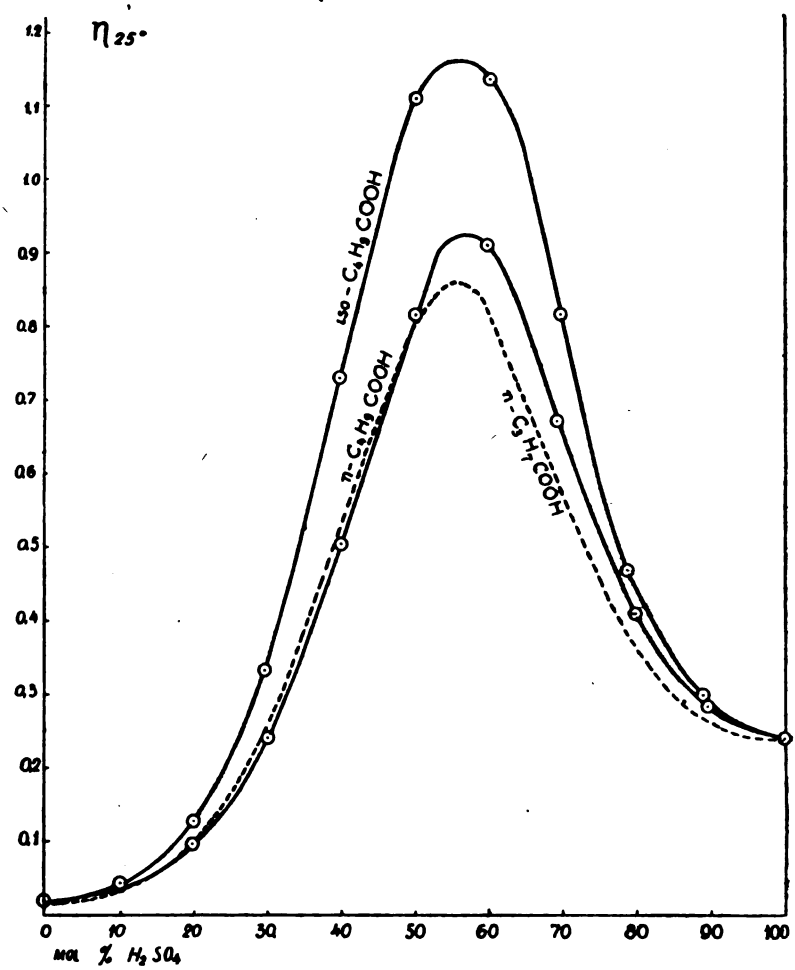
Таблица 2

Висковитет система сумпорна киселина — изовалеријанска киселина (*poise*)

Мол % сумпорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^3$
0	0,02140	0,01599	1,69
10,03	0,04475	0,03028	2,16
20,06	0,1285	0,07434	2,81
29,78	0,3331	0,1718	3,23
40,00	0,7314	0,3455	3,52
50,19	1,113	0,5232	3,53
60,30	1,141	0,5666	3,36
70,00	0,7637	0,4243	2,96
78,83	0,4693	0,2823	2,66
89,02	0,3012	0,1880	2,51
100	0,2419	0,1480	2,59

види да су максимуми вискозитета за оба система виши него у систему са *n*-бутерном киселином. Максимум вискозитета у систему са валеријанском киселином лежи на 57,5 мол % сумпорне киселине, а максимум у систему са изовалеријанском киселином на 56 мол % сумпорне киселине, док се у систему са *n*-бутерном киселином налази такође на 56 мол % сумпорне киселине. Валеријанска киселина као даљи члан у низу нижих масних киселина има максимум вискозитета још више померен на страну сумпорне киселине као вискозније компоненте. Ово померање је већ посматрано у низу од сирћетне ка *n*-бутерној киселини (1) и протумачено је опадањем стабилности једињења сумпорна киселина - масна киселина са порастом дужине алифатског ланца, услед стеричке сметње, и валеријанска киселина својим понашањем према сумпорној киселини потврђује закључке изведене у ранијим радовима (1,2). Апсолутна вредност максимума вискозитета у систему са валеријанском киселином већа је него у систему са *n*-бутерном киселином и показује да је

утицај дужине алифатског ланца на вискозитет преовладао над утицајем стабилности једињења, те је и поред мање стабилности једињења у систему са валеријанском киселином



Сл. 1

максимум вискозитета виши него у систему са *n*-бутерном киселином, услед веће сложености молекула валеријанске киселине. Треба напоменути да и сама валеријанска киселина из тог истог разлога има већи вискозитет од *n*-бутерне киселине.

Положај максимума вискозитета у систему са изовалеријанском киселином, који се поклапа са положајем максимума вискозитета у систему са *n*-бутерном киселином, указује на нешто већу стабилност једињења између изовалеријанске и сумпорне киселине, него између валеријанске и сумпорне киселине. Константе дисоцијације ових киселина у

води (11) показују да се изовалеријанска киселина понаша као нешто јача киселина ($K_{термод.} = 1,67 \cdot 10^{-5}$) од валеријанске ($K_{термод.} = 1,39 \cdot 10^{-5}$), те би се на основу тога могло очекивати да ће њено узајамно дејство са сумпорном киселином бити слабије од међусобног дејства валеријанске киселине са сумпорном киселином. При томе треба имати у виду да већа константа дисоцијације изовалеријанске киселине у води потиче од њеног аномалног понашања које је још вероватније од аномалног понашања *n*-бутерне киселине (11). Ако је могућно аномално понашање ових киселина у води у којој су оне слабе киселине, не мора да значи да ће оно бити могућно и да ће доћи до изражаја и у сумпорној киселини у којој се оне понашају као јаке базе, јер је сумпорна киселина јак донор протона. У особинама система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином није било никаквих индикација о аномалном понашању *n*-бутерне киселине, а у особинама система сумпорне киселине са валеријанском и изовалеријанском киселином мислимо да такође нема индикација о аномалном понашању изовалеријанске киселине. Напротив, нешто јаче узајамно дејство између сумпорне и изовалеријанске киселине, тј. нешто јаче базне особине изовалеријанске киселине у односу на валеријанску, могле би се протумачити индуктивним ефектом изазваним већом близином последње метил групе према карбоксилној групи у изовалеријанској киселини, него у валеријанској. Може се схватити да је изовалеријанска киселина постала из бутерне увођењем једне метил групе у β-положај према карбоксилној групи, а валеријанска увођењем исте групе у γ-положај. Позитиван индуктивни утицај метил групе је стога већи код изовалеријанске киселине, тј. електронска густина око карбоксилне групе је већа, па је према томе и базни

Таблица 3

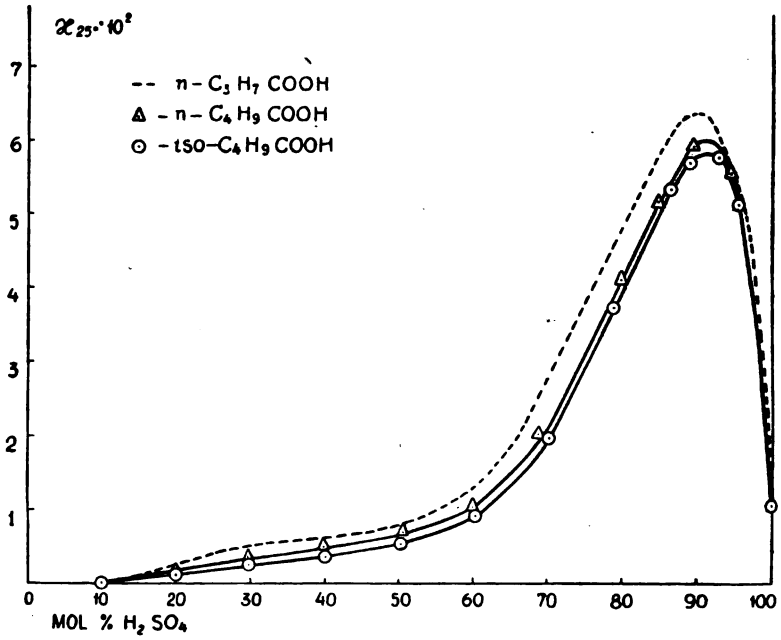
Електрична специфична проводљивост система сумпорна киселина-*n*-валеријанска киселина Ω^{-1} cm^{-1}

Мол % сумпорне киселине	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
0	$< 10^{-5}$			0
9,97	0,08239	0,09846	1,8	0,00822
20,04	0,1289	0,1868	2,99	0,0126
29,98	0,2908	0,4644	3,98	0,0699
40,06	0,4408	0,7378	4,49	0,222
50,32	0,6166	1,067	4,86	0,503
59,89	0,9960	1,670	4,51	0,909
69,41	1,955	3,022	3,64	1,31
79,97	4,126	5,930	2,92	1,69
84,68	5,197	7,354	2,77	
89,48	5,950	8,373	2,72	1,70
94,48	5,571	7,864	2,75	
97,11	4,406	6,225	2,75	
100	1,07	1,74	4,17	0,252

Таблица 4

Електрична специфична проводљивост система сумпорна киселина-изовалеријанска киселина Ω^{-1} cm^{-1}

Мол % сумпорне киселине	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^3$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^3$
0	$< 10^{-5}$			0
10,03	0,01306	0.01695	1,99	0,000584
20,06	0,1030	0,1526	3,21	0,0132
29,78	0,2412	0,3872	4,04	0,0804
40,00	0,3601	0,6301	5,00	0,268
50,19	0,5332	0,9453	5,15	0,594
60,30	0,9055	1,537	4,65	1,033
70,00	1,983	3,039	3,55	1,51
78,83	3,752	5 414	2,95	1,76
86,12	5,369	7,581	2,75	
89,02	5,736	8,085	2,73	1,73
92,63	5,789	8,152	2,72	
95,45	5,165	7,245	2,68	
100	1,07	1,74	4,17	0,252



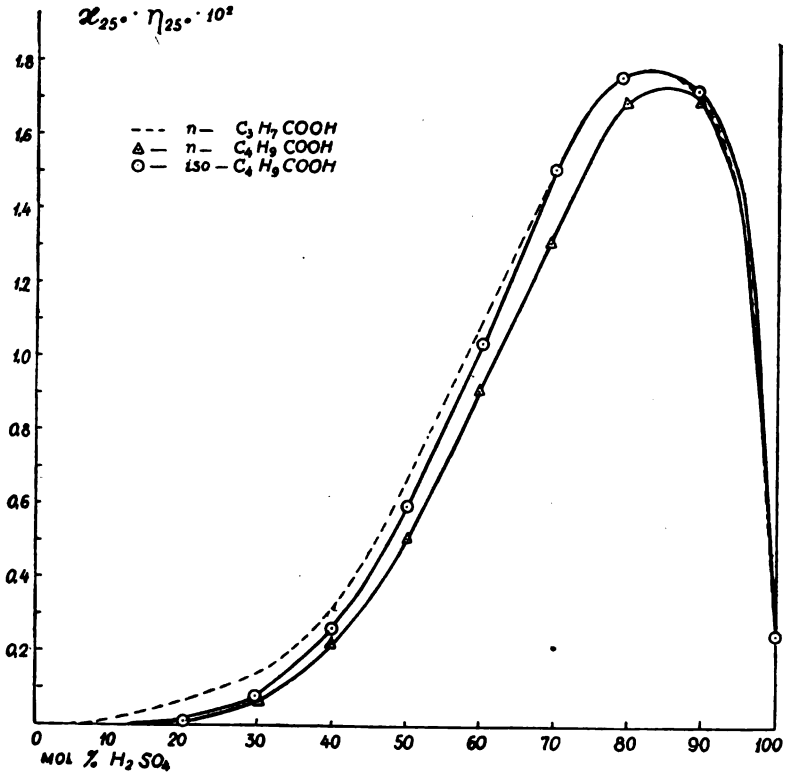
Сл. 2

карактер јачи него код валеријанске киселине. Овакво би понашање било према томе нормално с обзиром на теорију о индуктивном утицају алифатског ланца на карактер карбоксилне групе.

Изразито виши максимум вискозитета система изовалеријанска киселина - сумпорна киселина у односу на максимум

у систему валеријанска киселина - сумпорна киселина, међутим, не потиче само од те нешто веће стабилности једињења између изовалеријанске и сумпорне киселине, већ и од рачвања алифатског ланца, услед чега се знатно повећава унутрашње трење у систему.

Електрична проводљивост ових система дата је у таблицама 3 и 4 и на сл. 2. У поређењу са електричном проводљивошћу система са *n*-бутерном киселином види се да је проводљивост оба испитивана система мања. Обе криве су врло блиске, али је крива за систем са изовалеријанском киселином нешто нижа од криве за систем са валеријанском киселином. Максимум проводљивости се помера према вишем садржају сумпорне киселине, у истом смеру који је опажан код система са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином (1). Међутим, иако крива вискозитета система са изовалеријанском киселином има максимум који је чак и виши од максимума вискозитета у систему са сирћетном киселином, ипак на кривој проводљивости нема минимума. На основу



Сл. 3

кривих проводљивости оба ова испитана система не би се могло рећи да између кривих вискозитета ова два система постоји релативно тако знатна разлика, нити да између

стабилности једњења у овим системима постоји било каква разлика, већ би се пре могло рећи да је стабилност једињења у систему са изовалеријанском киселином мања. Разлика се јасно уочава тек на основу кривих „кориговане проводљивости“ $\varkappa.\eta$, које су дате на сл. 3 (табл. 3 и 4). Види се да крива за систем са изовалеријанском киселином иде читавим током изнад криве за систем са валеријанском киселином и да се у области максималних вредности скоро потпуно поклапа са кривом за систем са *n*-бутерном киселином. Ма како да питање начина на који треба узети у обзир вискозитет при разматрању проводљивости још није разјашњено (12), производом $\varkappa.\eta$ се бар приближно узима у обзир утицај вискозитета на проводљивост, нарочито у области великог садржаја сумпорне киселине у којој је провођење ланчано и зависно од брзина ротације HSO_4^- јона (13). При овом приближном узимању у обзир вискозитета,

Таблица 5

Индекс преламања система сумпорна киселина-*n*-валеријанска киселина

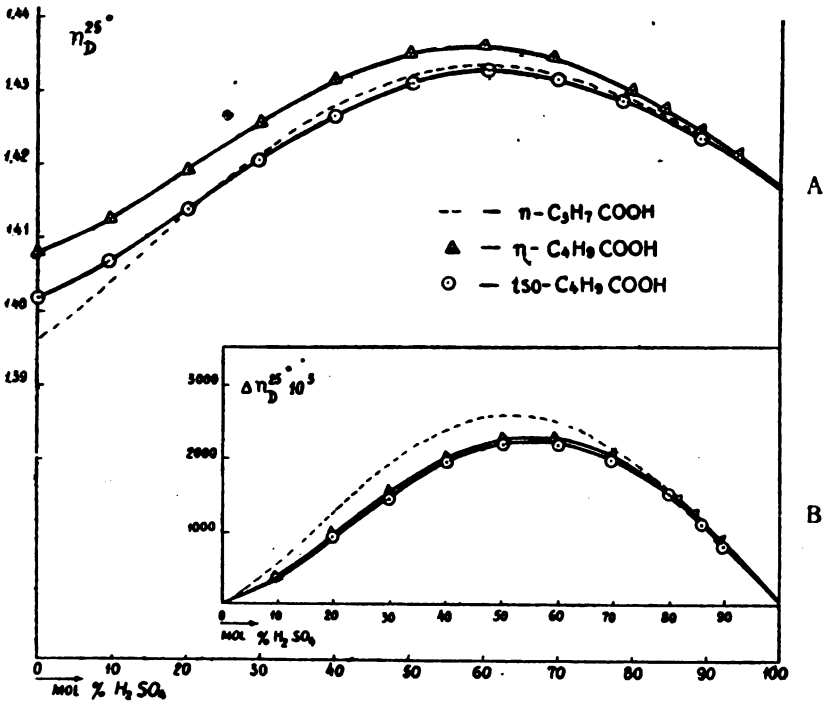
Мол % сумпорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,40776	—	1,40154	—	415
9,97	1,41258	391	1,40668	393	390
20,04	1,41900	943	1,41330	933	380
29,98	1,42542	1495	1,41952	1435	390
40,06	1,43097	1959	1,42577	1938	346
50,32	1,43460	2229	1,43000	2237	306
59,89	1,43563	2246	1,43143	2264	280
69,41	1,43407	2004	1,42987	1992	280
79,97	1,42961	1462	1,42581	1459	253
84,68	1,42702	1160	1,42342	1163	240
89,48	1,42440	855	1,42100	862	226
94,48	1,42101	471	1,41781	483	213
100	1,41680	—	1,41365	—	210

Таблица 6

Индекс преламања система сумпорна киселина-*n*-изовалеријанска киселина

Мол % сумпорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\Delta n_D^{40°} \cdot 10^5$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	1,40145	—	1,39518	—	418
10,03	1,40680	381	1,40085	382	390
20,06	1,41363	910	1,40793	904	380
29,78	1,42041	1439	1,41541	1473	333
40,00	1,42660	1901	1,42140	1883	346
50,19	1,43087	2172	1,42637	2192	300
60,30	1,43257	2186	1,42832	2200	283
70,00	1,43147	1927	1,42725	1914	281
78,83	1,42867	1512	1,42477	1503	260
86,12	1,42530	1063	1,42170	1061	240
89,02	1,42360	849	1,42012	850	232
100	1,41680	—	1,41365	—	210

види се да систем сумпорна киселина - изовалеријанска киселина има знатно већу кориговану проводљивост од система са валеријанском, што прилично јасно говори о разлици у стабилности једињења у ова два система.



Сл. 4

Индекс преламања испитаних система изложен је у таблицама 5 и 6 и на сл. 4 А, док су отступања индекса од адитивности дата на сл. 4 В. Обе криве су конкавне према апсциси са максималним индексом преламања код 59 мол % сумпорне киселине у систему са валеријанском киселином и код 61 мол % сумпорне киселине у систему са изовалеријанском киселином. Позитивна отступања индекса преламања од адитивности у оба система указују на стварање једињења. Види се да су у оба система мања отступања од адитивности него у систему са *n*-бутерном киселином, што значи мању стабилност једињења у овим системима, при чему је максимално отступање у оба случаја на 55 мол % сумпорне киселине. Отступања за оба система су врло блиска, али је ипак отступање у систему са изовалеријанском киселином нешто мање, што не би ишло у прилог напред изведеном закључку на основу вискозитета и специфичне проводљивости о нешто већој стабилности једињења између изовалеријанске и сумпорне киселине. Међутим, на основу овако мале разлике у отступањима индекса преламања тешко би

било говорити о било каквој разлици у стабилности једињења у ова два система.

Таблица 7

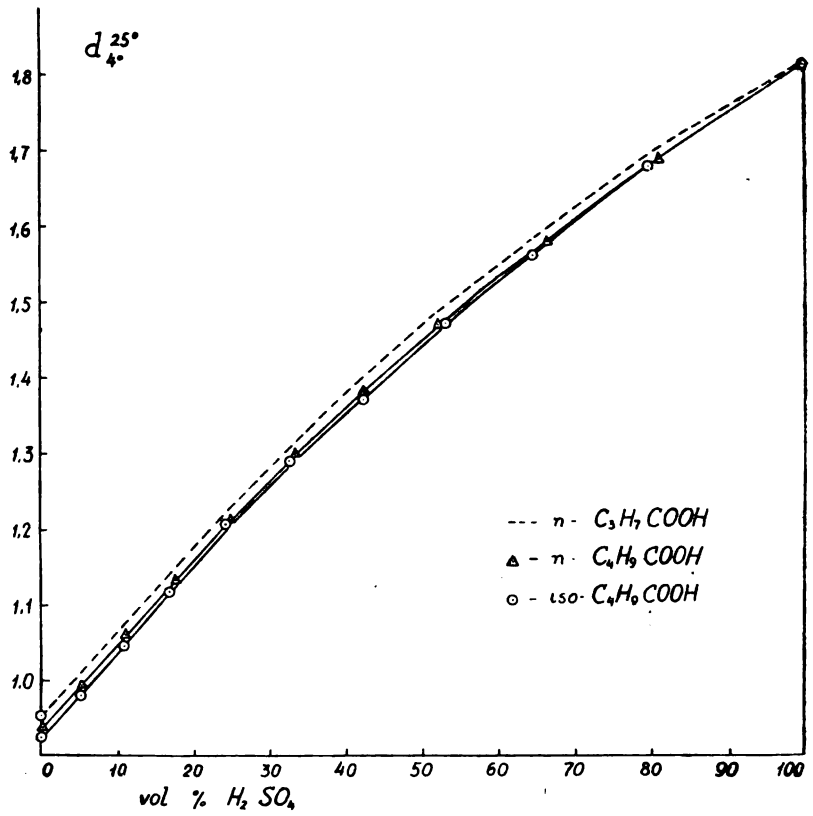
Густина система сумпорна киселина-*n*-валеријанска киселина

Мол % сумпорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9370	0,9234
9,97	0,9920	0,9783
20,04	1,0577	1,0441
29,98	1,1292	1,1150
40,06	1,2081	1,1935
50,32	1,2944	1,2800
59,89	1,3798	1,3659
69,41	1,4698	1,4559
79,97	1,5775	1,5642
89,48	1,6874	1,6738
100	1,8283	1,8141

Таблица 8

Густина система сумпорна киселина-*n*-изовалеријанска киселина

Мол % сумпорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9248	0,9112
10,03	0,9803	0,9665
20,06	1,0459	1,0315
29,78	1,1165	1,1027
40,00	1,2075	1,1834
50,19	1,2841	1,2709
60,30	1,3706	1,3580
70,00	1,4691	1,4551
78,83	1,5604	1,5478
89,02	1,6792	1,6655
100	1,8283	1,8141



Сл. 5

Густине (табл. бр. 7 и 8, сл. 5) су дате у дијаграму у односу на запремински проценат компонената. Једино при

оваквом претстављању могу отступања од адитивности дати извесну слику о променама у бинарном систему. Разматрање густина у односу на мол % довело нас је раније (1) до погрешног закључка нарочито у погледу система сумпорна киселина-бутерна киселина. Уствари и у овом систему као и у системима са валеријанским киселинама отступања густине од адитивности су позитивна и говоре о стварању једињења. При томе су отступања мања код система са валеријанским киселинама због мање стабилности једињења, али је разлика у отступањима незнатна и мислимо да се на основу ње не би могло ништа рећи о различитој стабилности једињења.

Ивод

Одређени су вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система сумпорне киселине са валеријанском и изовалеријанском киселином на 25° и 40°. На основу кривих вискозитета, електричне проводљивости и индекса преламања може се извести закључак да се у овим системима стварају једињења 1:1 која су мање стабилна од сличних једињења сумпорне киселине са нижим члановима низа алифатских киселина (1,2). Вискозитет система са изовалеријанском киселином је знатно већи од вискозитета система са валеријанском киселином услед утицаја разгранатог алифатског ланца. Максимум вискозитета у систему са валеријанском киселином налази се на 57,5 мол % сумпорне киселине, а у систему са изовалеријанском на 56 мол %, што значи нешто већу стабилност једињења између изовалеријанске и сумпорне киселине, него између валеријанске и сумпорне киселине. Ово се потврђује кривама кориговане проводљивости $\varkappa.\eta$, које показују да је коригована проводљивост система са изовалеријанском киселином знатно већа од кориговане проводљивости система са валеријанском киселином. Криве електричне проводљивости за оба система су врло блиске, али ипак су вредности проводљивости у систему са изовалеријанском киселином нешто ниже. Позитивна отступања индекса преламања од адитивности су у оба система скоро једнака, са нешто мањим вредностима у систему са изовалеријанском киселином. Исто тако су и отступања густина од адитивности скоро једнака, али мање позитивна од отступања у систему сумпорна киселина-*n*-бутерна киселина због мање стабилности једињења у овим системима. Дискутован је однос киселости ових киселина у води и њихових базности у сумпорној киселини, с обзиром на аномално понашање изовалеријанске киселине у води.

Српска академија наука
Хемиски институт

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 31 октобра 1953

SUMMARY

Liquid Systems of Sulfuric Acid with Valeric Acid and Isovaleric Acid respectively

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Viscosity, electric conductivity, refractive index and density of the systems of sulfuric acid with valeric and isovaleric acids have been investigated at 25° and 40°. On the basis of viscosity, electric conductivity and refractive index curves it has been concluded that sulfuric acid forms compounds 1:1 with valeric and isovaleric acids, which are less stable than the corresponding compounds with lower fatty acids (1,2). The viscosity of the system with isovaleric acid is considerably greater than the viscosity of the system with valeric acid, because of the influence of the branched chain. Electric conductivities of both systems are very close one to another, although the values for the system with isovaleric acid are somewhat lower. Some indications that the compound sulfuric acid-isovaleric acid is more stable than the compound sulfuric acid-valeric acid were found by analysis of viscosity, electric conductivity and $\varkappa.\eta$ curves. Refractive index deviations from additivity are positive and almost equal for both systems. Density deviations from additivity are less positive in these systems than in the system sulfuric acid-*n*-butyric acid, and also almost equal for both systems. The relations between the acidic strength of these acids in water and their basic strength in sulfuric acid were discussed with consideration of the anomalous behavior of isovaleric acid in water.

Serbian Academy of Sciences
Chemical Institute

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd.

Recieved October 31, 1953.

Литература

1) *П. С. Тутунџић, М. Лилер,* Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade), **18**, 521 (1953)
2) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић,* Гласник Хем. Друштва (Bull. Soc. chim., Belgrade), **18**, 541 (1953)
3) *A. E. Dunstan,* J. Chem. Soc., **107**, 667 (1915)
4) *P. Drude,* Z. physik. Chem., **23**, 267 (1897)
5) *J. Timmermans, Hennaut-Roland,* J. chim. phys., **29**, 529 (1933)
6) *A. J. Vogel,* J. Chem. Soc., **1948**, 1819
7) *J. Traube,* Ber., **19**, 871 (1886)
8) *E. Erlenmeyer, C. Hell,* Ann. **160**, 269 (1871)
9) *A. J. van Peski,* Rec. trav. chim., **40**, 103 (1921)
10) *J. B. Senderens, J. Aboulenc,* Compt. rend., **185**, 1087 (1927)
11) *J. F. J. Dippy,* J. Chem. Soc., **1938**, 1222
12) *R. J. Gillespie, S. Wasif,* J. Chem. Soc., **1953**, 221
13) *R. J. Gillespie, S. Wasif,* J. Chem. Soc., **1953**, 209

Одвајање антимона од других метала брзом електролизом раствора сулфата II

Одвајање антимона од арсена, од олова, од гвожђа и од цинка

од

М. С. Јовановића

У претходном саопштењу[1]) изложене су методе одвајања антимона од бакра, од сребра и од кадмијума брзом електролизом раствора сулфата. Настављајући систематски рад на одвајању антимона од других метала брзом електролизом раствора сулфата покушали смо да овај метал на сличан начин одвојимо од арсена, од олова, од гвожђа и од цинка.

Одвајање антимона од арсена

Мада ово издвајање у пракси треба доста често вршити, на његовом реализовању електроаналитичким путем није се много радило. *Classen*[2]) најпре дестилише арсен, па затим издваја антимон из раствора сулфо-соли. Нешто доцније овај је аутор са својим сарадником *R. Ludwig*-ом[3]) одређивао антимон из сличног раствора у присуству арсена, кога је претходно оксидисао до петовалентног стања. *A. Schleicher* и *L. Toussaint* [4]) одвајају арсен од антимона дестилацијом, а антимон одређују затим тачно по методи *Anne Engelenburg* из киселог раствора *(HCl)* контролишући катодни потенцијал. Међутим, све ове методе имају своје недостатке. Одређивање антимона из раствора сулфо-соли везано је увек са већим или мањим вишком у тежини; метода *Schleicher*-а и *Toussaint*-а и поред врло добрих подударања није довољно тачна, јер се обрачунавање врши на $SbCl_3$, а атомска тежина антимона у то доба није још била довољно тачно одређена.

Ово се одвајање, међутим, може успешно извести, ако се пође од металног антимона и електролизира његов хидролизовани раствор сулфата у присуству петовалентног арсена.

Тачну концентрацију раствора арсена, добијеног растварањем 58 *g* $Na_2HAsO_4 12H_2O$ у 1000 *ml* воде, одредили смо гравиметриским путем по *Levol*-у[5]); у 40 *ml* раствора налазило се 0,4073 *g* арсена.

Што се тиче антимона, ту је, као што је у претходном саопштењу наглашено[6]), узиман или метални антимон (99,95 %) или антимонтриоксид, чија је концентрација одређена елек-

тролитичким путем из хидролизованог раствора сулфата. Анализе, у којима је употребљен метални антимон, обележене су звездицом.

Измерена количина антимонтриоксида (одн. металног антимона) растварана је у 12 *ml* конц. H_2SO_4 и обазривим додавањем воде извршена хидролиза. Овом раствору додато је 40 *ml* поменутог раствора натријум-арсенијата и 3 *ml* азотне киселине ($d = 1,4$), да би се спречила евентуална редукција петовалентног арсена. Електролиза на 80° загрејаног електролита почињала је са 2,0 *V*. Чим напон покаже тенденцу ка повишавању, он је смањиван на 1,8 *V* и одржаван на тој висини све док јачина струје не падне на 0,3 до 0,4 *A*. Сада треба повисити напон на 1,9 до 2,0 *V* и продужити електролизу док јачина струје при овом напону не падне на 0,1 *A*, што се дешава после око 30 минута. Електроде се оперу два пута водом, једанпут алкохолом, суше на 80 — 90° и катода с антимоном измери. У заосталом раствору арсен је одређиван гравиметриски као пироарсенијат. Резултати су дати у таблици 1.

Таблица 1

	антимон			арсен		
	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*
1	0,4195	0,4200	+0,5	0,4073	0,4075	+0,2
2	0,4997	0,5001	+0,4	0,4073	0,4067	−0,6
3	0,4000	0,3979	—2,1	0,4073	0,4067	—0,6
4	0,4591	0,4579	—1,2	0,4073	0,4081	+0,8
5	0,4401	0,4397	—0,4	0,4073	0,4082	+0,9
6	0,4362	0,4368	+0,6	0,4073	0,4075	+0,2
7	0,5353	0.5339	—1,4	0,4073	0,4078	+0,5
8*	0,4980	0,4976	−0,6	0,4073	0,4078	+0,5
9*	0,5487	0,5499	+1,2	0,4073	0,4072	—0,1
	Sb: средња разлика = — 0,3 *mg*			*As*: средња разлика = + 0,1 *mg*		

Као што се види, код методе одвајања антимона од арсена брзом електролизом раствора сулфата избегнуто је заметно претходно дестиловање арсена, а исто тако и непоуздано одређивање антимона из раствора сулфо-соли. Једини е услов да арсен буде присутан у петовалентном стању.

Одвајање антимона од олова

Одређивање антимона у присуству олова важно је напр. код анализе легуре за штампарска слова. Од досада познатих електролитичких метода, једино би метода *A. Lassieur*-а[7]) дошла у обзир. Она, међутим, из два разлога, губи много од свог значаја. Први је тај, што је одређивање скопчано са контролом катодног потенцијала и употребом флоуороводоничне киселине (што у великој мери отежава рад, нарочито због посебних судова) и друго, што метода не може да се примени код одвајања од већих количина олова. Аутор сматра да се у овом другом случају издваја легура *Sb — Pb*.

Ово је могуће јер је потенцијал при коме се издваја олово снижен због напона легирања.

A. Fischer[8]), говорећи о одређивању олова као PbO_2, скреће пажњу, да се нешто олова издваја и на катоди. Ово се може спречити једино додатком велике количине азотне киселине ($d = 1,4$), која може да изнесе и до 1/3 запремине електролита. Један део ове киселине може да се замени купри-нитратом. Бакар се, као племенитији метал, издваја пре олова и деполарише катоду.

Како су бакар и антимон у Волтином низу доста блиски и имају према томе слично електрохемиско понашање, првобитна замисао је била, да ће моћи да се постигне, да се антимон издвоји на катоди, а олово истовремено на аноди.

Хидролизованом раствору антимон-сулфата додан је 0,1 *g* олова у облику нитрата, при чему се одмах градио олово-сулфат. Електролиза је извођена на уобичајени начин, почињући са 2,4 *V*. После ишчезавања хидрлизованог талога могло се из још мутног раствора од сулфата олова да уочи превлачење аноде диоксидом олова. Радећи овако, стално смо налазили вишак од 20 до 30 *mg* у тежини. Покушано је да се антимон издвоји на ниском потенцијалу, почињући електролизу са 2 — 2,1 *V*. Вишак је био нешто мањи, 10 до 15 *mg*.

Чинило нам се, да ће додатак азотне киселине моћи да спречи издвајање олова на катоди заједно с антимоном. Повећавајући систематски количину ове киселине ($d = 1,4$), од 1 до 15 *ml*, могло се пратити смањивање количине олова у талогу антимона. Количине азотне киселине веће од 15 *ml* спречавају потпуно таложење антимона. Под овим условима вишак у тежини није прелазио 10 *mg*.

Покушано је да се талог антимона, који садржи олова, раствори и поново електролизује у нади да ће ова сада релативно мала количина олова да се издвоји само на аноди. При поновној електролизи примећено је да се анода превлачи слојем диоксида олова, али се и овог пута јављао вишак у тежини антимона. Покушано је и са додатком натријум-сулфата, да би се сузбила растворљивост олова сулфата, да се овај не би разлагао док се антимон електролизује, као и са додавањем великог вишка азотне киселине, да би се онемогућило издвајање антимона. Сва настојања да се у овом правцу дође до резултата остала су безуспешна. Одвајање антимона од олова брзом електролизом раствора сулфата није могуће. Заједно с антимоном издваја се и олово, вероватно из оног разлога који је дао *A. Lassieur*.

Одвајање антимона од гвожђа

Покушавајући да из раствора са каквим смо стално до тада радили одредимо антимон у присуству феро-сулфата, утврдили смо да се после краћег времена феро-гвожђе оксидовало на аноди у фери-гвожђе. Од тог тренутка нема више

промене у напону и јачини струје и антимон престаје да се издваја. Изгледа да се *Fe* (III) редукује на катоди у *Fe* (II) и да се овај процес врши са мањим утрошком енергије но што захтева издвајање антимона. Феро-гвожђе се на аноди поново оксидује у фери, а ово на катоди поново редукује итд. Покушано је с алкохолом као анодним деполаризатором, да би се спречила оксидација, али без успеха.

A. Fischer[9]) наводи податке о одвајању бакра од гвожђа и напомиње да средина треба да буде само мало кисела — не више од 1 *ml* слободне киселине (сумпорне или азотне). У случају азотне киселине додатак редукционог средства омогућује таложење бакра, код сумпорне киселине редукционо средство није потребно.

Неколико оријентационих огледа, код којих су ови услови рада примењени на електролитичко одвајање антимона од гвожђа, потврдили су ово. Хидролизованом раствору антимон-сулфата додаван је раствор феро-сулфата (добивен растварањем електролитичког гвожђа у разблаженој сумпорној киселини), затим концентрован раствор натријум-хидроксида до појаве талога, који је растворен додатком 1 *ml* конц. сумпорне киселине. Хидролизован антимон-сулфат остаје, притом, практично нерастворен. Из загрејаног раствора (90°) антимон се електролитички издвајао у почетку при напону од 2,0 *V* (1,2 — 1,4 *A*). Напон је затим смањен на 1,8 *V* пошто покаже тенденцу да расте и одржавао се тако док јачина струје није пала на 0,2 до 0,4 *A*. Електролиза се после тога продужи још 30 минута под напоном од 2,0 *V*. Електролитички таложен антимон необично је лепог изгледа и добро пријања за електроду. Електрода с антимоном испере се двапут водом, једанпут алкохолом, суши на 80 — 90° и мери.

Из раствора који преостаје после извршене електролизе антимона, гвожђе је одређивано гравиметриски као Fe_2O_3. Резултати су дати у таблици 2.

Таблица 2

	антимон			гвожђе		
	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*
1	0,4104	0,4093	—1,1	0,1011	0,1011	0,0
2	0,4270	0,4265	—0,5	0,1971	0,1973	+0,2
3	0,4522	0,4515	—0,7	0,1876	0,1886	+1,0
4	0,4857	0,4868	+1,1	0,1892	0,1887	—0,5
5	0,4201	0,4200	—0,1	0,2177	0,2174	—0,3
6	0,4660	0,4656	—0,4	0,3000	0,2991	—0,9
7*	0,5417	0,5419	+0,2	0,6543	0,6543	0,0
8*	0,4757	0,4752	—0,5	0,7003	0,7010	+0,7

Sb: средња разлика = —0,2 *mg* *Fe*: средња разлика = + 0,8 *mg*

Ова метода за брзо електролитичко одвајање гвожђа од антимона из сулфатних раствора може да има примену код испитивања антимонтриоксида на присуство гвожђа. Отступања износе за антимон просечно — 0,5 %, а за гвожђе + 0,10 %.

Одвајање антимона од цинка

Цинк је далеко мање племенит метал од антимона, па је из тог разлога ово издвајање изведено без икаквих тешкоћа. Раствор цинк - сулфата, добивен растварањем 39 *g* $ZnSO_4.7H_2O$ у 1000 *ml* воде, испитан је на начин који су описали *С. Љ. Јовановић* и *М. С. Јовановић*[10]). 40 *ml* употребљеног раствора садржавали су 0,3560 *g* *Zn*.

Одвајање је вршено на овај начин: хидролизованом раствору антимон - сулфата, добивеном после растварања антимон - триоксида (одн. металног антимона) у конц. сумпорној киселини, додато је 40 *ml* раствора цинк - сулфата и електролит запремине око 200 *ml* загрејан је на 80°. Електролиза је у почетку вршена под напоном од 2,2 *V* (2,4 A). Кад талог ишчезне и напон покаже тенденцу да расте, треба овај снанити на 1,8 *V* и одржавати га на тој висини док јачина струје не падне на 0,1 до 0,2 *A*. Електролиза се затим продужује још 30 минута под напоном од 2,2 *V* (у почетку 1,0 *A*, на крају 0,3 *A*). Електрода се испере као и раније два пута водом, једанпут алкохолом, суши на 80 до 90° и мери.

Из преосталог раствора цинк се издваја електролитички на електроди превученој антимоном на већ раније описани начин. Резултати су дати у таблици 3.

Таблица 3

	антимон			цинк		
	измерено	нађено	разлика	измерено	нађено	разлика
	g	*g*	*mg*	*g*	*g*	*mg*
1	0,4162	0,4182	+2,0	0,3560	0,3550	−1,0
2	0,5214	0,5232	+1,8	0,3560	0,3549	−1,1
3	0,5680	0,5671	−0,9	0,3560	0,3551	−0,9
4	0,5818	0,5818	0,0	0,3560	0,3566	+0,6
5	0,5044	0,5044	0,0	0,3560	0,3560	0,0
6	0,4793	0,4787	−0,6	0,3560	0,3553	−0,7
7+	0,4706	0,4715	+0,9	0,3560	0,3553	−0,7
8+	0,7178	0,7188	+1,5	0,3560	0,3558	−0,2

Sb: средња разлика = + 0,6 *mg* *Zn*: средња разлика = − 0,5 *mg*

Просечно отступање износи за антимон + 0,12 %, а за цинк − 0,15 %. Метода је према томе квантитативна и има ту добру особину, што се таложење цинка може вршити и на електроди превученој антимоном, а не бакром како се то досада радило. Овим је постигнута знатна уштеда у времену.

Извод

1) Дата је метода за брзо електроаналитичко одвајање антимона од арсена из хидролизованог раствора сулфата. Потребно је да арсен буде у петовалентном стању. Из раствора заосталог после електролизе арсен се може гравиметриски одредити као $Mg_2As_2O_7$.

2) Антимон се из раствора сулфата не може електроаналитички да одвоји од олова. На катоди се врши истовремено издвајање оба метала.

3) Из сулфатних раствора антимон се може електроаналитички да одвоји од гвожђа. Потребно је само да раствор не буде сувише кисео, не више од 1 *ml* слободне сумпорне киселине.

4) Брзом електролизом раствора сулфата, антимон се исто тако може да одвоји од цинка. Из преосталог раствора, после додатка натријумхидроксида у великом вишку електролизује се цинк на антимоном превученој електроди.

Хемиски институт
Природно-математичког факултета
Универзитета у Београду

Примљено 7 новембра 1953

ZUSAMMENFASSUNG

Schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von Arsen, Blei, Eisen und Zinc aus schwefelsauren Lösungen

von
M. S. Jovanović

1. Es ist eine Methode für schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von Arsen gegeben. Es ist notwendig, dass Arsen in fünfwertigem Zustand anwesend ist. Aus der elektrolisierten Lösung kann man das Arsen gravimetrisch als $Mg_2As_2O_7$ bestimmen.

2. Aus den schwefelsauren Losüngen kann man das Antimon von Blei nicht quantitativ elektroanalytisch trennen.

3. Es ist festgestellt, dass Antimon schnellelektroanalytisch von Eisen getrennt werden kann. Es ist nur notwendig, dass die Lösung nicht mehr als 1 *ml* freie konz. Schwefelsäure enthält.

4. Bei Anwesenheit von Zink, aus schwefelsauren Lösungen kann man das Antimon elektroanalytisch bestimmen. Aus der elektrolysierten Lösung kann man das Zink, nach Zugabe einer konz. Lösung von *NaOH* in grossem Überschusse, elektrolytisch niederschlagen.

Chemisches Institut
der Naturwissenschaftlichen Fakaltät
der Universität Beograd

Eingegangen den 7. November 1953.

Литература

1) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва, Београд 19, 169 (1954);
2) *A. Classen u. R. Ludwig*, B. 18, 1108 (1885);
3) *A. Classen* u. R. *Ludwig*, B. 19, 823, (1886);
4) *A. Schleicher* u. *L. Toussaint*, *Z.* anorg. Chem. 159, 319-24 (1927);
5) *F. Treadwell*, Lehrb. d. analyt. Chem. II, 168 (1939);
6) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва, Београд, 19, 169 (1954);
7) *A. Lassieur*, C. R. 179, 632 (1924);
8) *A. Fischer*, Elektroanalytische Schnellmethoden 1908, стр. 178
9) *A. Fischer*, ibid. стр. 204
10) *С. Љ. Јовановић* и *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва, Београд, 14, 52 (1949);

Одвајање антимона од других метала брзом електролизом раствора сулфата III

Одвајање антимона од калаја

од
М. С. Јовановића

У аналитичкој пракси врло често долази у обзир одвајање антимона од калаја. Гравиметриске методе скопчане су са знатним експерименталним тешкоћама, нарочито у погледу већ одвојеног антимона (посебна сушница за антимон-трисулфид, жарење у струји угљендиоксида и томе слично). Волуметриске методе су знатно простије, али и оне захтевају времена. Широку примену у пракси нашла је комбинована *Györy*-ева метода за одређивање антимона и *Zschekke*-ова метода за одређивање калаја[1]).

Електролитичким путем први су *A. Classen* и *R Ludwig*[2]) одвајали антимон од калаја и то из раствора сулфо-соли. *A. Fischer*[3]) поступа слично, али с том разликом што додаје калијум-цијанида да би потпомогао редукцију антимона. Међутим, присуство цијанида омета електролитичко таложење калаја, а поред тога, анода од једног јединог одређивања може да изгуби у тежини чак и до 5,7 mg.

Из области електролитичког одвајања антимона од калаја најзначајнија је, свакако, метода *H. J. S. Sand*-а[4]), који је 1908 први пут применио раствор сулфата да би извршио ово одвајање. Али кад нису били у питању чисти метали, већ њихове легуре, појављивале су се тешкоће. Ради растварања морало се у тим случајевима додавати азотне киселине, што је опет имало за последицу прелазак антимона у пентоксид, који остаје током електролизе непромењен и може да буде оклудован у катодном талогу. *Sand* је додуше нашао начина да избегне ове тешкоће, али *A. Classen* и *H. Danneel*[5]) налазе, да *Sand*-ова метода, иако теориски врло интересантна, није могла да нађе ширу примену јер је сувише заметна.

Мада су радови из ове области доста бројни, поменућемо на овом месту само један, који је у своје време могао да претставља решење проблема електроаналитичког одвајања антимона од калаја. Овај рад *Engelburg*-ове[6]) претставља коректуру већ раније објављене методе *E. P. Schoch*-а и *D. J. Brown*-а[7]). *Engelburg* је електролизовала антимон из ки-

селог (*HCl*) раствора у присуству хидразин-хлорхидрата, одржавајући катодни потенцијал на —0,28 до —0,30 *V* према Hg/Hg_2Cl_2, *KCl* (*1N*) електроди. Да би одредила калај електролизовала је раствор ослобођен антимона при константном интензитету од 1,5 *A*. И поред тога што су слагања добра, метода је само привидно тачна[8]). Она је полазила од антимон-трихлорида, а атомска тежина антимона тада још није била довољно тачно одређена, тако да је стварно добијала за 1% више резултате.

Наше систематско испитивање могућности електролитичког одвајања антимона од других метала из раствора сулфата наметнуло нам је и испитивање његовог одвајања од калаја. Покушано је најпре да се ово одвајање изведе из онаквог раствора из каквог је антимон одређивао *С. Љ. Јовановић*, да би се ова метода одређивања антимона могла применити и код овог одвајања. Ради тога метални антимон и метални калај растварани су у 10 *ml* конц. сумпорне киселине, додатком воде извршена је хидролиза, раствор загрејан на 80° и електролиза антимона почела са напоном од 2,4 *V*. После краћег времена хидролизовани талог мења боју и конзинстенцију—постаје жућкаст и почиње да се грудва. Једновремено електрода која се до тада превлачила антимоном доброг квалитета почиње да се превлачи једним црним слојем који се лако отире. Он садржи антимона, али и трагове калаја. Остаје отворено питање да ли ови трагови калаја потичу само од оклузије у сунђерастом талогу, или се с антимоном издвајао истовремено и калај. Особине издвојеног антимона, међутим, показале су да се у овом случају антимон не може добро издвојити на катоди, тј. не може се извршити електролиза хидролизованог антимон-сулфата. *С. Љ. Јовановић*[9]) је већ показао да велики вишак тартарата не омета одређивање антимона по његовој методи. Стога је раствору антимона и калаја у сумпорној киселини, а после претходно извршене хидролизе, додато 10 g калијум-натријум-тартарата, а затим концентрованог раствора натријум-хидроксида до потпуног растварања. Раствор је затим сумпорном киселином (1:1) неутралисан према лакмусу. Електролизу треба почети са напоном од 2,4*V*. Када овај покаже тенденцу да расте, треба га смањити на 2,2*V* и одржавати га тако, док интензитет не престане да опада. Електролизу треба продужити још 30 минута са напоном од 2,4 *V*. Талог металног антимона необично је лепог изгледа и врло добро прианја за електроду.

Из преосталог раствора калај се може одредити на више начина. Најподеснија нам се учинила метода коју описује *A. Schleicher*[10]). Ту методу смо унеколико преиначили:

Раствору ослобођеном од антимона додаје се 3 *ml* сумпорне киселине (1:1), 10 g оксалне киселине и 5 *g* хидразин-сулфата и загреје на 80°*C*; електролиза калаја врши се са константним интензитетом од 3 *A* (1,8—2,1 *V*). Пошто је мерењем утврђено да се сталожила приближно половина изме-

рене количине калаја електроде су биле враћене у раствор, додато је још 10 *g* оксалне киселине, 5 *g* хидразин-сулфата и електролиза под горњим условима продужена још 30 минута. Резултати овог оријентационог огледа били су:

антимон: измерено 0,4448 *g*, нађено 0,4444 *g*

калај: измерено 0,2722 *g*, нађено 0,2720 *g*.

Међутим, радећи на сасвим исти начин није нам доцније пошло за руком да добијемо овако тачне резултате. Узроци су нам непознати. У поновљеним огледима добијали смо стално између 10 и 20 *mg* ниже вредности за антимон. Повећање потенцијала при крају анализе до 2,8 *V* није довело до резултата, а изнад тога напона издвајао се калај.

Познато је да струју преносе најпокретљивији јони, а таложе се они, за чије је издвајање најмањи рад потребан. Један од најпокретљивијих јона је и H^+ јон. Претпоставили смо да ће нам поћи за руком да последње количине антимона сталожимо не прелазећи напон од 2,8*V*, ако пред крај електролизе унесемо у раствор и извесну количину сумпорне киселине. Претпоставка се показала тачном. Зато смо при крају, пре него што би напон повисили, раствору додали још 1 *ml* сумпорне киселине (1:1). Електролиза је затим продужена још 30 минута при напону од 2,7 *V*. Електролитичко таложење калаја из раствора који преостаје изведено је на мало пре описани начин. Тако су добијени бољи резултати, али је ипак између појединих анализа било и таквих које су показивале знатнија отступања у оба правца. Додатак азотне киселине корисно је помогао у овим случајевима.

На основу ових наших испитивања антимон и калај се могу одредити на овај начин:

Измерене количине металног антимона (или антимон-триоксида; анализе за које је употребљаван металан антимон —Kahlbaum, 99,95%—носе поред редног броја ознаку*) и калаја растворе се у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине. Пошто се раствор охлади сахатно стакло којим је била покривена чаша, спере се са 1—2 *ml* ове киселине и дода 3 *ml* азотне киселине (d=1,4). После дужег мућкања дода се 100 *ml* воде, 10 *g* калијум-натријум-тартарата, а затим концентрованог раствора натријум-хидроксида да се талог потпуно раствори. Сада се сумпорном киселином раствор неутралише према лакмусу и загреје на 80°*C*, електролизује се у почетку са напоном на крајевима електрода од 2,4*V*. У почетку интензитет струје је око 1 *A*, али он полако расте зато што се током процеса концентрише сумпорна киселина. Када напон покаже тенденцу да расте треба га смањити на 2,2 *V* и одржавати га тако док интензитет не спадне на 0,1 *A*. Пошто се сахатно стакло којим је била покривена чаша спере са мало воде, дода се 1 *ml* сумпорне киселине (1:1) и електролиза продужи још 30 минута при напону од 2,7 *V*, старајући се да се горња

граница од 2,8 *V* не прекорачи. Електроде се исперу два пута водом, једном алкохолом, суше на 80—90°*C* и катода мери. Под овим условима сталожени антимон је одличног квалитета.

Из раствора из којег је антимон одвојен, таложи се калај на електроди превученој антимоном. Како се калај легира с платином, електроде се обично претходно превлаче бакром. То што електроде могу да буду превучене не само бакром, него и антимоном, претставља велику уштеду у времену. Раствору ослобођеном од антимона дода се 2 *ml* сумпорне киселине (1:1), 10 *g* оксалне киселине и 5 *g* хидразина, загреје на 80°*C* и калај електролизује са константним интензитетом од 3 *A*. После 30 минута дода се иста количина оксалне киселине и хидразина и електролиза продужи даљих 30 минута. Електроде се испирају, суше и мере као и раније. Резултати су дати у Таблици 1.

Таблица 1

	антимон (*Sb*)			калај (*Sn*)		
	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*	измерено *g*	нађено *g*	разлика *mg*
1	0,5310	0,5300	−1,0	0,2976	0,2970	−0,6
2	0,5125	0,5124	−0,1	0,5554	0,5550	−0,4
3	0,5281	0,5298	+1,7	0,5160	0,5149	−1,1
4	0,5017	0,5038	+2,1	0,4472	0,4485	+1,3
5	0,5682	0,5686	+0,4	0,5197	0,5210	+1,3
6*	0,5027	0,5026	−0,1	0,6285	0,6270	−1,5
7*	0,5292	0,5310	+1,8	0,2253	0,2253	0,0
8*	0,4960	0,4942	−1,8	0,6555	0,6550	−0,5
9*	0,5135	0,5118	−1,7	0,5451	0,5451	0,0
10*	0,5083	0,5074	−0,9	0,5371	0,5370	−0,1
11*	0,6039	0,6023	−1,6	0,4720	0,4713	−0,7

Sb: средња разлика = +0,1 *mg* *Sn*: средња разлика = −0,2 *mg*

У циљу проверавања методе за случај одвајања мањих количина антимона од већих количина калаја извршене су под истим условима анализе, чији се резултати налазе у таблици 2.

Таблица 2

измерено	нађено	разлика	измерено	нађено	разлика
1* 0,2204	0,2214	+1,0	0,5678	0,5680	+0,2
2* 0,2072	0,2096	+2,4	0,6513	0,6520	+0,7
3* 0,2032	0,2030	−0,2	0,6512	0,6500	−1,2
4* 0,2524	0,2520	−0,4	0,4981	0,4971	−1,0
5* 0,2144	0,2144	0,0	0,5001	0,5000	−0,1

Sb: средња разлика = +0,6 *mg* *Sn*: средња разлика = −0,3 *mg*

Као пример из свакодневне аналитичке праксе извршена је анализа легуре за штампарска слова (олово, антимон, калај). Измерена количина (око 1 *g*) растварана је у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине све докле год је талог оловосулфата показивао присуство црних честица нераствореног метала. Пошто се раствор охладио, сахатно стакло којим је била покривена чаша, спере се са 1 до 2 *ml* ове киселине и дода затим 3 *ml* азотне киселине (*d* = 1,4). После дужег мућкања дода се 100 *ml* воде и 10 *g* калијум-натријум-тартарата,

а затим концентрованог раствора натријум-хидроксида, да се хидролизовани антимон-сулфат потпуно раствори. При овоме се и добар део олово-сулфата раствара. Закисели се сумпорном киселином (1:1) и остави дуже време да стоји. Ово је потребно да би се олово као сулфат поново квантитативно издвојило; у противном издвајало би се оно при електролизи заједно с антимоном, као што је већ наглашено у једном нашем ранијем саопштењу[11]). После дужег стајања бистар раствор се одвоји од талога, пазећи при том да што мања количина сулфата олова пређе на хартију за цеђење. Овај се талог испира у чаши топлим, слабо киселим (H_2SO_4) раствором калијум-натријум-тартарата. Електролит у коме се сад налази само антимон и калај малим додатком натријумхидроксида поново се неутралише према лакмусу, загреје на 80°C и антимон и калај електроаналитички одреде онако како је мало час описано.

Електроаналитичким путем добијени резултати проверени су и волуметриски. Рађено је по упутствима *H. Beckurts*-а[1]). У таблици 3 дати су упоредни резултати електролитичког и волуметриског испитивања ове легуре.

Таблица 3

	електролитички			волуметриски	
	% *Sb*	% *Sn*		% *Sb*	% *Sn*
1	11,78	5,01	I	11,70	4,89
2	11,71	4,71	II	11,60	4,85
3	11,79	4,72	III	11,65	4,85
4	11,79	4,78	IV	11,57	4,72
5	12,01	4,98	V	11,66	4,78

Као што се види, слагања су доста добра, нарочито када се узме у обзир констатација *С. Љ. Јовановића*[12]), да електроаналитичка метода даје у поређењу са броматометриском за око 0,2% више резултате

Метода која је овде описана за одвајање антимона од калаја далеко је простија од било које досада познате електролитичке методе за ово одвајање. Ипак, мора се признати, да ни она није довољно тачна — резултати варирају у оба правца. У току су даља испитивања.

Извод

Дата је једна нова метода за одвајање антимона од калаја брзом електролизом слабо-киселих H_2SO_4 раствора тартарата.

Оба метала или њихова легура растварају се у концентрованој сумпорној киселини. Антимон се електролизује из раствора који је неутралисан и који садржи довољну количину калијум-натријум-тартарата при напону од 2,4 *V*. Када напон покаже тенденцу да расте, смањи се на 2,2 *V* и одржава тако, док интензитет не престане да опада. Затим се

закисели, напон повиси на 2,7 *V* и електролизује још 30 минута. Треба се старати да напон не пређе 2,8 *V*.

Из раствора који преостаје калај се са константним интензитетом (од 3 *A*) електролизује на електроди превученој антимоном, после додатка оксалне киселине и хидразина.

Присуство бакра и олова омета одређивање.

Упоређена са броматометриском методом ова метода даје за антимон за око 0,2% више резултате.

Хемиски институт Природноматематичког факултета Универзитета у Београду и
Хемиско-технички завод Технолошког факултета Техничке велике школе у Београду

Примљено 7 новембра 1958 г

ZUSAMMENFASSUNG

Schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von Zinn aus schwefelsauren Lösungen

von

M. S. Jovanović

Es ist eine neue Methode für schnelle elektroanalytische Trennung des Antimons von Zinn aus schwefelsauren Lösungen angegeben.

Die beiden Metalle oder ihre Legierungen löst man in konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Neutralisieren und geringem Zusatz von Seignette'schem Salz wird das Antimon bei Klemmenspannung von 2,4 *V* elektrolysiert. Sobald sich die Tendenz zur Erhöhung der Spannung zeigt wird dieselbe auf 2,2 *V* erniedrigt und die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis die Stromstärke auf 0,1 *A* fällt. Jetzt soll man ansäuren und die Spannung auf 2,7 erhöhen. Die obere Grenze von 2,8 *V* soll nicht überschritten werden.

Aus den übrigbleibenden Elektrolyten wird das Zinn nach Zusatz von Oxalsäure und Hydrazin mit einer konstanten Stromstärke von 3 *A* an die mit Antimon überzogene Elektrode elektrolysiert.

Die Anwesenheit von Kupfer und Blei stört die Elektrolyse.

Im Vergleich mit der bromatometrischen Methode ergiebt diese neue Methode für Antimon um cca 0,2 höhere Resultate.

Versuche werden fortgesetzt.

Chemiches Institut der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Beograd und
Technologische Fakultät der Technischen Hochschule, Beograd
Chemisch-technisches Insitut

Eingegangen am 7. November 1958.

Литература

1) *H. Beckurts*: Die Methoden der Massanalyse 1930, стр. 677
2) *A. Classen* u. *R. Ludwig*, B. 19, 823 (1886).
3) *A. Fischer*, Z. anorg allg. Chem. 42, 863 (1907).
4) *H. J. S. Sand*, J. Chem. Soc. (London), 93, 1583 (1908).
5) *A. Clasen* u. *H. Danneel*, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1927, стр. 258.
6) *A. Engelenburg*, Z. analyt. Chem. 62, 257–80 (1923).
7) *E. P. Schoch* u. *D. J. Brown*, C. II, 1073 (1916).
8) *С. Љ. Јовановић*, Дисертација, Београд 1937, стр. 23
9) *С. Љ. Јовановић*, ibid. стр. 46; Z. analyt. Chem. 114, 420 (1938).
10) *A. Schleicher*, Elektroanalytische Schnellmethoden 1947, стр. 97.
11) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва, Београд 19, 292–3 (1954)
12 *С. Љ. Јовановић*, Дисертација, Београд 1937, стр. 52; Z. analyt. Chem. 114, 424 (1938),

Племенити метали у пепелима неких угљева тимочког базена

од

Атанасија Поповића

За одређивање племенитих метала у пепелима угља може се применити или цијанизација или купелација нерастворено дела у соној киселини. Цијанизација је бржа и једноставнија, захтева мање хемикалија (соне киселине и олова). Незгодна је страна што се на тај начин могу одредити само злато и сребро, док би се за одређивање платине морала применити купелација. Због тога смо ми приступили засада одређивању само злата и сребра и задовољили се квалитативном реакцијом на платину.

Цијанизација је вршена у нарочито конструисаном апарату који се састојао из 6 боца од по 2 литра које су се обртале око хоризонталне осе. На тај начин било је обезбеђено мућкање за цело време цијанизације. Овим начином рада могло би се приметити да није омогућено убацивање ваздуха. За цијанизацију је употребљен 0,8%-ни раствор *KCN*, а мућкање је трајало 8 часова. Повећавањем времена мућкања нису били постигнути неки различити резултати. Потребан цинк претходно је контролисан (купелацијом) на садржај племенитих метала. За издвајање племенитих метала цинк је додаван у количини од 1,5 *g* на сваку боцу, затим се вршило цеђење и купелација.

Да бисмо одредили тачност методе ми смо употребили пепео од дрвета, коме смо додали злата у праху, добијеног редукцијом хлорида оксалном киселином. Сребро је исто тако додавано у виду праха, добијеног стругањем турпијом. Извршено је 10 анализа са по 4 *kg* пепела, додајући свакој партији 5 *mg* злата и 50 *mg* сребра.

У свих 10 проба додато је укупно 50 *mg* злата и 500 *mg* сребра, а анализом је нађано свега 43,72 *mg* злата или 87,4% и 454 *mg* сребра или 97,1%. Добијени су ови резултати (у *mg* за 4 *kg* пепела):

Au:	4,6	4,3	3,9	4,2	4,4	4,1	4,5	4,8	4,6	4,3
Ag:	43,3	46,7	42,8	45,2	44,7	47,6	45,8	47,2	46,4	45,9

Ако максималне и минималне резултате изразимо у процентима онда код злата масимално имамо 96%, а минимално

78% искоришћења, код сребра максимално 95,2, а минимално 86,6 (изостављајући анализу бр. 3 са нешто већим отступањем).

Ми смо у овом правцу испитали пепеле костолачког лигнита, мрког угља Алексинац, мрког угља Боговина и каменог угља рудника „Српски Балкан". Према томе радило се са угљевима различите старости — геолошких формација: миоцен (костолачки лигнит), олигоцен (мрки угаљ Боговине), старији терцијар (мрки угаљ Алексинац) и јура („Српски Балкан"). Број извршених анализа појединих угљева био је различит јер нисмо могли увек да добијемо довољне количине пепела или одговарајућих врста угља. У доњој таблици дати су резултати за злато у *mg*/t, а за сребро у *g*/t.

Врсте угља	Злато			Сребро			Број анализа	Платина
	мин.	сред.	макс.	мин.	сред.	макс.		
Костолац	117	272	328	2,56	3,49	4,2	25	—
Алексинац	387	468	573	3,66	4,86	5,92	18	+
Боговина	295	376	448	4,4	5,88	6,07	15	—
„Српски Балкан"	215	291	366	3,85	4,15	4,67	12	—

Сви су резултати обрачунати на суву супстанцу; влагу смо одређивали узимајући просечну вредност од три анализе за сваку партију. Средња вредност значи средњу вредност свих извршених анализа.

Као што се из предњих резултата види, вредности се крећу у широким границама. Садржај племенитих метала не зависи од старости угља. Тако например, у пепелу алексиначког угља има више племенитих метала него у пепелу угља „Српски Балкан" који је старије формације. С друге стране, по садржају племенитих метала костолачки лигнит приближује се каменом угљу „Српски Балкан".

Интересантна је веза између садржаја сумпора у пепелу и садржаја племенитих метала. Према подацима (*П. Јовановић*-**Анализе наших угљева**) количине слободног и везаног сумпора у поменутим угљевима крећу се овако:

Сумпора %	Костолац	Алексинац	Боговина	„Српски Балкан"
слободног	0,9	7—8	2,1—2,3	2
везаног	0,55	2,5	1,3—1,4	0,4

Племенитих метала има, дакле, више у пепелима оних угљева који садрже више сумпора, нарочито везаног. Да бисмо потврдили ову констатацију ми смо испитивали шљаку која остаје на решеткама („Костолац" и „Боговина") и утврдили да су шљаке богатије у племенитим металима од пепела. Тако смо код шљаке костолачког лигнита нашли (5 анализа) следеће количине злата: 483, 562, 515, 470 и 620 *mg*/t, а сребра 7—8 g/t. У шљаки угља Боговине има злата 792, 806, 848, 649 и 868 *mg*/t, а сребра 12 – 15 g/t.

Економски факултет, Београд
Технолошки завод

Примљено 3 новембра 1958

SUMMARY

Noble Metals in the Ashe ot Some Coals of the Timok Basin

by
Atanasije Popović

Coals of various geological formations were taken for experiments. In all the types of coals under our investigation we found gold and silver present, while the presence of platinum was detected only in the ash of the coal from Aleksinac.

According to the obtained results we were able to draw the following conslusion:

1) Amounts of noble metals are independent of the age of coals, that is of the geological formation.

2) Coals which contain more of sulfur especially in the combined form, contain more ot the noble metals also.

Faculty of Economy of University
of Beograd,
Technological Institute.

Received, November 3th, 1953.

Утицај количине олова и температуре на резултат анализе злата купелацијом

од

Атанасија Поповића

Квантитативно одређивање злата и данас се врши старом, класичном методом (купелацијом) која није претрпела никакве измене већ деценијама. Међутим, утицај појединих фактора као: количина олова, температура и одгревање још увек су питања не толико спорна у својој концепцији, колико у одређивању тачних граница тих утицаја. Радећи дуже времена на анализама злата, имали смо прилике, вршећи и поредећи уобичајени ток анализе са испитивањима при којима смо мењали услове рада, да из врло великог броја анализа извучемо извесне закључке.

Утицај количине олова

Познато је да при купелацији губици у племенитим металима могу настати ако се олово налази у већим или у мањим количинама него што је прописано. Према томе, количина олова мора бити тачно одређена. Губици су већи у присуству већих количина олова него ако је присутна мања количина. Ти губици настају упијањем племенитих метала у купелу, ако се ради с мањом количином олова, или пак испаравањем племенитих метала, ако се ради са већом количином олова. Сувише висока температура повећава те губитке. Што се тиче прописаних количина олова за купелацију, ту се разни аутори прилично слажу. Према *Тредвелу* те би количине биле:

Au ‰	1000	900	800	700	600	500	400
Pb g	0,25	2,50	4,00	5,5	6,00	6,40	8,50

Резултати, које износимо у овом нашем раду, јесу средње вредности од 30 анализа, а свођене су на 250 *g* легуре како се то обично ради, иако су анализе вршене са 0,500 *g* материјала. Испитивали смо легуре разних финоћа, онакве какве су у предузеће долазиле на рад и испитивање. Извршено је нешто преко хиљаду анализа.

Са легуром финоће 582,4 ‰ (количина олова 6,1 *g*) мењајући количине олова (остали услови рада непромењени) добили смо ове резултате:

голичина олова у *g*	6,5	7	7,5	8	9
финоћа у ‰	582,42	582,39	582,35	582,35	582,25

Дакле са повећањем количине олова за 50% добијена је разлика од −0,15‰, а то је код анализа дозвољена разлика.

Код легура већих финоћа са повећањем количине олова и за 100% нису се приметиле осетне разлике.

Pb	*Au*	*Pb*	*Au*	*Pb*	*Au*	*Pb*	*Au*	*Pb*	*Au*
8	495,4	6	551,8	5	642,6	4,5	775,51	3,5	839,6
9	495,6	7	551,72	6	642,6	5	775,51	4	839,6
10	495,55	8	551,73	7	642,5	6	775,35	5	839,42
11	495,3	9	551,67	8	642,4	6,5	775,32	5,5	839,42
12	465,1	10	551,62	9	642,3	7	775,22	6	839,4

Из таблице у којој су приказане легуре разне финоће види се да се резултати много не мењају са повећањем количина олова изнад оних граница које су у литератури наведене. Према горњим резултатима исто тако можемо закључити да су, процентуално изражено, промене мање код легура веће финоће. Специјалан случај претстављају анализе чистог злата или легура високе финоће: 999,6 — 999,9. Наиме, код чистог злата када се узима 0,250 *g* олова на 0,250 *g* злата увек смо добијали резултате веће од 1000‰ Мењајући количине олова код ових легура добили смо ове резултате:

количине олова	0,250 *g*	1 *g*	2 *g*	3 *g*
финоћа у ‰	1000,6	1000,45	999,9	999,8

Код ових анализа (чистог злата) са количинама олова које су биле шест пута веће од прописаних, ми добијамо резултате који су ближи стварним него кад се употребе нормалне, прописане количине. Горњи резултати који се односе, дакле, на анализе легура великих финоћа или чистог злата, подударају се са резултатима које је објавио *Heinrich Rössler* у свом раду: **„Untersuchung über die auf den Münzen gebräuchliche Goldprobe“ (Frankfurt am Main 1913).** Иначе, када су у питању легуре веће финоће једини је начин да се раде упоредне анализе са стандардним угледом или, пак, спектроскопски.

Може се поставити питање, која је крајња граница тј. које количине олова утичу осетније на резултате? За све легуре финоће испод 600‰ злата може се са сигурношћу рећи, да повећање од 30% количине олова не утиче на резултате; за легуре од 600 до 800‰ ни утиче на вишак од 50% количине олова, а за веће финоће може се дати и свих 75% олова више, па ће се резултати и даље налазити у дозвољеним границама отступања.

Код раније поменуте легуре финоће 582,4‰ са додатком 18 *g* олова (тј. три пута више него што је потребно) добили смо резултат од 581,3‰, тј. за 1,1‰ мање.

Ма да се у литератури подвлачи да мање количине олова изазивају мање губитке у племенитом металу, што је тачно, ипак се овде ради о резултатима анализе, а не о губицима. Наиме, количина олова зависи од количине непле-

менитих метала. Према томе, мање количине олова утичу на непотпуно издвајање неплеменитих метала, па се уствари добијају већи резултати, иако се претпоставило да је било губитака у племенитим металима. Например:

Количине олова	6	5	3
финоћа у ‰	582,4	582,6	583,1

Као што се види, смањењем количине олова за 50% резултат се повећао за 0,7‰, иако се претпоставило да се оваквим радом стварају губици у племенитим металима. То долази отуда што са мањим количинама олова нема потпуног издвајања неплеменитих метала приликом купелације, ни приликом растварања у азотној киселини. Да стварно количине олова делују на отстрањивање неплеменитих метала, а у мањим количинама, ако се додају, и на сам резултат анализе, утврдили смо легуром коју смо сами направили, а која је садржавала само племените метале тј. злато и сребро. Испитујући овакву једну легуру добили смо следеће резултате:

Количина олова	6	5	3
Финоћа у ‰	551.5	551.5	551.3

Као што се види, у анализи није било таквих разлика које би се могле сматрати као велико отступање. Ми смо с овом легуром вршили купелацију и са једним грамом олова, па смо опет добили сличне резултате.

Утицај температуре

Температура купеловања (почетна и крајња) свакако је један од врло важних фактора који утиче на тачност анализе. Како температура није иста у свим деловима пећи, ми смо ради контролисања температуре пирометар увек стављали у пећ у исту дубину у којој су се налазиле и купеле, а које смо увек стављали (код свих анализа) на исто место у пећи. Приликом испитивања утврдили смо, да је повећана почетна температура знатно утицала на резултат анализе, док је утицај повећања завршне температуре био мањи. Утицај почетне температуре био је већи код оних легура, код којих је била потребна већа количина олова.

У доњем случају узете су различите почетне температуре, а иста завршна температура купелације (од 950 до 1000°C):

Почетна температура	750°C	900°C	1000°C
Финоћа у ‰	582,4	581,6	580,5
Мање у ‰	норм. рад	— 0,8	— 1,9

Количина олова у свим горњим испитивањима била је иста (6.1 *g*). Код исте легуре, радећи на истој почетној температури, а мењајући само завршну, добили смо следеће резултате:

Завршна температура	1000°C	1100°C
Финоћа у ‰	581,95	581,70
Разлика	— 0,45	— 0,70

Као што се види, разлике су далеко мање него у првом случају. У истој легури повећавајући количину олова од 6.1 *g* на 9 *g* и повећавајући почетну температуру, добили смо следеће резултате:

Почетна температура	750° *C*	900° *C*	1000° *C*
Олова	9 *g*	9 *g*	9 *g*
Финоћа у ‰	582,25	581,05	580,10
Разлика у ‰	— 0,15	— 1,20	— 2,15

Из ових резултата видимо да повећане количине олова долазе до изражаја тек са повишењем почетне температуре.

Ми смо, прилазећи испитивању утицаја температуре на резултате анализа, и претпостављали да ће утицај почетне температуре бити већи него утицај завршне температуре купелације. Наиме, овде се ради о великим количинама олова (у почетку), када је и реакциона топлота оксидације олова већа. Услед тога смо и обратили већу пажњу на почетну температуру купелације и тиме са постигнутим резултатима потврдили нашу претпоставку.

Код анализе злата купелацијом интересантан је за проучавање и утицај одгрејавања на резултате анализа, што ћемо изнети у посебном раду.

Ввод

Према резултатима које смо горе навели можемо закључити:

1) да количине олова потребне за купелацију могу да се крећу у прилично широким границама: од 30 до 100 %, што зависи од финоће саме легуре, а у односу на количине олова које се налазе наведене у литератури, претпостављајући да су остали услови рада нормални;

2) да је темпетатура купелације (нарочито почетна) од великог утицаја на тачност резултата. У овом случају долазе до изражаја и употребљене веће количине олова.

Економски факултет Универзитета
у Београду
Технолошки завод

Примљено 16 децембра 1953

SUMMARY

On the Influence of the Quantity of Lead and of the Temperature on the Results Obtained in the Gold Determination by Cupellation

by

Atanasije Popović

The quantity of lead used for the cupellation can be changed in wide proportions (30 — 100 per cent of the usually employed quantity) in dependence of the gold fineness of the alloy. For the alloys of high fineness the quantity of lead can be increased without risk of obtaining incorrect results.

For the correctness of results it is very important to begin the cupellation at a low temperature (750°C) and at the end the temperature can be rised only up to 1000°C.

Faculty of Economy of the University of Beograd
Technological Institute.

Received, December 16th, 1953.

Услови под којима се гвожђе не кородира у природи

од
Александра Хоровица

За корозију гвожђа на обичној температури у неутралним или скоро неутралним срединама потребни су кисеоник и влага, и то истовремено, јер кисеоник сам или вода без растворeног кисеоника не кородирају гвожђе у приметном обиму. У природним водама се гвожђе кородира брзином која је пропорционална концентрацији растворeног кисеоника. Вода у додиру с гвожђем само дотле врши корозију док није потрошен сав растворени кисеоник, односно гвожђе се не кородира у отсутности кисеоника. Ови услови се битно мењају кад је присутан кисеоник (6, 11, 13, 14, 15, 16, 20).

Нарочито јако и брзо се кородира гвожђе при истовременом дејству растворeног кисеоника и угљендиоксида у води с врло ниском карбонатном тврдоћом, а са знатним количинама слободног растворeног угљендиоксида. За могућност корозије гвожђа у води је, међутим, много значајније дејство кисеоника него ли угљендиоксида, јер већина вода садржи толико растворених бикарбоната да претстављају сразмерно добро пуфероване растворе.

Према томе, гвожђе у води не би требало да се кородира када је потпуно отсутан кисеоник, односно слободан угљендиоксид када нема истовремено довољних количина растворених бикарбоната.

У природи има таквих средина. То су оне водене средине у којима се микробиолошким путем анаеробно разграђују биљни остаци, тј. целулоза, а то је у барама и у језерима, на дну великих и на успорима малих река и у мочварном земљишту. Биљни остаци на крају вегетационе периоде падају на дно водене масе и тамо неизбежно подлежу микробиолошком разграђивању, које даје друге крајње производе под дејством аеробних, а друге под дејством анаеробних микроорганизама.

Аеробни микроорганизми дају углавном угљендиоксид и воду, дакле разграђују целулозу биљних остатака до крајњих производа оксидације. Али аеробни микроорганизми у наведеним срединама слабо долазе до изражаја јер у њима нормално нема кисеоника. Њихова улога је у томе да при-

премају терен за анаеробне микроорганизме, стварањем потребних услова за њихово деловање. Присуство аеробних микроорганизама у таквој средини јемчи потпуну отсутност кисеоника и остварује динамично стање. Трошећи сав кисеоник који неким случајем продре у ту средину они омогућавају несметано, континуално деловање анаеробних микроорганизама.

Од анаеробних микроорганизама који разграђују целулозу по своме значају на првом месту стоје целулолитичке бактерије. Оне се налазе у органима за варење виших животиња, у тлу и у муљу на дну водених маса. Производи њиховог деловања на целулозу нису прости шећери, већ ниже масне киселине, углавном сирћетна, и угљендиоксид; ређе и у много мањој количини бутерна и млечна киселина. Може бити и трагова алкохола и других киселина, а и водоника.

Дуго времена се мислило да целулолитичке бактерије стварају метан, али је последњих година могло недвосмислено да се утврди да метан, а каткад и друге угљоводонике, стварају други микроорганизми који прате целулолитичке бактерије, односно живе с њима у симбиози. Штавише, стварање метана се данас сматра као несумњив доказ да је култура целулолитичких бактерија нечиста. Анаеробно микробиолошко разграђивање биљних остатака у крајњој линији, под повољним условима, доводи до стварања тресета, мрких и камених угљева.

До недавна се сматрало да се метан ствара из масне киселине, али је последњих година добијен несумњив доказ да настаје редукцијом угљендиоксида, при чему је масна киселина (сирћетна, пропионска, бутерна, млечна) донор водоника, оксидишући се у угљендиоксид, који се затим такође редукује итд. по схеми (1,3):

$$CH_3COOH + CO_2 = 2CO_2 + CH_4$$

Доказ је изведен помоћу радиоактивног изотопа угљеника, C^{14}, који је примењен у облику $C^{14}O_2$, и сав је нађен у створеном метану после изведене редукције. Овај механизам потврдили су независно разни истраживачи.

Према томе на дну наведених водених маса и у мочварном земљишту нема кисеоника, а већином ни угљендиоксида, осим неких изузетака као што се види из таблице 1, јер, с једне стране, стварање метана је уопште условљено потпуном отсутношћу кисеоника; с друге стране, настали и евентуално продрли или присутни угљендиоксид се редукује у метан.

Да бисмо то проверили посматрајмо анализе земних, односно рудничких гасова, који су настали микробиолошким разграђивањем целулозе. Они нам дају најбољу слику састава такозваног барског гаса. Одмах треба напоменути једну чињеницу, а она се наводи и у литератури, да је узимање

проба тога гаса за анализу веома компликовано и доста нетачно. Услед тога кисеоник који може да се нађе у проби са великом вероватноћом потиче из околне атмосфере и није првобитно био у саставу испитаног гаса.

Таблица 1

Састав земног гаса у разним деловима света (12)

Налазиште	метан	етан	други угљоводоници	угљендиоксид	кисеоник	водоник	азот
Америка:							
Арканзас	96,0	0,0		0,8	—	—	3,2
Калифорнија	77,5	16,0		6,5	—	—	—
„	59,2	13,9		26,2	—	—	0,7
Илиноис	37,5	59.6		0,0	—	—	1,7
„	95,6	0,0		0,5	—	—	3,9
Индијана	86,8	6,2		0,8	—	—	6,2
„	75,4	23,4		0,0	—	—	1,2
Канзас	96,4	1,3		0,9	—	—	1,4
„	10,5	1,64		—	—	—	87,7
Њујорк	59,8	37,6		0,4	—	—	2,2
Охајо	83,5	12,8		0,0	—	—	3,7
Оклахома	95,2	0,0		1,3	—	—	3,5
Пенсилванија	90,0	9,0		0,2	—	—	0,8
„	32,3	67,0		—	—	—	0,7
Тексас	50,6	10,9		0,1	—	—	38,4
Зап. Вирђинија	66,6	32,7		0,0	—	—	0,7
Кадофелд	95,0	—		2,34	—	—	2,56
Хенријета Петр.	47,2	12,5	0,3	0,2	0,4	0,8	38,6
Декстер (Канзас)	14,85	0,41		—	—	—	82,7
Фредонија (Тексас)	82,5	—		—	—	—	16,4
Еурека (Канзас)	51,4	—		—	—	—	46,4
Русија:							
Ставропол	37,5	12,25	1,2	0,7	0,8	27,5	20,3
Берекеј	65,84	19,92		18,82	—	—	—
Сурахан	54,8	1,3		3,0	7,0	13,58	20,42
Румунија:							
Сармас	99,25	—		—	—	—	0,75
„	99,0	—		—	0,4	0,4	0,2
Бустенари	85,0	—	4,22	2,7	0,9	2,78	4,4
Морени	63,9	—	1,43	18,96	1,62	5,9	8,19
Пољска:							
Тустановиц	86,5	—	8,7	—	1,0	—	3,8
Аустрија:							
Велс	96,2	—		0,16	0,65	—	2,32
Италија:							
Андјано	85,2	—	2,0	—	—	—	—
Француска:							
Фо	80,6	11,1		2,8	—	—	5,1

Као што се види из таблице 1 у Америци је само у једном земном гасу утврђен кисеоник, и то свега 0,4 %. Највећа вредност утврђена је у једном земном гасу у Русији (7,0%); преко 1% кисеоника нађено је у Румунији (1,62%) и у Пољској (1%). У свим осталим земним гасовима или уопште није нађен кисеоник или је утврђена вредност испод 1 %.

Што се тиче угљендиоксида, и њега има у земним гасовима само у незнатним количинама или га уопше нема. Изузетак чине један амерички гас (са 26,2%), један руски (са 18,82%) и један румунски (са 18,96%). Међутим, као што је напред било поменуто, његова присутност је безначајна, пошто се може са великом вероватноћом претпоставити да у овим срединама има довољних количина растворених бикарбоната са којима угљендиоксид ствара релативно добар пуферни раствор и стога тај угљендиоксид неће изазвати корозију гвожђа. Високих садржаја угљендиоксида има, уосталом, само у 3 земна гаса од 32 испитана и не треба искључити могућност његовог стварања другим биохемиским процесима условљеним специфичним саставом микрофлоре дотичних средина.

Најзад, ако погледамо, бар у Европи, природу археоолошких локалитета на којима су нађени предмети од гвожђа, видећемо да су то *искључиво или баровита земљишта, или тресетишта, или бивше баре или језера, или дно река.*

Да наведемо неколико примера.

1. 1952 г. је у Данској код *Илеруда* у једној долини, за коју су већ раније геолози утврдили да је у њој некад било језеро, на дубини од неколико метара нађено оружје од стотину ратника из VIII или IX столећа. Мачеви, штитови, шлемови и други предмети од гвожђа су тако добро очувани да на њима још може да се распозна фина орнаментика (2).

2. Код *Вуковара* између Дунава и Вуке, откривено је 1953 г. преко 50 илирских и словенских гробова из VIII и IX столећа. У њима су нађени потпуно очувани гвоздени врхови стрела на којима се такође одржала фина орнаментика. О природи средине хтео бих да кажем само толико да народ то место зове „*Лева бара*", ма да данас нема никаквих трагова неких баруштина (5).

3. Код села *Ражане*, у срезу Црногорском код Титовог ужица, нађени су разни добро очувани предмети од гвожђа из преисториског доба на месту које народ зове „*Слане баре*". И ту данас нема никаквих трагова неких баруштина (4).

4. Код села *Брестовика*, у срезу Грочанском, нађено је на месту „*Ладне воде*" једно гвоздено копље (18).

5. На висоравни *Гласина*, у Босни, која је сва покривена дебелим слојем мочварног земљишта (8), нађено је у гробовима 87 копаља, 6 мачева, 13 ножева, 1 секира и ђемови од гвожђа из Халштатско-латенског периода (9).

6. Код места *Доња долина* на Сави нађени су у мочварном терену у великом броју гробова ножеви, копља, оксви, штитови, гривне, фибуле и други предмети од гвожђа (10).

7. На месту *Градац*, код села Злокућана близу Лесковца, на самом ушћу Јашуњске реке у Јужну Мораву, 5 ножева, ексер и фибула од гвожђа у добром стању (17).

8. На *дну Мораве*, на путу Свилајнац — Крагујевац, нађено је при фундирању левог речног стуба моста једно гвоздено копље (19).

9. Из *Купе* код Сиска је 1911 г., при багеровању, са муљем извучен са дна реке већи број разних, добро очуваних гвоздених предмета. Они се налазе у Археолошком музеју у Загребу (7), а потичу вероватно из доба пре доласка Словена на Балкан.

10. Из *Саве* код Купинова извађен је такође, пре 40 година, већи број добро очуваних гвоздених предмета — копаља и мачева (7).

На основу свега изложеног хтели бисмо да изразимо претпоставку да се гвожђе не кородира у срединама у којима се одиграва микробиолошко разграђивање биљних остатака, тј. целулозе, анаеробним бактеријама. С једне стране, овај процес се, већ сам по себи, врши само у потпуној отсутности кисеоника; с друге стране, настали или присутни угљендиоксид одмах се редукује у метан.

Могла би да нам се стави примедба да су нађени археолошки објекти можда од оплемењених легура гвожђа, али су они нађени у различитим културним подручјима и слојевима, на местима која су просторно толико удаљена једно од другог, да ова претпоставка није вероватна.

Извод

Предложено је објашњење зашто се на неким археолошким локалитетима наилази на потпуно неоштећене предмете од гвожђа.

По електрохемиској и по хемиској теорији корозије у воденим срединама у којима нема кисеоника, а угљендиоксида има само у траговима или га уопште нема, гвожђе се не кородира.

У природи има таквих средина. То су дна језера, бара и водених токова где се одиграва анаеробно микробиолошко разграђивање биљних остатака, тј. целулозе. У тим срединама нема кисеоника, а развијени угљендиоксид се ензиматичким путем редукује у метан.

Досад позната налазишта археолошких објеката од гвожђа су *искључиво* такве средине, тј. тресетишта, бивше баре и језера и дно реке.

Наведено је неколико примера.

Српска академија наука,
Хемиски институт,
Београд.

Примљено 16-XI 1953

SUMMARY

Are there Conditions in Nature under what Iron does not corrode

by

Aleksandar Horovic

An explanation is proposed for the fact that on certain archeological sites entirely uncorroded iron objects have been found.

The electrochemical and the chemical theories on corrosion show that in aqueous media which contain neither oxygen nor carbon dioxide iron does not corrode.

Such media exist, of course, in nature. These are the grounds of lakes, marshes and rivers where the anaerobic microbiological decomposition of plant residues, i. e. of cellulose, occurs. In these media there is no oxygen and the carbon dioxide, liberated in the course of the microbiological processes, is readily reduced to methan by the action of microbial enzyms.

So far, iron objects have been found *exclusively* on such archeological sites, viz. in peat bogs, former marshes and lakes, and on the ground of rivers.

Several examples are quoted.

Serbian Academy of Science,
Institute of Chemistry,
Beograd.

Received, November 16, 1953.

Литература

1) *Barker, H. A., S. Ruben* and *M. D. Kamen,* Proc. Natl Acad. Sci. U. S., **26**, 426 (1940).

2) *Bibby, T. C.,* Illustrated London News **1953**, Jan. 10; стр. 58.

3) *Buswell, A. M., L. Fina, H. Mueller* and *A. Yahiro,* J. Am. Chem. Soc., **73**, 1809-11 (1951).

4) По усменом саопштењу *Д-р Драге Гарашанина,* хон. научног сарадника Археолошког института Српске академије наука.

5) По усменом саопштењу *М. Горенца,* директора Археолошког музеја у Загребу.

6) *Price L. E.,* J. Soc. Chem. Ind., **56**, 769 (1937).

7) По усменом саопштењу *Олге Шафарик,* кустоса Музеја НО-а у Београду.

8) *Truhelka,* A., Wiss. Mitt. aus Bosnien u. der Herzegovina **1**, 62 (1893)

9) *Truhelka,* A., ibid., **1**, 71 (1893).

10) *Truhelka,* A., ibid., **9**, 87 (1893).

11) *Uhlig, H. H.* „The Corrosion Handbook", New York. J. Wiley & Sons, Inc., 1948. стр. 125.

12) *Ullmann, F.,* Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl. **4**, 483 (1929).

13) *Wagner, C.,* Z. physik. Chem., **21B**, 25 (1933).

14) *Wagner, C.,* Z. physik. Chem., **32B**, 447 (1936).

15) *Wagner, C.,* Z. physik. Chem., **40B**, 455 (1938).

16) *Wagner, C.,* and *K. Grünewald,* Trans. Faraday Soc., **34**, 851 (1938).

17) *Vasić, M.,* Глас СКА LXXXVI (1933).

18) *Vasić, M.,* Годишњак СКА **25**, 274 (1911).

19) *Vasić, M.,* ibid., **25**, 197 (1912).

20) *Whitney, W. R.,* J. Am. Chem. Soc., **25**, 394 (1903).

Механичко-физичке особине југословенског памука

од

Мира Арсенијевића и Ђорђа Н. Спајића

Пре, а тако исто и после II Светског рата била су подељена мишљења о могућностима гајења памука код нас и о његовом квалитету. Да би се ово питање могло правилно решити потребна су многобројна испитивања, која би се вршила на памуку домаће производње из године у годину. То је потребно зато што се услови гајења и климатски услови стално мењају.

На прво питање треба да одговоре агрономи. У ту сврху се врше пробна гајења у неким крајевима Србије, Војводине, Црне Горе и Херцеговине. Изгледа да се на ово питање још не може дефинитивно одговорити, пошто то зависи од више фактора, а они се могу имати тек после вишегодишњих пробних гајења. Ту није главно питање да ли памук може успети једне године у одабраним крајевима, већ да ли се може нормално стално гајити као и остале културе. Према мишљењу проф. *Влајинца* (1) нормално гајење памука могућно је само јужно од Скопља. Садашњи радови на гајењу памука, који се изводе северно од Скопља, даће потврду или ће оповргнути горње мишљење.

Ми смо себи ставили у задатак да одговоримо на друго питање тј. да испитамо механичко-физичке особине памука домаће производње. У то сврху смо затражили и добили 30 угледа памука гајених на разним местима у поменутим покрајинама. Сви добијени угледи потичу из бербе 1951 године.

На квалитет памука утичу: чистоћа, боја, јачина, издужење, еластичност, дебљина и дужина влакана.

Чистоћа памука зависи од количине страних тела, која се у њему налазе. Уколико у памуку има више страних тела (делова лишћа, делова чаура, семена, прашине, песка итд.) утолико је процес прераде скупљи и дужи, јер долази до кидања влакана и смањења квалитета. Нечистоће се могу избећи пажљивим брањем памука.

Боја, јачина, издужење, еластичност, дебљина и дужина зависе од врсте памука, климе, земљишта и других услова. На њих се не може утицати начином брања или неким другим поступцима.

Таблица 1

Количина памука и семена у обраном памуку

Ред. број	Порекло памука	укупна тежина у *g*	тежина влакна у *g*	тежина семена у *g*	% влакна	% семена
1	Титоград	28,6446	9,9000	18,7446	34,56	65,44
2	Крашић	25,6928	8,8132	16,8796	34,31	65,69
3	Котор	27,5836	9,3800	18,2036	34,01	65,99
4	Даниловград	27,3126	8,7326	18,5800	31,97	68,03
5	Струмица	27,3498	8,9266	18,4232	32,64	67,36
6	Ђевђелија	28,2178	9,4436	18,7742	33,47	66,53
7	Кочане	32,3436	10,5468	21,7968	32,61	67,31
8	Радовиште	25,7810	8,6132	17,1678	33,41	66,59
9	Титов Велес	25,3584	8,5300	16,8284	33,64	66,36
10	Кавадарци	24,6204	8.2576	16,3628	33,54	66,46
11	Нови Сад 1	29,3686	9,6486	19,7200	32,85	67,15
12	Нови Сад 2	29,6602	9,9462	19,7140	33,53	66,47
13	Нови Сад 3	31,1148	10,1600	20,9548	32,65	67,35
14	Нови Сад 4	30,6150	10,2990	20,3160	33.64	66,36
15	Нови Сад 5	30.8609	10,6409	20,2200	34,48	65,52
16	Нови Сад 6	31,7300	11,2400	20,4900	35,42	64,58
17	Нови Сад 7	31.0088	10,2640	20,7448	33,10	66,90
18	Бела Црква	27,4232	8,3432	19,0800	30,42	69,58
19	Сента	22.4394	7,1334	15,3060	31,79	68,21
20	Зајечар-Скопски-1298-2	31,2548	11,0800	20,1748	35,45	64,55
21	Зајечар-Скопски 23	30,9600	10,5788	20,3812	34,17	65,83
22	Зајечар-Бугарски 415	29,9042	9,9442	19,9600	33,25	66,75
23	Зајечар-Местен Голош	31,1675	10,1660	21,0015	32,62	67,38
24	Зајечар-Струмички	29,9962	10,1630	19,8332	33,88	66,12
25	Зајечар-Стандард 182	28,9352	10,1652	18,7700	35,13	64,87
26	Зајечар-Браћевци	27,3358	8,1780	19,1628	29,89	70,11
27	Зајечар-Молков 1	30,5228	10,3348	20,1880	33,86	66,14
28	Зајечар-Молков 2	33,5580	10,5200	23,0380	31,35	68,65

Осим ових имали смо и два егренирана узорка и то из Чапљине и Бара

При утврђивању боје нису потребни никакви апарати, јер се већ слободним оком види да све врсте памука домаће производње имају лепу, белу боју. До промене њихове боје може доћи брањем после слане. У том случају би памук био пегав.

Јачина памука зависи од врсте, зрелости и услова, под којим је успевао. Поред тога на јачину утиче и влага. Јачина расте са порастом релативне влаге ваздуха (2), у коме је памук чуван до испитивања и то до 80 % релативне влаге, а после опада. Издужење такође расте са порастом влаге ваздуха до 92 %, кад се постиже максимум.

Испитивање јачине и издужења влакана вршили смо на температури од 20° и на 70 % релативне влаге ваздуха на *Deforden*-апарату.

Дебљина влакана утврђивана је микроскопом помоћу микроскале на окулару (2).

За утврђивање дужине влакана постоји више метода. Највише се употребљавају:

Johansen - Zweigle - ова (*3*); *Lawrence - Balls*-ова (*3*); *Kuhn*-ова (*2,3*); *Zellweger - Uster*-ова (*5*) и Фибрографска метода (4).

Ми смо испитивање вршили по *Johansen-Zweigle*-овој методи јер се једино по њој добијају тачни резултати, због тега што при одређивању средње дужине влакана учествују сва влакна, како најкраћа тако и најдужа, те је средња дужина влакна најприближнија правом стању. Средње дужине влакана добијене по другим методама су веће, пошто се најкраћа влакна предходно уклоне.

Ако се за мерење средње дужине влакана примени *Lawrence-Balls*-ова метода, онда се добија средња дужина влакана већа за око 2,8 *mm* него по *Johansen-Zweigle*-овој методи, јер су краћа влакна искључена пре мерења.

Kuhn-ова метода је најпростија и најбржа за постизање приближних резултата, али је нетачна и даје средњу дужину влакана за око 3 *mm* већу, него по *Johansen-Zweigle*-овој методи. И код примене ове методе не улазе у средњу дужину влакна краћа од 8 *mm*.

Таблица 2

Резултати испитивања јачине домаћих памука

Ред. број	Порекло памука	средња јачина на кидање у g	доња средња јачина у g	дужина кидања у km.	неравномерност у %	издужење у %	сред. јачина при 65% релат. влаге ваздуха	дуж. кидања при 65% рел. влаге ваздуха	Nm
1	Бар	5,43	4,01	25,86	26,15	5,39	5,37	25,60	4762
2	Титоград	5,28	3,80	25,14	28,03	4,18	5,23	24,89	4762
3	Котор	5,58	4,47	27,90	19,89	5,43	5,47	27,34	5000
4	Чапљина	5,98	4,33	26,71	26,98	5,77	5,87	26,45	4504
5	Крашић	5,88	3,86	27,31	28,25	5,83	5,33	27,04	5076
6	Даниловград	6,13	4,55	26,54	25,77	5,74	6,01	26,01	4329
7	Кочане	3,71	2,50	17,34	32,61	4,31	3,68	17,17	4673
8	Радовиште	4,81	3,88	22,90	29,73	5,18	4,76	22,67	4762
9	Кавадарци	5,29	3,97	26,85	24,95	5,63	5,19	26,31	5076
10	Титов Велес	5,14	4,00	25,96	22,17	5,63	5,04	25,44	5050
11	Струмица	6,05	4,83	29,36	20,16	6,56	5,93	28,78	4854
12	Ђевђелија	6,18	4,67	29,99	24,43	6,49	6,06	29,39	4854
13	Нови Сад 1	5,71	4,30	26,43	24,69	5,98	5,65	26,17	4629
14	Нови Сад 2	5,50	3,99	26,69	27,45	5,85	5,39	26,13	4854
15	Нови Сад 3	5,48	4,23	23.34	22,81	5,51	5,42	22,88	4259
16	Нови Сад 4	6,30	4,71	27,99	25,23	6,12	6,24	27,71	4444
17	Нови Сад 5	5,61	3,92	23,39	30,12	5,41	5,50	22,98	4347
18	Нови Сад 6	6,07	4,54	26,76	25,20	5,99	6,07	26,76	4409
19	Нови Сад 7	5,63	4,18	25,25	25,75	5,96	5,58	25,00	4484
20	Сента	4,80	3,69	22,64	23,12	5,00	4,71	22,19	4717
21	Бела Црква	4,58	3,65	19,59	19,42	4,87	4,53	19,59	4545
22	Зајечар Струмич.	6,47	4,99	29,30	22,87	6,00	6,47	29,30	4529
23	„ - Скопски 23	6,48	4,88	25,92	24,69	6,61	6,35	25,41	4000
24	„ - Бугарски 415	5,78	4,29	29,19	25,77	5,50	5,67	28,61	5050
25	„ - Скопски 1298	6,14	4,58	31,48	26,22	5,71	6,05	30,85	5128
26	„ - Молков 1	6,18	4,92	30,45	20,39	6,21	6,06	29,84	4926
27	„ - Молков 2	5,71	4,21	25.95	26,26	5,37	5,66	25,69	4545
28	„ - Стандард 182	5,91	4,46	28,11	24,53	5,77	5,80	22,65	3921
29	„ - Местеп Голош	6,13	4,84	24,81	21,04	6,44	5,04	24,27	4048
30	„ - Браћевци	6,90	5,47	31,79	20,72	5,99	6,76	31,15	4608
	Просек	5,67	4,27	26,20	25,50	5,31	5,56	25,81	

Таблица 3

Средња дужина и дебљина влакана

Редни број	Порекло памука	средња дужина у mm.	трговачка дужина у mm.	% влакана испод 10 mm	% влакана изнад средње дужине	дебљина влакана у микронима
1	Бар	15,2	23,68	26,2	48,6	20,00
2	Титоград	17,4	25,21	16,8	52,1	19,62
3	Котор	17,8	25,24	14,1	53,1	19,82
4	Чапљина	16,2	24,43	20,6	58,7	20,74
5	Крашић	17,1	25,90	17,8	46,7	20,56
6	Даниловград	17,0	23,44	14,3	48,9	19,96
7	Кочани	18,3	29,38	21,5	53,6	18,76
8	Радовиште	15,70	26,71	18,5	57,4	19,28
9	Кавадарци	15,4	22,58	22,2	53,4	20,20
10	Титов Велес	16,6	24,20	20,6	61,5	18,42
11	Струмица	14,5	21,20	22,0	41,9	20,36
12	Ђевђелија	18,5	25,70	14,4	60,4	18,46
13	Нови Сад 1	18,5	25,84	14,1	60,3	20,76
14	Нови Сад 2	17 7	25,53	16,7	55,1	19,06
15	Нови Сад 3	18,4	25,89	14,8	60,5	20,50
16	Нови Сад 4	17,7	25,64	17,0	54,4	20,12
17	Нови Сад 5	17,3	24,40	15,8	53,0	19,70
18	Нови Сад 6	15,9	22,48	16,6	55,2	20,32
19	Нови Сад 7	18,2	25,68	18,9	56,5	20,10
20	Сента	18,4	25,95	16,9	60,1	19,00
21	Бела Црква	18,0	25,41	15,6	56,0	20,28
22	Зајечар Струмички	16,5	22,26	13,2	63,0	20,74
23	„ Скопски 23	16,8	23,32	15,4	64,5	20,66
24	„ Бугарски 415	15,7	21,90	17,0	57,3	18,66
25	„ Скопски 1298-2	17,5	24,59	13,3	50,8	20,26
26	„ Молков 1	18,6	24,94	10,2	61,7	20,56
27	„ Молков 2	16,7	23,61	17,3	64,7	18,94
28	„ Стандард 182	15,5	21,30	20,2	52,0	20,30
29	„ Местен Голош	16,3	23,66	14,2	61,4	20,76
30	„ Браћевци	18,3	25,10	13,0	58,3	20,64
	Просек:	17,4	24,72	16,8	56,5	19,65

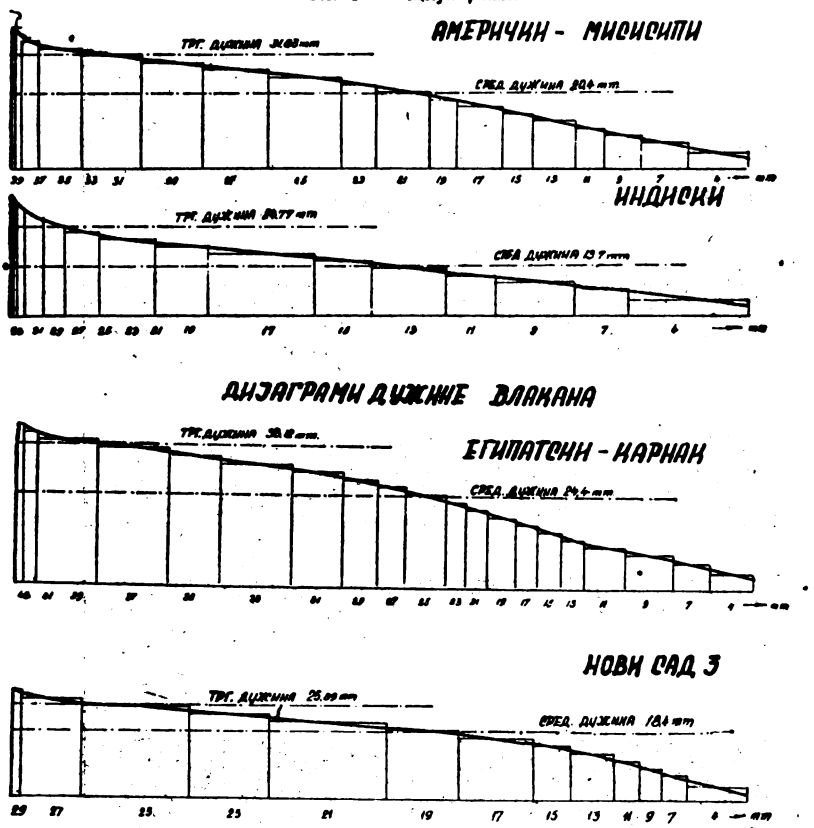
Zellweger - Uster - ова метода даје веће средње дужине, јер се дебљина припремљеног прамена мери на даљини 4 *mm* од основне линије, где се налази крај од свих влакана, тако да мерењем нису обухваћена најкраћа влакна. Ова метода је нешто бржа од *Johansen - Zweigle* - ове и доста се примењује.

Фиброграф не мери влакна краћа од 8 *mm.* јер се кратка искључе пре мерења и не улазе у криву коју апарат извлачи, те је средња дужина влакана већа за 2-3 *mm*, него по методи *Johansen-Zweigle* - овој. Метода је врло брза и погодна за приближно одређивање средње дужине влакана памука.

Поред ових средњих дужина влакана добијених по већ поменутим методама постоји и трговачка дужина. Трговачка дужина се добија кад се нађе средња дужина 10% по тежини најдужих влакана.

Узорци које смо имали на расположењу су били углавном сиров, неегрениран памук изузев памука из Чапљине и Бара, па смо били приморани да их претходно егренирамо. Егренирање смо извршили ручним путем. При егренирању смо истовремено утврђивали колико има влакана, а колико семена у обраном памуку. У ту сврху смо од сваког угледа узимали по 200 зрна обраног памука, егренирали и мерили и добили смо резултате дате у таблици 1.

Сл. 1 — Дијаграми



Из ове таблице се види да наш памук даје просечно 33,63 % влакана и 66,37 % семена тј. једну трећину влакана и две трећине семена.

Начин егренирања је важан, јер при машинском егренирању долази до кидања влакана и већег отпатка, него при ручном егренирању, што има утицаја на средњу дужину влакана.

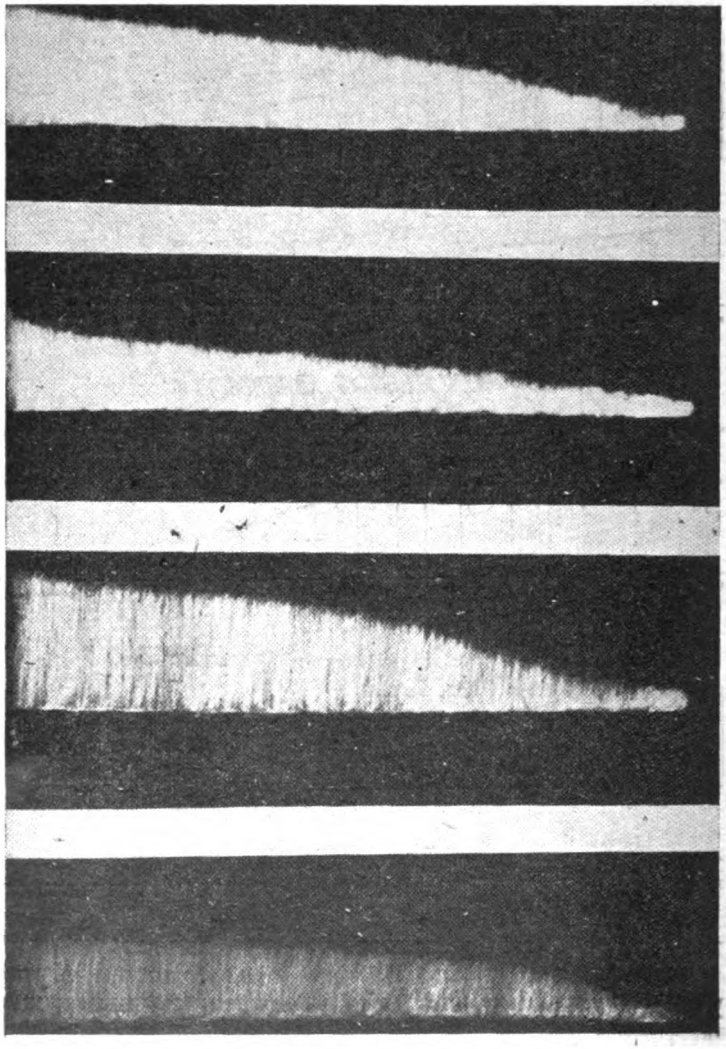
Таблица 2 даје резултате испитивања јачине, издужења, равномерности јачине и дужине кидања.

Средња дужина, трговачка дужина и средња дебљина влакана виде се из таблице 3.

За сваки од горе испитаних врста домаћег памука израдили смо цртане дијаграме, а ради упоређења израдили смо и дијаграме по једног америчког, индиског и египатског памука.

На слици 1 дајемо израђене дијаграме за сва три поменута страна памука, а од домаћих за памук Нови Сад 3.

На доњој слици дајемо фотографије дијаграма израђених извлачењем и ређањем по дужини за исте памуке.



1.

2.

3.

4.

На основу горе изнетих резултата испитивања извршених на 30 угледа памука из разних крајева наше земље рода 1951 године можемо извести следећи

Закључак

1) Количина влакана у обраном памуку домаће производње износи просечно 33 % а семена 67 %.

2) Сви испитани узорци имају лепу, белу боју, а ако се не узме у обзир дужина, онда се могу по боји уврстити у *Strikt Middling*.

3) Просечна средња дебљина испитаних угледа износи 19,65 микрона односно округло 20 микрона, док је просечна дебљина *Sea Island* 10-14, египатског 15-18, северо-америчког и бразилијанског 18-20, а индиског и кинеског преко 20 микрона. Сав памук дебљине до 20 микрона убраја се у фини, од 20 23 у обичан, а преко 23 микрона у груби. Према дебљини би наш памук био на граници између финог и обичног.

4) Средња јачина на кидање износи 5,67 *g* (3,7-6,9 *g*), а издужење 5,36 % (4,18-6 61 %). Иста врста памука од кога наш потиче, али гајен у Америци има јачину на истезање 7-8 *g* а издужење 6-7 %.

5) Стварна средња дужина памука износи просечно 17,37 *mm* (од 15-18,5 *mm*) а трговачка 24,7 *mm* (21,20-25,90). Проценат влакана испод 8 *mm* износи просечно 16,8, а дужих влакана изнад средње дужине просечно 56,5. Наш памук по дужини одговара кратковласом *Uppland*-у. Може се употребити за израду грубих предива максимално до *Nm* 20. За веће нумерације мора се мешати са страним дуговласим памуцима.

Технолошки факултет,
Београд
Завод за механичку технологију

Примљено 2-XI-1953 год.

SUMMARY

Mechanical Properties of Jugoslav Cotton

by

Miro L. Arsenijević and Djordje N. Spajić

The following characteristics have been determined:

1) the ratio of fiber and seed content of unginned cotton (table 1).

2) breaking strength (average and lower average in g), breaking length (km); deviation from average strength (per cent); elongation (per cent); breaking strength and breaking length at 65 per cent moisture (table 2).

3) length (average and commercial in mm); percentage of fiber, the length of which is less than 10 mm; percentage of fiber, the length of which is greater than the average length; thichness of fiber (in μ) (table 3).

The fiber content in uuginned jugoslav cotton amounts to 33 per cent, the average thickness of fiber 19,65 μ, the breaking strength 5,67 g, the elongation 5,36 per cent, the average length 17,37 mm, the commercial length 24,7 mm. Thera is 16,8 per cent of fiber the length of which is less than 8 mm and 56,5 per cent of fiber the length of which is grea er than the average length.

Faculty of Technology,
Beograd,
Institute for Mechanical Technology.

Received, November 2nd, 1953.

Литература

1) Д-р *Милан Влајинац:* Историја производње памука у нашим крајевима, Београд 1927.

2) Dr. *P. Heermann* und Dr. *A. Herzeg*: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen, Berlin 1931.

3) Prof. Dr. *Ing. O. Jehannsen*: Handbuch der Baumvollspinnerei, Zellwollspinnerei, Cottoninspinnerei, Rohweberei und Fabrikanlagen, I und II Band. Leipzig.

4) ASTM Standards on Textile Materials.

5) Проспект фирме *Zellweger A. G. Apparate- und Maschinenfabriken Uster*, Uster-Schweiz.

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 5

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за целу 1954 годину, за књигу 19 (10 свезака) за ФНРЈ је

1000 Динара

За иностранство **1200** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 4 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **100** динара, а за иностранство **120** девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г. изузев неколико свезака. Цена је **100** динара за сваку свеску односно **120** девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД"

Српско хемиско друштво, Београд, издаје стручни хемиски часопис

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД"

који ове године улази у своју пету годину излажења.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД" доноси:

- чланке у којима се стручно третирају сви проблеми наставе хемије на свим школама у земљи;
- чланке у којима се третирају проблеми из технике извођења огледа у настави;
- чланке из историје хемије;
- реферате из појединих области хемије;
- чланке у којима се третирају проблеми домаће хемиске индустрије;
- новости из науке и технике; приказе дела која се објављују у хемиској литератури, библиографију итд

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД" намењен је свима хемичарима и техничарима, библиотекама свих школа — виших и средњих, библиотекама и читаоницама установа и предузећа хемиске струке у ФНРЈ.

Годишња претплата на „ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД" (за једну књигу шест свезака) износи **600** динара. Цена једној свесци је динара **100**. За чланове Српског хемиског друштва, студенте и ђаке свих школа у земљи цена **240** односно **40** динара. Могу се добити и комплетна годишта за: 1951 (цена 240 дин.), 1952 (цена 480 дин.) и 1953 (цена 480 дин.). Могу се добити и поједине свеске по цени од 40 односно 80 динара по 1 комаду.

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

За сва обавештења обратити се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка велика школа, Булевар Револуције 73. Телефон 44-133.

Књига 19 1954 Свеска 6

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19. 1954 Свеска 6

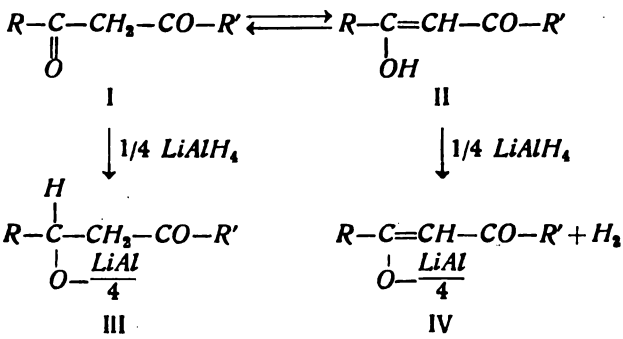
Редукција 1,3-кетоестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида

од

В. М. Мићовића и М. Љ. Михаиловића

Литијум-алуминијум-хидрид може с успехом да замени метил-магнезијум-јодид при одређивању активног водоника, јер реагује с једињењима која садрже активни водоник, при чему се ослобађа један мол водоника и троши једна четвртина мола хидрида на сваки активни водоников атом.

При одређивању активног водоника код β-дикарбонилних таутомерних једињења помоћу литијум-алуминијум-хидрида добивају се резултати који указују на померање равнотеже ка енолном облику, али у знатно мањем степену него помоћу *Grignard*-овог реагенса који с тим једињењима реагује као да су потпуно енолизована[1–5]. Ово се објашњава чињеницом што литијум-алуминијум-хидрид брзо реагује са оба таутомера, редукујући кето-облик (I) у комплекс (III) и градећи со (IV) са енолним изомером (II), те на тај начин спречава постепено претварање једног облика у други:

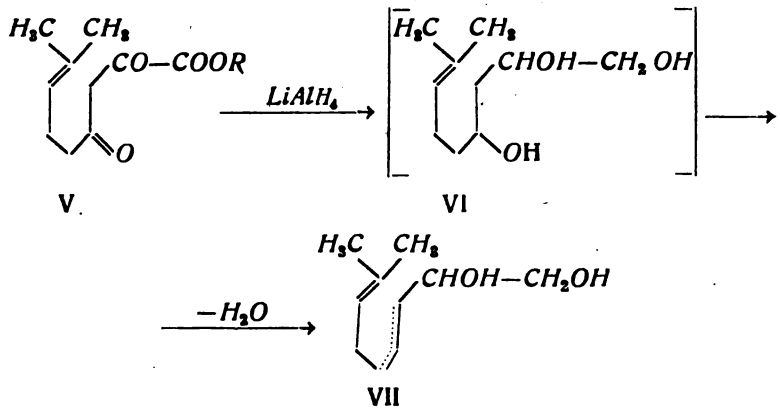


Према употребљеном растварачу, код ацетсирћетног естра добивају се, за садржај енолног облика у равнотежном стању, вредности које се крећу од 57—74%, а код бензоилсирћетног естра вредност од 95,5%. При ранијим одређивањима по другим методама (хемиским и физичко-хемиским) енолизација ацетсирћетног естра износила је 7,4% (без растварача), а бензоилсирћетног естра 29—31% (без растварача).

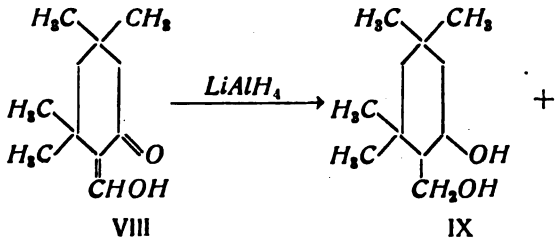
У присуству неполарних растварача (диетил-етра, хексана и др.) и помоћу ових метода добивене су веће вредности за количину енолног облика у равнотежном стању (30—55%).

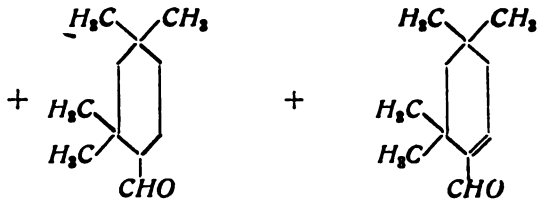
Нас је интересовало шта бива са енолним обликом код таутомерних 1,3-кетоестара после редукције помоћу литијум-алуминијум-хидрида, тј. да ли и он реагује или се после хидролизе може изоловати једињење с непромењеном карбонилном функцијом. Досада су у неколико случајева редуковани β-карбонилни естри[6—9], при чему су добивени 1,3-гликоли у релативно слабим приносима (17—40%), али није поменуто да ли су и у којој количини добивени и други редукциони производи. Исто тако ни приноси у 1,3-пропандиолима при редукцији малонских естара увек не задовољавају[10,11]. Садржај активног водоника код диетилестра малонске киселине, измерен помоћу литијум-алуминијум-хидрида, износи 55—57%[1,5], за разлику од осталих метода помоћу којих се енолни облик код малонских естара уопште не може одредити.

С друге стране, редукцијом естра 8-метил-7-нонен-2,4-дион-карбонске киселине (V) добива се у добром приносу 8-метил-*x*, 7-нонадиен-1,2-диол (VII), при чему се, према ауторима, врши спонтано издвајање воде из неизолованог интермедијарног триоксиједињења (VI)[8]. Положај постале двогубе везе није утврђен:



Из 1,1,5,5-тетраметил-4-оксиметилен-3-циклохексанона (VIII) постаје, поред 5,5-диметил-3-окси-циклолавандулола (IX), смеса засићеног (Xa) и незасићеног алдехида (Xb)[12]:





Xa Xb

Као што се види, таутомерна β-дикарбонилна једињења не реагују увек нормално с литијум-алуминијум-хидридом, већ дају, у извесним случајевима, производе који садрже мање кисеоника од полазних супстанци.

С обзиром на овакво понашање литијум-алуминијум-хидрида ми смо испитивали дејство овог редукционог средства на неколико алифатичних и цикличних кето-енолних β-карбонилних естара и нашли смо да се поред очекиваних 1,3-диола добивају незасићени алкохоли.

1) Редукцијом ацетсирћетног естра (XI) помоћу вишка хидрида у кључалом етру добивена је смеса метил-винил-карбинола (XII), кротил-алкохола (XIII) и 1,3-бутандиола (XIV) у приносима од 26%, 13% и 36%:

$$\underset{\text{XI}}{CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{XII}}{CH_3-CHOH-CH=CH_2} +$$

$$+ \underset{\text{XIII}}{CH_3-CH=CH-CH_2OH} + \underset{\text{XIV}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH}$$

Добивени алкохоли идентификовани су на основу следећих реакција:

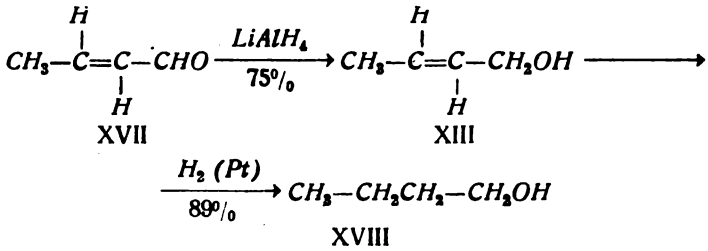
а) Метил винил-карбинол (XII), који даје реакцију на двогубу везу (с бромом), окарактерисан је у облику *p*-нитробензоата, и редукован је помоћу црне платине у добро познати 2-бутанол (XVI). Осим тога синтетизован је редукцијом помоћу литијум-алуминијум-хидрида, с приносом од 85%, из метил-винил-кетона (XV), који је добивен *Mannich*-овом реакцијом из ацетона, диетиламин-хидрохлорида и формалдехида:

$$\underset{\text{XV}}{CH_3-CO-CH=CH_2} \xrightarrow[85\%]{LiAlH_4} \underset{\text{XII}}{CH_3-CHOH-CH=CH_2} \longrightarrow$$

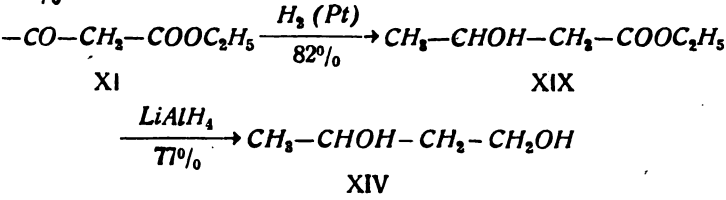
$$\xrightarrow[95\%]{H_2\,(Pt)} \underset{\text{XVI}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_3}$$

б) Кротил-алкохол (XIII) претворен је у 3,5-динитробензоат с тачком топљења која одговара *trans*-изомеру. Редукцијом *trans*-кротоналдехида (XVII) помоћу литијум-алуминијум-хидрида добивен је *trans*-кротил-алкохол (75%) (XIII), исте тачке кључања и чији се динитробензоат топи на истој тем-

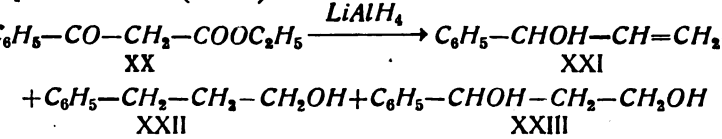
ператури као и алкохол добивен редукцијом ацетсирћетног естра. Хидрогенизацијом помоћу платине кротил-алкохол (XIII) даје бутанол (XVIII):



в) 1,3-Бутандиол (XIV), окарактерисан у облику 3,5-динитробензоата, синтетизован је из ацетсирћетног естра и на други начин; каталитичком хидрогенизацијом кетоестра (XI) добивен је етилестар β-оксибутерне киселине (XIX) који је хидридном редукцијом претворен у диол (XIV), с приносом од 77%:

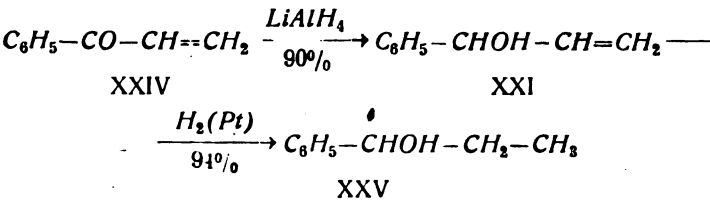


2) Етилестар бензоилсирћетне киселине (XX) редукован помоћу литијум-алуминијум-хидрида у вишку дао је при фракционој дестилацији реакционе смесе 35% α-фенил-алил-алкохола (XXI), 22% хидроцимталкохола (XXII) и 21% 1-фенил-1,3-пропандиола (XXIII):



Доказ о структури појединих редукционих производа добивен је на основу синтеза и деградационих реакција.

а) α-Фенил-алил-алкохол (XXI) хидрогенизацијом помоћу платине претворен је квантитативно у 1-фенил-1-пропанол (XXV). *Mannich*-овом реакцијом добивени фенил-винил-кетон (XXIV) редукован је литијум-алуминијум-хидридом у карбинол (XXI) с приносом од 90%:



б) Хидроцимталкохол (3-фенилпропанол) (XXII), који вероватно постаје преко интермедијарног цимт-алкохола накнадном хидрогенизацијом двогубе везе[14], добивен је и на други начин, редукцијом цимталдехида (XXVI) помоћу литијум-алуминијум-хидрида, у приносу од 88%:

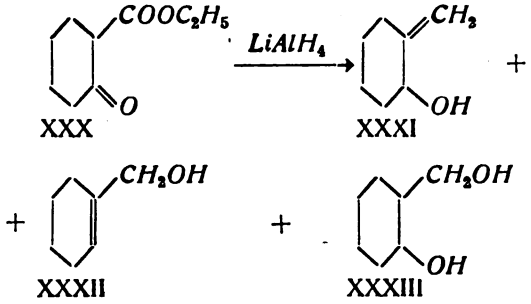
$$\underset{\text{XXVI}}{C_6H_5-CH=CH-CHO} \xrightarrow[88\%]{LiAlH_4} \underset{\text{XXII}}{C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2OH}$$

в) 1-Фенил-1,3-пропандиол (XXIII) синтетизован је и хидридном редукцијом етилестра β-окси-β-фенилпропионске киселине (XXVII). Оксидацијом гликола (XXIII) помоћу израчунате количине калијум-перманганата на хладноћи добивена је β-фенил-β-окси-пропионска киселина (XXVIII) која, одузимањем воде помоћу сумпорне киселине, прелази квантитативно у циметну киселину (XXIX):

$$\underset{\text{XXVII}}{C_6H_5-CHOH-CH_2-COOC_2H_5} \xrightarrow[80\%]{LiAlH_4} \underset{\text{XXIII}}{C_6H_5-CHOH-CH_2-CH_2OH} \longrightarrow$$

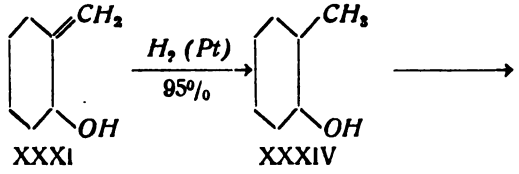
$$\xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{XXVIII}}{C_6H_5-CHOH-CH_2-COOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{XXIX}}{C_6H_5-CH=CH-COOH}$$

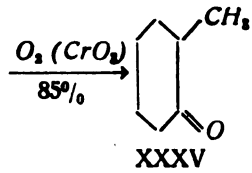
3) Редукцијом етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине (XXX) помоћу вишка литијум-алуминијум-хидрида добивају се три производа и то 2-метилен-циклохексанол (55%) (XXXI), 1-циклохексен-метанол (19%) (XXXII) и 2-оксиметил-циклохексанол (15%) (XXXIII):



Структура ових алкохола одређена је на следећи начин:

а) 2-Метилен-циклохексанол (XXXI) каталитичком хидрогенизацијом помоћу црне платине даје смесу *cis*- и *trans*-2-метил-циклохексанола (XXXIV) из које се оксидацијом добива 2-метилциклохексанон (XXXV):



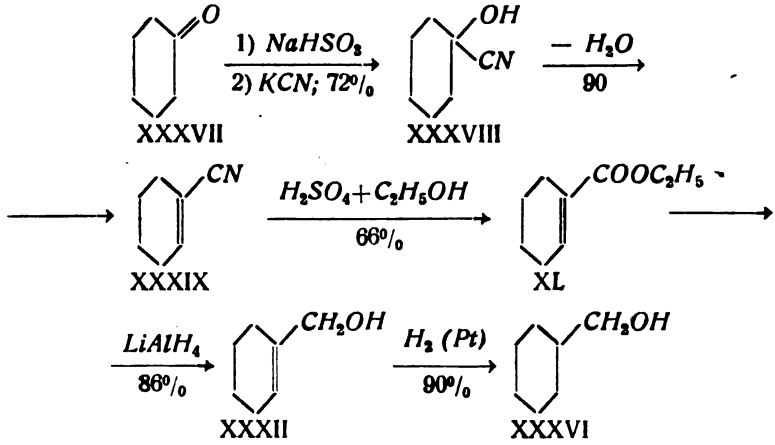


Смеса стереоизомерних алкохола (XXXIV), густине $d_4^{30} = 0{,}9253$, садржи око 80% *cis*-облика и 20% *trans*-изомера, израчунато на основу густина чистих стереоизомера[16] и тачке топљења фенилуретана[17].

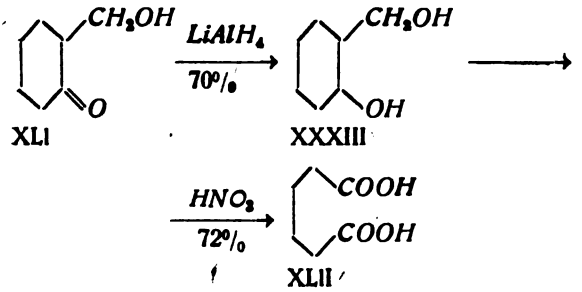
Покушај да се добије досада непознати 2-метилен-циклохексанон дехидратацијом 2-оксиметил-циклохексанона а који би се затим редукцијом помоћу литијум-алуминијум-хидрида претворио у алкохол (XXXI) није нам пошао за руком.

Једини је други изомер, бруто-формуле $C_7H_{12}O$, који би у овом случају могао евентуално доћи у обзир, 2-метил-2-циклохексен-1-ол из кога се каталитичком редукцијом такође добива 2-метил-циклохексанол (XXXIV). Међутим, како овај познати алкохол даје фенилуретан сасвим различите тачке топлења[18] и с обзиром на механизам реакције и аналога једињења добивена при осталим редукцијама, може се са сигурношћу тврдити да је овде у питању 2-метилен-циклохексанол (XXXI).

б) Структура 1-циклохексен-метанола (XXXII) утврђена је претварањем овог алкохола у циклохексан-метанол (XXXVI) помоћу црне платине, и синтезом из циклохексанона (XXXVII) преко окси-нитрила (XXXVIII), 1-циклохексен-карбонитрила (XXXIX) и етилестра 1-циклохексен-карбонске киселине (XL):



в) 2-Оксиметил-циклохексанол (XXXIII) дао је, оксидацијом с концентрованом азотном киселином, адипинску киселину (XLII). Редукцијом 2-оксиметил-циклохексанона (XLI) помоћу литијум-алуминијум-хидрида добивен је диол (XXXIII) у приносу од 70%:



На оба начина награђени 2-оксиметил-циклохексанол (XXXIII) давао је ди-*p*-нитробензоат који се после три кристализације из петролетра топио онако како је у литератури наведено за изомер *cis*[19]. Из филтрата је добивена мала количина *trans*-деривата. Према количинама ди-*p*-нитробензоата однос *cis-trans* алкохола у смеси износи 75% према 25%.

Из горе изложеног види се да енолна функција код 1,3-кетоестара који реагују таутомерно није отпорна према литијум-алуминијум-хидриду када се редукције врше под енергичнијим условима (велики вишак хидрида, дуже време загревања) и да се под утицајем редукционог средства елиминује један кисеоников атом при чему постају незасићени алкохоли. Добивање ових етиленских алкохола не може се објаснити нормалном редукцијом кетоестара до 1,3-гликола са накнадном дехидратацијом (у току редукције или при изолацији), јер се исти гликоли добивају у добрим приносима и као једини производи при редукцији одговарајућих оксиестара или оксикетона без елиминовања воде. Стога се мора претпоставити другојачији ток редукције; највероватније се ове реакције врше према механизму на стр. 326.

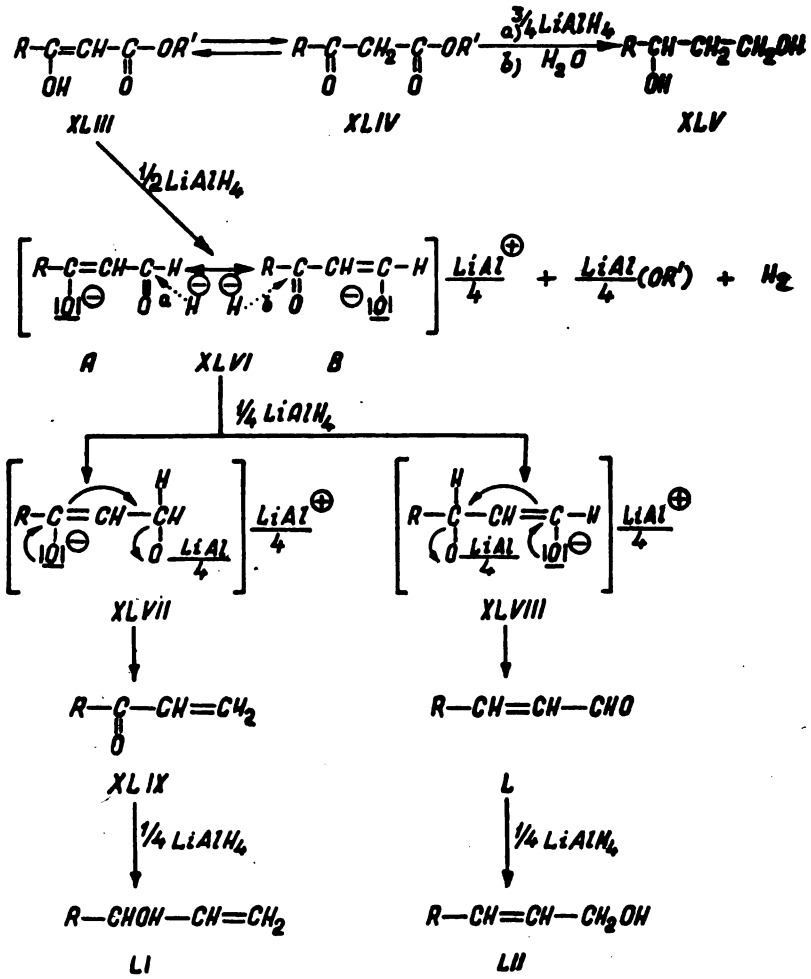
Кето-облик (XLIV) се нормално редукује до диола (XLV), а енолни део (XLIII) гради комплексну со (XLVI) с ослобађањем водоника и истовременом хидрогенолизом алкоксигрупе естарске функције. Појаве мезомерије код енолатног јона соли (XLVI), која је вероватно до извесне мере јонизована, омогућава да хидрид реагује било у положају *a* или у положају *b* при чему постају редукциони комплекси (XLVII) и (XLVIII). Даља редукција ових простих енолата није могућа, али елиминовањем кисеоника с истовременим померањем електрона (под каталитичким утицајем базног литијум-алуминијум-хидрида), слично дехидратацији алдола под утицајем базних катализатора, они могу прећи у незасићена карбонилна једињења (XLIX) и (L), која се затим нормално редукују у олефинске алкохоле (LI) и (LII).

Предложени механизам у сагласности је с експерименталним резултатима и, осим тога, њему у прилог иду и следеће чињенице:

а) β-Кетоестри код којих су активни водоникови атоми супституисани алкил- или арил-групама дају при редук-

ција помоћу литијум-алуминијум-хидрида само одговарајуће диоле у врло добрим приносима[6]. Према горе изложеном механизму, у том случају, није ни могуће стварање незасићених алкохола јер не постоји таутомерија полазних производа.

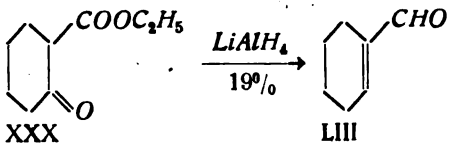
б) Однос добивених незасићених алкохола у свим проученим случајевима је у приличној мери померен на страну супституисаног винил-карбинола (LI) што је у сагласности



с већом стабилношћу, па према томе и већим уделом електронске структуре (XLVI A) у мезомерији енолатног јона (соли XLVI).

в) Постајање незасићених карбонилних једињења (XLIX) и (L) као интермедијарних производа редукције успели смо да докажемо код етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине (XXX) вршећи редукцију обрнутим додавањем изра-

чунате количине литијум-алуминијум-хидрида на ниским температурама, при чему смо добили 1-циклохексен-карбоксалдехид (LIII) у приносу од 19%:



Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане.

Редукција ацетсирћетног естра (XI) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — У округли балон од два литра с три грлића, снабдевеним левком за додавање, механичком мешалицом са живиним затварачем, усправним кондензатором са $CaCl_2$-цеви и доводном цеви за азот, стави се 42,75 *g* (1,125 мола; 100% вишак) ситно спрашеног литијум-алуминијум-хидрида и 750 *cm*³ анхидрованог етра (сушеног преко натријума), мешалица одмах пусти у рад и стално уводи лагана струја азота до краја реакције. Суспензији хидрида у етру додаје се лагано, у року од око 4 сата, раствор који садржи 97,6 *g* (0,75 мола) свеже предестилованог ацетсирћетног естра у 280 *cm*³ анхидрованог етра, тако да се водоник не ослобађа сувише бурно. Када је сва супстанца додата меша се и загрева до благог кључања 13 сати, а затим, хладећи балон леденом водом, редукциони комплекс и неизреаговани хидрид разложе се са 42 *cm*³ воде, 42 *cm*³ 15% раствора натријум-хидроксида и 126 *cm*³ воде, који се овим редом пажљиво додају. Пошто се смеса меша још пола сата, зрнаст талог се процеди на пумпи и екстрахује 2—3 пута са по 200 *cm*³ анхидрованог етра, спојени раствори се осуше преко анхидрованог калијум-карбоната и растварач испари на воденом купатилу. Неоргански талог, после екстракције етром, суспендује се у апсолутном метанолу (900 *cm*³), смеса засити угљен-диоксидом, загреје до кључања и врућа цеди. Екстракција се понови са 600 *cm*³ апсолутног метанола (али без увођења угљен-диоксида), а затим се растварач предестилује са употребом фракционе колоне. Остатак, који садржи и мало неорганског талога, поново се екстрахује анхидрованим метанолом (два пута са по 80 *cm*³) и алкохол предестилује. Спојени метанолни дестилати још једанпут се фракционо предестилују. Најзад се сви остаци (из етарског и метанолног раствора) споје и фракционишу помоћу *Widmer*-ове колоне (дужина спирале 15 *cm*) при чему су добивене три фракције: *а*) *метил-винил-карбинол* (XII), који прелази као азеотропна смеса на 89—99°, принос 26,5% (14,3 *g*.); *б*) *trans-кротилалкохол* (XIII), т. кљ. 117—121°, у приносу од 13,2% (7,1 *g*) и *в*) *1,3-бутандиол* (XIV), т. кљ. 102—105° (11 *mm*), принос 35,6% (24,1 *g*).

а) Метил-винил-карбинол, непријатног мириса на алил-алкохол, после сушења преко баријум-оксида имао је т. кљ.

96—98° (у литератури наведена т. кљ. 96—97° [20] и 97—98,5° [21]). Његов *р-нитробензоат*, добивен загревањем алкохола са *р*-нитробензоилхлоридом у пиридину 15 сати на воденом купатилу, сипањем смесе у хладну воду и прекристалисавањем талога из етанола, топио се на 44° [13]. С раствором брома у угљен-тетрахлориду давао је реакцију на двогубу везу.

б) Кротил-алкохол, који је такође реаговао с бромом, при поновној дестилацији кључао је на 119—121° и дао је 3,5-*динитробензоат* т. топљ. 70,5° [22], што одговара *trans*-изомеру [23].

в) 1,3-Бутандиол, т. кљ. 204—207°, окарактерисан је као 3,5-*динитробензоат*, т. топљ. 101—101,5° [24]. Овај гликол је нерастворан у етру.

Хидрогенизација метил-винил-карбинола (XII). — Незасићени алкохол (7,2 *g*, 0,1 мол) у 25 *cm*³ етра (анхидрованог) редукован је помоћу црне платине (око 3 *g*). После два сата мућкања апсорбовано је 0,1 мол водоника (2,24 *l*. на 0° и 760 *mm Hg*). Цеђењем, сушењем и дестилацијом добивено је 7 *g* (94,6%) 2-*бутанола* (XVI), т. кљ. 99—100°. Његов 3,5-*динитробензоат* топи се на 76° [25], а *фенилуретан* на 64° [25].

Добивање метил-винил-карбинола (XII) редукцијом метил-винил-кетона (XV). — Метил-винил-кетон (3-бутен-2-он) добивен је *Mannich*-овом реакцијом из ацетона, диетиламин-хидрохлорида и параформалдехида и накнадном пиролизом награђеног ω-амино-кетона на начин који је описао *Hagemeyer* [26].

Метил-винил-кетон (7 *g*, 0,1 мол) у анхидрованом етру (60 *cm*³) редукован је на уобичајан начин помоћу 1,15 *g* (20% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 60 *cm*³ етра, на 0°; затим се меша још 15 минута на 0°, смеса разложи водом (5 *cm*³), неорганski талог раствори у разблаженој сумпорној киселини, етарски слој одвоји, водени раствор се екстрахује три пута са по 100 *cm*³ етра и спојени етарски екстракти се осуше смесом анхидрованог калијум-карбоната и баријум-оксида на топлоти. Дестилацијом добивено је 6,1 *g* (85,3%) *метил-винил-карбинола* (XII), т. кљ. 95—98,5°. Његов *р-нитробензоат* се топи на 43—44°. Помешан с дериватом алкохола добивеног редукцијом ацетсирћетног естра не даје депресију.

Каталитичка хидрогенизација кротил-алкохола (XIII). — Рађено је као што је описано код метил-винил-карбинола са 7,2 *g* (0,1 мол) алкохола. Добивено је 6,6 *g* (89,2%) *бутанола* (XVIII), т. кљ. 116—119°, који је идентификован као *фенилуретан*, т. топљ. 61° [25], и као 3,5-*динитробензоат*, т. топљ. 64° [25].

Редукција trans-кротоналдехида (XVII) у *trans-кротил-алкохол* (XIII). — Алдехид (14 *g*, 0,2 мола) у анхидрованом етру (80 *cm*³) редукован је помоћу 2,3 *g* литијум-алуминијум-хидрида (20% вишак) у 60 *cm*³ етра, на 0°. После 20 минута мешања на 0°, алкохол је изолован на уобичајан начин [27,23,28].

Добивено је 10,76 *g* (74,6%) *trans-кротил-алкохола* (XIII), т. кљ. 119—121°, 3,5-*динитробензоат*, т. топљ. 70—70,5°. Његова тачка топљења се не мења додатком динитробензоата кротил-алкохола добивеног редукцијом кетоестра (XI).

Добивање 1,3-бутандиола (XIV) из ацетсирћетног естра (XI) преко етилестра β-оксибутерне киселине (XIX). — Ацетсирћетни естар (32,5 *g*, 0,25 мола) растворен, у 50 *cm*³ анхидрованог етра, редукован је црном платином (око 3 *g*) у року од 8 сати. Апсорбовано је нешто више од израчунате количине водоника: 6,4 *l* уместо 5,6 *l* (сведено на 0° и 760 *mm Hg*). Смеса се процеди и дестилује при чему су добивена два производа: етилестар бутерне киселине, т. кљ. 112—125° (3,8 *g*, 13,1%), чиме се објашњава вишак утрошеног водоника; као главна фракција прелази *етилестар β-оксибутерне киселине* (XIX), т. кљ. 72—74° (11 *mm*), у количини од 27,3 *g* (82,4%). Ово добивање описао је *Vavon*[29], али не наводи принос реакције.

Естар (26,5 *g*, 0,2 мола) растворен у анхидрованом етру (150 *cm*³) редукован је помоћу 7,7 *g* (35% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 250 *cm*³ етра. Загревано је још један сат до кључања, охлађена смеса (на 0°) разложена је додатком воде (7,6 *cm*³), 15% раствора натријум-хидроксида (7,6 *cm*³) и опет воде (23 *cm*³) и процеђена на пумпи. Талог је суспендован у апсолутном метанолу (250 *cm*³), смеса је засићена угљендиоксидом, загрејана до кључања и процеђена под притиском. Екстракција је поновљена са истом количином метанола, али без увођења гаса. Спојени раствори испарени су у вакуму и остатак опет екстрахован два пута са по 35 *cm*³ апсолутног метанола. Дестилацијом под смањеним притиском добивено је 14 *g* (77,5%) 1,3-*бутандиола* (XIV), т. кљ. 100—102° (10 *mm*). Његов 3,5-*динитробензоат*, т. топљ. 102°, није показивао депресију када је помешан са естром алкохола добивеног при директној редукцији ацетсирћетног естра помоћу литијум-алуминијум-хидрида.

Редукција бензоилсирћетног естра (XX) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — Овај β-кетоестар добивен је из ацетсирћетног естра и бензоилацетата у приносу од 51%[30].

Бензоилсирћетни естар (96 *g*, 0,5 мола) растворен у анхидрованом етру (200 *cm*³) редукован је помоћу 28,5 *g* (0,75 мола; 100% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 450 *cm*³ етра, у року од 3 сата и 15 минута, на начин који је описан код ацетсирћетног естра. Меша се и загрева 13 сати, затим се смеса охлади на — 5° (у смеси лед-со), врло пажљиво разложи водом (90—100 *cm*³) и меша се енергично још један сат. Процеди се на пумпи и талог, размућен у води (50 *cm*³), третира се са 300 *cm*³ топлог 25% раствора натријум-калијум-тартарата, да би се алуминијум-хидроксид претворио у растворни комплекс. Мутан раствор екстрахован је три пута са по 150 *cm*³ етра, спојени етарски екстракти осушени су преко

анхидрованог магнезијум-сулфата и испарени на воденом купатилу. Остатак је дестилован у вакуму помоћу фракционе колоне (*Widmer*-ова колона) и добивена су следећа три производа: *а*) α-*фенил-алил-алкохол* (XXI), т. кљ. 98-101° (13*mm*), у приносу од 35,4% (23,7 *g*); *б*) *хидроцимталкохол* (XXII), т. кљ. 119,5—122° (13 *mm*), принос 22,2% (15 *g*); *в*) 1-*фенил*-1,3-*пропандиол* (XXIII), т. кљ. 176-179,5° (13*mm*), у количини од 16 *g* (21%).

а) α-Фенил-алил-алкохол обезбојавао је раствор брома у угљен-тетрахлориду и при поновној дестилацији кључао је на 106-106,5° (15,5 *mm*). Његов *p-нитробензоат*, прекристалисан из апсолутног етанола, тонио се на 46°[31].

б) Хидроцимталкохол (3-фенилпропан-1-ол), т. кљ. 119° (12*mm*), окарактерисан је у облику *p-нитробензоата*, т. топљ. 46.5° (из петролетра)[32].

в) 1-Фенил-1,3-пропандиол, у облику густог безбојног уља, при поновној дестилацији прелазио је на 173—175° (11 *mm*).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_{12}O_2$ (152.19): C% 71,02; H% 7,95.
Нађено: C% 71,15; H% 7,89.

$d_4^{20} = 1{,}1169$; $n_D^{20} = 5459$;

$MR_D = 43{,}21$ (израчунато); $MR_D = 43{,}26$ (нађено).

Његов *ди-p-нитробензоат*, добивен из гликола и хлорида киселине у метил-етил-кетону и прекристалисан из истог растварача, има т. топљ. 112° (Наведено у литератури, т. топљ. 110—110,5°[33] и 113—113,5°[32].

Анализа:

Израчунато за $C_{23}H_{18}N_2O_8$ (450,39): C% 61,33; H% 4,03; N% 6,22
Нађено: C% 61,07; H% 4,15; N% 6,40

Хидрогенизација α-фенил-алил-алкохола (XXI) помоћу платине. — Незасићени алкохол (13,4 *g*, 0,1 мол) у анхидрованом етру (30 *cm*³), редукован је како је описано за метил-винил-карбинол у року од два сата. Добивено је 12,8 *g* (94%) 1-*фенил*-1-*пропанола* (XXV), т. кљ. 106—107° (15 *mm*). Његов *p-нитро-бензоат* се топи на 59—60° (из апсолутног етанола)[34].

Добивање α-фенил-алил-алкохола (XXI) редукцијом фенил-винил-кетона (XXIV) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — Фенил-винил-кетон, т. кљ. 72—73° (3*mm*), добивен је *Mannich*-овом реакцијом[35] из ацетофенона, формалдехида и диетиламин-хидрохлорида с накнадном пиролизом награђеног ω-диетиламино-пропиофенон-хидрохлорида у присуству мало хидрохинона, на начин који су описали *Young* и *Roberts*[36].

Незасићени кетон (13,2 *g*, 0,1 мол), растворен у анхидрованом етру (100 *cm*³), редукован је на уобичајан начин помоћу 1,15 *g* (20% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 60

*cm*³ етра, на —10° (због непостојаности кетона који се на вишим температурама брзо полимеризује и прелази у смолу). Кад је сва супстанца додата меша се још 30 минута на 0°, смеса се разложи водом (5 *cm*³) и дода 10% сумпорне киселине док се не добије бистар раствор. Етарски слој се одвоји, водени раствор екстрахује етром, спојени етарски екстракти изаперу 10% раствором натријум-бикарбоната и водом и осуше преко анхидрованог магнезијум-сулфата. Дестилацијом у вакуму добивено је 12,1 *g* (90,2%) безбојног *α-фенил-алил-алкохола* (XXI), т. кљ. 106—107° (15 *mm*). Његов *p-нитробензоат*, т. топљ. 46—46,5°, није давао депресију са истим естром алкохола добивеног из бензоилсирћетног естра.

Иста редукција на 35° дала је свега 9,4 *g* (70,5%) незасићеног алкохола.

Редукција цимталдехида (XXVI) *у хидроцимталкохол* (XXII) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* - Из цимталдехида (13,2 *g*, 0,1 мол), растворено у анхидрованом етру (80 *cm*³) добивено је уобичајеном редукцијом помоћу 1,15 *g* хидрида (20% вишак) у 80 *cm*³ етра, на температури кључања етра, 12 *g* (88%) *хидроцимталкохола* (XXII), т. кљ. 131—132° (21 *mm*)[37]; *p-нитробензоат*, т. топљ. 46,5° (није давао депресију с *p*-нитробензоатом хидроцимталкохола добивеног редукцијом бензоилсирћетног естра).

Оксидација 1-фенил-1,3-пропандиола (XXIII). — У балон од 3 *l* снабдевен механичком мешалицом и левком за додавање стави се раствор од 15,2 *g* (0,1 мол) 1-фенил-1,3-пропандиола у смеси ацетона (претходно пречишћеног преко калијум-перманганата) (100 *cm*³) и воде (300 *cm*³) и хладећи ледом и сољу додаје се 2110 *g* 1% раствора калијум-перманганата (који садржи 0,133 мола перманганата), кап по кап са сталним мешањем. Када је све додато хлађење се прекине и меша се лагано на обичној температури док се смеса не обезбоји. Затим се загреје на 80°, процеди на пумпи, талог добро изапере врућом водом и течност концентрује у вакуму, скоро до сува. Остатак се екстрахује етром (да би се удаљио неизреаговани гликол), закисели разблаженом сумпорном киселином, евентуално процеди и више пута екстрахује етром. Етарски раствори се испаре и добивена β-окси-β-фенилпропионска киселина (XXVIII) [у облику вискозног уља које при стајању очврсне; *амид*, т. топљ. 122° (из воде)[38]] раствори се у разблаженој сумпорној киселини и загреје до кључања. Таложи се *циметна киселина* (XXIX) која, прекристалисана из етанола, има т. топљ. 133°[39].

Добивање 1-фенил-1,3-пропандиола (XXIII) редукцијом етилестра β-окси-β-фенилпропионске киселине (XXVII). - *Овај* оксиестар награђен је кондензацијом из бензалдехида и етилестра бромсирћетне киселине помоћу цинка (реакција *Реформатског)* у приносу од 61,8%[40].

Етилестар β-окси-β-фенилпропионске киселине (19,4 *g*, 0 1 мол), растворен у анхидрованом етру (150 *cm*³) редукован

је на уобичајан начин помоћу 3,85 *g* (35% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 150 *cm*³ етра. После додатка супстанце меша се и загрева још 35 минута а затим се редукциони комплекс и вишак неизреагованог хидрида разложе водом (на 0°), неорганиски талог раствори у разблаженој сумпорној киселини, етарски слој одвоји, водени раствор екстрахује два пута са по 100 *cm*³ етра и спојени етарски екстракти се осуше преко анхидрованог калијум-карбоната. После испаравања етра остатак је дестилован у вакуму и добивено је 12,3 *g* (80,3%) 1-*фенил*-1,3-*пропандиола* (XXIII), у облику густог уља, т. кљ. 175—177° (12 *mm*). Његов *ди-р-нитробензоат*, т. топљ. 112—112,5°, не показује депресију кад се помеша с динитробензоатом гликола добивеног редукцијом бензоилсирћетног естра.

Редукција етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине (XXX) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. - Овај кето-естар добивен је *Claisen*-овом кондензацијом из циклохексанона и диетил-оксалата и пиролизом награђеног етилестра 2-кето-циклохексил-глиоксилне киселине, с приносим од 60,5%[41].

Етилестар 1-циклохексанон-2-карбонске киселине (85 *g*; 0,5 мола) растворен у анхидрованом етру (200 *cm*³) редукован је на начин који је описан код бензоилсирћетног естра. Фракционом дестилацијом у вакуму добивени су: *а*) *2-метилен-циклохексанол* (XXXI), т. кљ. 76—79° (20 *mm*). у приносу од 54,8% (30,7 *g*); *б*) 1-*циклохексен-метанол* (XXXII) који је прелазио на 90—91,5° (20 *mm*), принос 19% (10,7 *g*) и *в*) *2-оксиметил-циклохексанол* (XXXIII), т. кљ. 141,5—144° (20 *mm*), у приносу од 15,4% (10 *g*).

а) 2-Метилен-циклохексанол, који је давао реакцију на двогубу везу (с раствором брома), при поновној дестилацији кључао је на 75—76° (18 *mm*). Његов *фенилуретан*, прекристалисан из петролетра, имао је т. топљ. 70—71°. (У литератури наведене тачке топљења 61—62°[42], 52—53°[43].

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{17}NO_2$ (231.28): C% 72,70; H% 7,41; N% 6,06
Нађено: C% 72,92; H% 7,45; N% 6,17

б) 1-Циклохексен-метанол, т. кљ. 83—85° (15 *mm*); *фенилуретан*, т. топљ. 96,5° (из петролетра)[44, 45].

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{17}NO_2$ (231,28): C% 72,70; H% 7,41; N% 6,06
Нађено: C% 72,50; H% 7,57; N% 6,08

в) 2-Оксиметил-циклохексанол, т. кљ. 139—140,5° (17 *mm*) Његов *ди-р-нитробензоат*, после три кристализације из петролетра, топио се на 132—133°, што одговара према литератури[19]) *cis*-производу.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{20}N_2O_8$ (428,39): C% 58,87; H% 4,71; N% 6,54
Нађено: C% 58,72; H% 4,80; N% 6,79.

Из филтрата, концентрованьем, добивена је мала количина (око 25% од укупне количине) *trans-ди-р-нитробензоата*, т. топљ. 103—104,5° [19].

Каталитичка хидрогенизација 2-метилен-циклохексанола (XXXI). — Незасићени алкохол (11,2 *g*, 0,1 мол) растворен у анхидрованом етру (35 *cm*³) редукован је помоћу црне платине у року од једног сата. Добивено је 10,8 *g* (94,7%) смесе *cis*- и *trans*-2-*метил-циклохексанола* (XXXIV). т. кљ. 89—91° (53 *mm*); $d_4^{30} = 0,9253$.

Анализа:

Израчунато за $C_7H_{14}O$ (114,18): *C*% 73,63; *H*% 12,36.
Нађено: *C*% 73,46; *H*% 12,28.

С обзиром да је густина чистог *cis*-облика $d_4^{30} = 0,9274$ а *trans*-изомера $d_4^{30} = 0,9174$, добивена смеса садржи око 80% *cis*- и 20% *trans*-алкохола [16]. До истог односа долази се, према одређивањима *G. Vavon*-а и *сарадника* [17], и на основу т. топљ. *фенил-уретана*, који се у нашем случају топио у размаку од 73—80° (из петролетра).

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{19}NO_2$ (233,30): *C*% 72,16; *H*% 8,22; *N*% 6,01
Нађено: *C*% 71,98; *H*% 8,45; *N*% 6,10.

Оксидација 2-метил-циклохексанола (XXXIV). - Добивена смеса *cis* и *trans*-алкохола оксидована је хромном киселином. 2-Метил-циклохексанол (6,9 *g*, 0,06 мола) се лагано додаје раствору калијум-дихромата (6,5 *g*; 10% вишак) и концентроване сумпорне киселине (5 *cm*³) у 50 *cm*³ воде, при чему се мућка и пази да температура не пређе 30°; кад је све додато загреје се 10 минута на 50°, охлади на обичну температуру и екстрахује етром (два пута са по 40 *cm*³). Етарски слојеви изаперу се 5% натријум-хидроксидом (док мрк раствор не постане жут), осуше преко калијум-карбоната и концентрују на воденом купатилу. Остатак је предестилован и добивено је 5,7 *g* (85%) 2-*метил-циклохексанона* (XXXV), т. кљ. 164 - 166°. Његов *семикарбазон*, т. топљ. 193—194° (из апсолутног метанола) [46].

Хидрогенизација 1-циклохексен-метанола (XXXII). - 4,5 *g* (0,4 мола) незасићеног алкохола у 25 *cm*³ анхидрованог етра хидрогенизацијом помоћу црне платине дало је 90% (4,1 *g*) *циклохексан-метанола* (XXXVI), т. кљ. 79—81° (15 *mm*.); *фенил-уретан*, т. топљ. 82° (из петролетра) [47].

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{19}NO_2$ (233,30): *C*% 72,16; *H*% 8,22; *N*% 6,01
Нађено: *C*% 72,00; *H*% 8,18; *N*% 6,18

Редукција етилестра 1-циклохексен-карбонске киселине (XL) у 1-циклохексен-метанол (XXXII) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — Етилестар 1-циклохексен-карбонске киселине добивен је полазећи од циклохексанона преко цијанхидрина [48,49] и 1-циклохексен-карбонитрила [50]. Загревањем

незасићеног нитрила с концентрованом сумпорном киселином и етанолом добивен је етилестар 1-циклохексен-карбонске киселине (X*L*) у приносу од 66,5% [50].

Незасићен естар (15,4 *g*, 0,1 мол), растворен у анхидрованом етру (80 *cm*³), редукован је помоћу 2,3 *g* (20% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 80 *cm*³ етра на уобичајан начин. После разлагања редукционог комплекса водом (7 *cm*³), неоргански талог је растворен у разблаженој сумпорној киселини, етарски слој је одвојен, водени раствор је екстрахован два пута са по 70 *cm*³ етра и спојени етарски екстракти изапрани су 5% раствором натријум-хидроксида па водом до неутралне реакције. Органски раствор је осушен преко анхидрованог калијум-карбоната, етар испарен на воденом купатилу и остатак дестилован под смањеним притиском. Добивено је 9,7 *g* (86,4%) 1-*циклохексен-метанола* (XXXII), т. кљ. 86-88° (16 *mm*). Његов *фенилуретан*, т. топљ. 96,5°, није давао депресију са истим дериватом алкохола добивеног при редукцији етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине.

Оксидација 2-оксиметил-циклохексанола (XXXIII) помоћу азотне киселине. — Диол (3,25 *g*, 0,025 мола) се лагано додаје концентрованој азотној киселини (35 *cm*³) с механичким мешањем и одржавајући температуру у балону на 25—30°, при чему се ослобођени азотови оксиди одмах отклањају усисавањем у водену пумпу. Затим се меша док температура не спадне на 20°, охлади се на 0° и талог процеди на пумпи. Принос у сировој *адипинској киселини* (XLII), т. топљ. 148—150°, износио је 72% (2,6 *g*). Прекристалисавањем из концентроване азотне киселине тачка топљења се попела на 152°.

Добивање 2-оксиметил-циклохексанола (XXXIII) *редукцијом 2-оксиметил-циклохексанона (XLI) помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* — 2-Оксиметил-циклохексанон добивен је из циклохексанона и формалдехида у присуству натријум-хидроксида с приносом од 45,3% (у односу на употребљени циклохексанон) [51,52].

Уобичајеном редукцијом 2-оксиметил-циклохексанона (12,8 *g*, 0,1 мол) растворeног у анхидрованом етру (120 *cm*³) помоћу 2,5 *g* (30% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 120 *cm*³ етра добивено је 9,1 *g* (70,2%) 2-*оксиметил-циклохексанола* (XXXIII), т. кљ. 147—150° (23 *mm*). Његов *ди-р-нитробензоат*, после три кристализације из петролетра, топио се на 133°. И овако добивени гликол, оксидован азотном киселином, даје адипинску киселину у приносу од 73%.

Редукција етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине (XXX) до 1-циклохексен-карбоксалдехида (LIII) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — Раствору од 34 *g* (0,2 мола) естра у 150 *cm*³ анхидрованог етра додаје се на — 5° 60,5 *cm*³ етарског раствора који садржи 5,7 *g* (0,15 мола) литијум-алуминијум-хидрида, при чему се стално меша. Мешање се продужи један сат на 0° и пет сати на обичној температури.

Затим се смеса разложи додајући редом 5,7 cm^3 воде, 5 cm^3 15% раствора натријум-хидроксида и 15 cm^3 воде; процеди се на пумпи и зрнаст талог екстрахује три пута топлим етром. Суши се преко анхидрованог магнезијум-сулфата (при чему се дода мало хидрохинона) и остатак, после испаравања растварача, дестилује се у вукуму. Добивено је 4,18 *g* (19%) 1-*циклохексен-карбоксалдехида* (*LIII*), т. кљ. 62—65° (19 *mm*). Његов *семикарбазон*, после кристализације из метанола, топио се на 215—217° (у литератури је наведена т. топљ. 213—216° [53]).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_{13}N_3O$ (167,21): C% 57,46; H% 7,84.
Нађено: C% 57,25; H% 7,85.

Извод

Испитивано је дејство литијум-алуминијум-хидрида на 1,3-кетоестре који реагују таутомерно у циљу да се утврди да ли енолни део реагује са хидридом или се после редукције могу добити производи с непромењеном карбонилном функцијом. У сва три проучена случаја, поред 1,3-гликола као редукционих производа кето-облика, добивени су и незасићени алкохоли с елиминовањем једног кисеониковог атома, што указује на чињеницу да се и енолна функција код таутомерних β-кетоестара мења под утицајем литијум-алуминијум-хидрида.

При редукцији ацетсирћетног естра добивена је смеса метил-винил-карбинола, *trans*-кротил-алкохола и 1,3-бутандиола.

Етилестар бензоилсирћетне киселине редукован је у α-фенил-алил-алкохол, хидроцимталкохол и 1-фенил-1,3-пропандиол. У овом случају вероватно постаје као примарни производ цимталкохол који се, као што је познато, лако хидрогенизује дејством литијум-алуминијум-хидрида на обичној температури у засићени хидроцимталкохол.

Редукцијом етилестра 1-циклохексанон-2-карбонске киселине добивена су три производа: 2-метилен-циклохексанол, 1-циклохексен-метанол и 2-оксиметил-циклохексанол.

Структура награђених алкохола утврђена је синтезама и деградационим реакцијама.

Предложен је механизам за објашњење тока ових редукција, а који је у сагласности с експерименталним чињеницама.

Српска академија наука
Хемиски институт
и
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 30 децембра 1953

SUMMARY

The Reduction of Esters of 1,3-Ketonic Acids with Lithium Aluminum Hydride

by

V. M. Mićović and M. Lj. Mihailović

The behavior of enolizable aliphatic and cyclic β-keto-esters towards lithium aluminum hydride has been studied in order to determine whether the enolic portion of these ketonic esters reacts with the reducing agent or whether, after the reduction, compounds with the unchanged carbonyl group are obtained. In all the cases studied, besides 1,3-diols as reduction products of the keto-form, unsaturated alcohols were obtained with elimination of an oxygen atom. From these results there follows that the enolic function of some tautomeric β-ketoesters is not resistant to attack by lithium aluminum hydride.

By the reduction of ethyl acetoacetate with excess of lithium aluminum hydride a mixture was obtained which consisted of methylvinylcarbinol (26%), *trans*-crotyl alcohol (13%) and 1,3-butanediol (36%).

Ethyl benzoylacetate was reduced to α-phenylallyl alcohol (35%), 1-phenyl-1,3-propanediol (21%) and hydrocinnamic alcohol (22%). In this case, however, the primary product is probably cinnamic alcohol which is readily hydrogenized by the action of lithium aluminum hydride, at room temperature, to the saturated hydrocinnamic alcohol.

Upon the reduction of the ethyl ester of 1-cyclohexanone--2-carboxylic acid three products were obtained: 2-methylenecyclohexanol (55%), 1-cyclohexenemethanol (19%) and 2-hydroxymethylcyclohexanol (15%).

The alcohols thus obtained were identified by alternative syntheses and degradation reactions.

A machanism has been suggested to explain the course of these reductions.

Serbian Academy of Sciences
Chemical Institute
and
Chemical Institute
of the Faculty of Sciences
Beograd.

Received 30th December, 1953.

Литература

1) *J. A. Krynitsky, J. E. Johnson* и *H. W. Carhart*, J. Am. Chem. Soc. 70, 486 (1948).
2) *H. E. Zaugg* и *B. W. Horrom*. Anal. Chem. 20, 1026 (1948).
3) *F. A. Hochstein*, J. Am. Chem. Soc., 71, 305 (1949).
4) *W. G. Brown*. Org. Reactions, 6, 473, 474 (1951).
5) *E Höfling, H. Lieb* и *W. Schöniger*, Monatsh., 83, 60 (1952).
6) *E. Buchta* и *H. Bayer*, Ann. 573, 227 (1951).
7) *M. Viscontini* и *C. Ebnöther*, Helv. Chim. Acta, 34, 116 (1951).
8) *R. Helg* и *H. Schinz*, Helv. Chim. Acta, 35, 2406 (1952).

9) *M. Viscontini, J. Bally* и *J. Meier*, Helv. Chim. Acta, **35**, 451 (1952).
10) *V. Boekelheide* и *S. Rothchild*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 879 (1949).
11) *C. S. Marvel* и *H. W. Hill, Jr.*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 481 (1951).
12) *R. Vonderwahl* и *H. Schinz*, Helv. Chim. Acta, **35**, 2368 (1952).
13) *H. Burton*, J. Chem. Soc., **1929**, 455.
14) *F. A. Hochstein* и *W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3484 (1948).
15) *C. Mannich*, Ber., **74** B, 554 (1941).
16) *L. M. Jackman, A. K. Macbeth* и *J. A. Mills*, J. Chem. Soc., **1949**, 1717.
17) *M. G. Vavon, A. Perlin* и *M. A. Horeau*, Bull. soc. chim. France, (4) **51**, 644 (1932).
18) *R. Criegee, H. Pilz* и *H. Flygare*, Ber., **72**, 1799 (1939).
19) *M. Mousseron, J. Jullien* и *F. Winternitz*, Bull. soc. chim. France, **1948**, 878.
20) *A. Wohl* и *M. S. Losanitsch*, Ber., **41**, 3621 (1908).
21) *R. Delaby* и *J. Lecomte*, Bull, soc. chim. France, (5) **4**, 738 (1937).
22) *W. G. Young* и *J. A. Lawrence*, J. Am. Chem. Soc. **66**, 421 (1944).
23) *L. F. Hatch* и *S. S. Nesbitt*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 727 (1950).
24) *R. Mozingo* и *K. Folkers*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 227 (1948).
25) *S. M. McElvain*, The Characterization of Organic Compounds, The Macmillan Company, New York, 1949, стр. 194.
26) *H. J. Hagemeyer, Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1119 (1949).
27) *R. Nystrom* и *W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1197 (1947).
28) *L. Crombie, A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. W. Lowe* и *D. Thompson*, J. Chem. Soc. **1950**, 3552.
29) *G. Vavon*, Ann. chim. (9) **1**, 179 (1914).
30) *S. M. McElvain* и *K. H. Weber*, Org. Syntheses, **23**, 35 (1943).
31) *H. Burton* и *C. K. Ingold*; J. Chem. Soc. **1928**, 904.
32) *M. G. J. Beats*, Rec. trav. chim.., **70**, 20 (1951).
33) *A. St. Pfau* и *Pl. Plattner*, Helv. Chim. Acta, **15**, 1250 (1932).
34) *J. Meisenheimer*, Ann., **442**, 192 (1925).
35) *C. Mannich* и *G. Heilner*, Ber., **55**, 356 (1922).
36) *W. G. Young* и *J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 649 (1946).
37) *R. F. Nystrom* и *W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3738 (1948).
38) *A. McKenzie, G. Martin* и *H. G. Rule*, J. Chem. Soc., **105**, 1588 (1914).
39) *E. Biilmann*, Ber., **43**, 577 (1910).
40) *C. R. Hauser* и *D. S. Breslow*, Org. Syntheses, **21**, 51 (1941).
41) *H. R. Snyder, L. A. Brooks* и *S. H. Shapiro*, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 531 (1943).
42) *M. Mousseron, F. Winternitz* и *J. Jullien*, Bull. soc. chim. France, **1947**, 80.
43) *M. Mousseron* и *R. Jacquier*, Bull. soc. chim. France, **1952**, 467.
44) *E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter* и *H. Thompson*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1057 (1939).
45) *M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet* и *R. Zagdoun* Bull. soc. chim. France, **1952**, 1042.
46) *N. Zelinsky*, Ber., **30**, 1541 (1897).
47) *Th. R. Steadman*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1606 (1940).
48) *B. Tchoubar*, Bull. soc. chim. France, **1949**, 160.

49) *F. X. Werber. J. E. Jansen* и *T. L. Gresham.* J. Am. Chem. Soc, **74**, 532 (1952).

50) *B. K. Bhattacharyya,* J. Indian Chem. Soc., **22**, 85 (1945); Chem. Abstr., **40**, 2139 (1946).

51) *C. Mannich* и *W. Brose,* Ber., **56**, 841 (1923).

52) *J. Bolle* и *Th. Jullig,* Mem. services chim état (Paris), **34**, 327 (1948); Chem. Abstr., **44**, 6386 (1950).

53) *Pl. A. Plattner* и *L. M. Jampolsky,* Helv. Chim. Acta. **26**, 687 (1943).

Редукција амида киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида

од

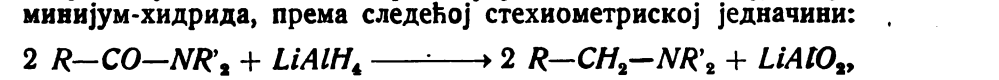
В. М. Мићовића и М. Љ. Михаиловића*)

Откада су *Nystrom* и *Brown*[1)] указали на могућност добивања амина из амида киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида, а *Uffer* и *Schlittler*[2)] разрадили ову методу, редукција амида у одговарајуће амине с истим бројем угљеникових атома примењена је у многобројним случајевима. Ипак, и поред већег броја редукција, ова важна реакција за добивање амина није довољно проучена, како с теориске тако ни с експерименталне стране, што претставља, вероватно, један од разлога за знатну разлику у приносима које наводе поједини аутори при својим редукцијама. Исто тако, ни парцијална редукција карбонилне групе код амида киселина с распадањем молекула, при чему постају алдехиди[3-9)] или алкохоли[1, 8-12, 14)], није била предмет дубљег истраживања. Најзад, никакав механизам није досада предложен за објашњење редукције амида у амине или за формулисање редуктивног разлагања амида у алдехиде или алкохоле.

Ми смо испитивали понашање већег броја амида киселина према литијум-алуминијум-хидриду с циљем да се разради општа препаративна метода за добивање амина овим путем. Такође су проучене редукције секундарних амида као и услови под којим постају алдехиди односно алкохоли редуктивним разлагањем амида. Најзад, предложен је и механизам за објашњење тока ових редукција.

При хидрогенизацији амида киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида принос у амину зависи углавном од употребљеног моларног односа амид-хидрид, од времена загревања реакционе смесе и од начина изоловања редукционих производа. Ми ћемо редом размотрити ова три фактора.

По *Nystrom*-у и *Brown*-у[1,16)], за редукцију једног мола дисупституисаног амида потребно је узети 0,5 мола литијум-алуминијум-хидрида, према следећој стехиометриској једначини:



$$2\ R{-}CO{-}NR'_2 + LiAlH_4 \longrightarrow 2\ R{-}CH_2{-}NR'_2 + LiAlO_2,$$

а код *N*-моносупституисаних и несупституисаних амида ова количина се повећава за 0,25 односно 0,5 мола због дејства

*) Већи део овог рада штампан је у J. Org. Chem. 18, 1190 (1953).

редукционог средства на водоникове атоме амидне групе. Међутим, *Uffer* и *Schlittler*[2] као и већина аутора после њих употребљавају велики вишак литијум - алуминијум - хидрида (100 до 500%). Ми смо нашли да се код дисупституисаних амида редукције врше лако и квантитативно и с врло малим вишком редукционог средства (25—30%). Већа количина литијум-алуминијум-хидрида не повећава принос у амину. Интересантно је поменути да смо при употреби теориске количине хидрида, у извесним случајевима, добили поред одговарајућег амина и мале количине алкохола. Тако, при редукцији *N*-бензоилпиперидина и *N,N*-диетилбензамида постаје бензил-алкохол у приносима од 10% односно 15%, а *N,N*-диетиламид никотинске киселине (корамин) дао је 18% 3-пиридил-метанола.

При редукцији моносупституисаних амида употребили смо већи вишак редукционог средства (200– 250% вишка рачунато на количину потребну за редукцију карбонилне групе), јер се у овом случају с већим вишком може често скратити време трајања редукције. Вероватно је да се код ових амида као и код несупституисаних деривата стварају извесни комплекси (дејством литијум-алуминијум-хидрида на водоникове атоме везане за азот) који се теже редукују.

Време загревања реакционе смесе после додавања супстанце суспензији литијум-алуминијум-хидрида у етру је такође један од услова који утичу на принос реакције. Досада је било уобичајено дуго загревање реакционе смесе (до 12 и више часова). Ми смо, међутим, утврдили да је код већине дисупституисаних амида редукција завршена одмах после додатка супстанце раствору хидрида, а ни у једном случају није било потребно дуже загревање од једног сата. Код корамина принос чак и опада кад се загревање продужи; после једног сата загревања принос у амину износио је 84%, а после 12 сати принос је опао на 60%.

Ако се редукције врше на 0°, често се поред амина добивају и алкохоли при чему се молекул разлаже. Тако, из *N,N*-диетилбензамида и корамина постају одговарајући алкохоли у приносима од 13% и 19%. *Nystrom* и *Brown*[1] тврде да су при редукцији *N,N*-диетилбензамида добили само бензил-алкохол, али не наводе експерименталне услове ни принос реакције. *Brown*[16] је касније објаснио да је ова реакција вршена у циљу добивања бензалдехида као интермедијарног производа, а не под условима који фаворизују постајање амина. Ми смо, под обичним условима, добили из *N,N*-диетилбензамида само одговарајући амин у квантитативном приносу.

Код моносупституисаних амида, за потпуну редукцију, потребно је дуже загревање реакционе смесе, што зависи од случаја до случаја. Ацетанилид после једног сата загревања дао је 72%, а после 5 сати 93% *N*-етиланилина. Из бутиранилида после једног сата добивено је 77% *N*-бутиланилина, а после седам сати принос се попео на 92%. *N*-Циклохексил-

ацетамид реагује још спорије; после једног сата загревања добивено је свега 39%, после 24 сата 82%, а после 36 сати 88% одговарајућег амина. Слично се понаша и *N*-циклохексил-бензамид код кога је било потребно 34 сати загревања да се добије 90% *N*-бензил-циклохексиламина.

И начин изоловања редукционог производа претставља један од фактора од кога у знатној мери зависи принос при редукцији амида помоћу литијум-алуминијум-хидрида. Уобичајени начин рада који је досада употребљаван састојао се у растварању талога литијум- и алуминијум-хидроксида, после разлагања водом редукционог комплекса и вишка литијум-алуминијум-хидрида, у великом вишку раствора натријум-хидроксида или у концентрованом раствору натријум-калијум-тартарата. Ова метода, при нашим огледима, није дала задовољавајуће резултате, јер се често неоргански талог није могао потпуно растворити, или се при екстракцији етром стварао мутан средњи слој који чак ни дужим стајањем није могао да се избистри. У модификованом поступку, који је такође у више махова употребљен, изоловање добивених једињења врши се растварањем неорганског остатка у разблаженим киселинама, екстракцијом неутралних и киселих производа етром и ослобађањем амина додатком раствора алкалних хидроксида. При томе се ствара волуминозан талог алуминијум-хидроксида који се тешко цеди и апсорбује прилично супстанце. Ако се употреби велика количина натријум-хидроксида добива се, истина, раствор али је он често у облику емулзије и стога непогодан за екстракцију. Такође, услед велике запремине течности, у води растворни амини и други производи редукције, у том случају, тешко се екстрахују органским растварачима.

Ми смо нашли да је најбоље разложити награђени комплекс и вишак хидрида додатком израчунате количине воде и 15% раствора натријум-хидроксида (за *n g* литијум-алуминијум-хидрида потребно је узети и редом додавати реакционој смеси *n cm*³ воде, *n cm*³ 15% раствора натријум-хидрохсида и 3 *n cm*³ воде) при чему се ствара сув, зрнаст талог који задржава врло мало супстанце и који се лако цеди и изапира.

По нашем начину рада извршили смо следеће редукције:

1) *N*-Бензоилпиперидин дао је 93% *N*-бензилпиперидина.

2) *N*-Ацетилпиперидин дао је 92% *N*-етилпиперидина.

3) *N*-Ацетил - 1,2,3,4 - тетрахидрохинолин дао је 91% *N*-етил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина.

4) *N,N*-Диетилбензамид дао је 92% *N,N*-диетилбензиламина.

5) *N,N*-Диетиламид никотинске киселине (корамин) дао је 84% 3-(диетиламино-метил)-пиридина. Ову реакцију су раније извршили *Uffer* и *Schlittler*[2] с приносом од 55%.

6) Ацетанилид дао је 93% *N*-етиланилина. *Nystrom* и *Brown*[1] наводе принос од 60%.

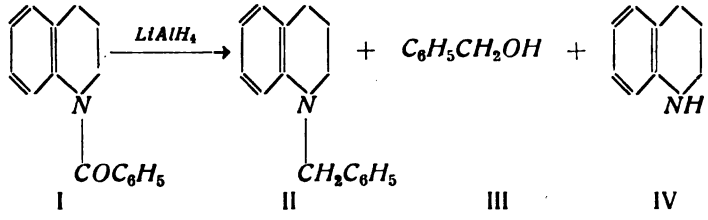
7) Бутиранилид дао је 92% *N*-бутиланилина.

8) *N*-Циклохексил-ацетамид дао је 88% *N*-етил-циклохексиламина.

9) *N*-Циклохексил-бензамид дао је 90% *N*-циклохексилбензиламина.

Редуктивно разлагање амида киселина при чему се добивају алкохоли примећено је већ раније. Као што је поменуто, *Nystrom* и *Brown*[1] наводе да су из *N,N*-диетилбензамида добили бензил-алкохол, али касније *Brown*[16] предлаже да би требало ову реакцију поново испитати. Затим су *Karrer*, *Sutter* и *Waser*[8] при редукцији метилестра дибензоил-*L*-хистидина добили монобензоил-*L*-хистидинол с елиминовањем бензоил-групе везане за хетероциклични азотов атом. И у два доцнија случаја примећено је слично разлагање *N*-ацилованих хетероцикличних једињења[10,11,14]. Код *N*-етилбензанилида врши се делимично издвајање бензоил-групе при чему се добива бензил-алкохол[9]; ми смо ову редукцију поновили и добили исте резултате. Све ове чињенице у сагласности су с нашим предложеним механизмом за редукцију амида према коме би се редуктивно разлагање вршило код амида с великим стерним утицајем и код *N*-ацилованих хетероцикличних једињења ароматичног типа, и потврђене су на више примера.

Тако, при редукцији *N*-бензоил-1,2,3,4,-тетрахидрохинолина (I), поред *N*-бензил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина (II) (37—39%) добива се бензил-алкохол (III) (49 - 53%) и 1,2,3,4-тетрахидрохинолин (IV) (44 - 47%):



Однос добивених производа не зависи од употребљене количине литијум-алуминијум-хидрида нити од времена загревања редукционе смесе. Међутим, ако се редукција врши на 0° или на 5° добива се углавном бензил-алкохол (74%) и тетрахидрохинолин (72%), а само мало *N*-алкилованог тетрахидрохинолина (21%).

Исто тако, из *N*-бензоил-дифениламина (V) добивено је 76% бензил-алкохола (III) и 73% дифенил-амина (VI), а принос у *N,N*-дифенил-бензиламину (VII) износио је свега 16%:

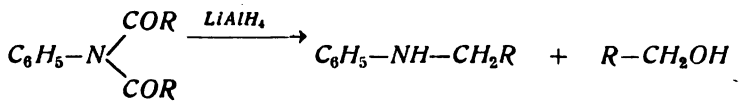
$$\underset{\text{V}}{(C_6H_5)_2N-COC_6H_5} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{VI}}{(C_6H_5)_2NH} + \underset{\text{III}}{C_6H_5CH_2OH} + \underset{\text{VII}}{(C_6H_5)_2N-CH_2C_6H_5}$$

Међутим, чим је стерни утицај мањи, као напр. код *N*-ацетил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина или код 7-амино-2-бензоил-1,2,3,4-тетрахидроизохинолина[13] редукције се врше нормално и добивају се искључиво одговарајући терцијарни амини.

Из групе *N*-хетероцикличних једињења с ароматичним карактером редуковали смо *N*-ацетиловане и *N*-бензоиловане деривате пирола, индола и карбазола и нашли смо да се редукују с разлагањем молекула дајући алкохоле и одговарајућа хетероциклична једињења. Ни у једном случају нису добивене *N*-алкиловане базе. Тако је *N*-ацетилпирол дао пирол у приносу од 83% и етил-алкохол, *N*-ацетилиндол-индол (93%) и етил-алкохол; из *N*-бензоилпирола добивен је бензил-алкохол (80%) и пирол (86%), из *N*-бензоилиндола бензил-алкохол (92%) и индол (90%) и из *N*-бензоилкарбазола бензил-алкохол (80%) и карбазол (90%).

Код осталих, раније наведених амида, под обичним условима редукције, не добивају се алкохоли. У извесним случајевима, као што је већ речено, примећено је стварање малих количина алкохола само онда када су редукције вршене на ниским температурама (око 0°) и с теориском количином редукционог средства.

N-Алкиловани секундарни амиди редукују се нормално до терцијарних амина[15]. Ми смо проучавали дејство литијум-алуминијум-хидрида на *N*-арил-секундарне амиде (VIII) и нашли смо да се редукције врше с потпуним елиминовањем једне ацил-групе тако да се добивају секундарни амини (IX) и одговарајући алкохоли (X):



VIII IX X

a) $R = CH_3$
b) $R = C_6H_5$

N,N-Диацетиланилин (VIII a) дао је 88% *N*-етиланилина (IX a), а из *N,N*-дибензоиланилина (VIII b) добивено је 85% *N*-бензиланилина (IX b) и 91% бензил-алкохола (X b).

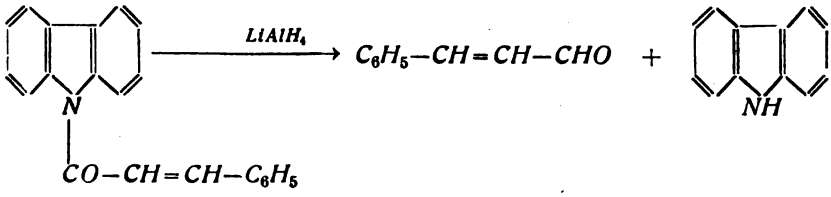
Ако се редукције амида киселина врше обрнутим начином, тј. додавањем хидрида раствореног у етру етарском раствору амида, на ниским температурама (−15° до −10°) и са 0,25 мола литијум-алуминијум-хидрида на један мол дисупституисаног амида, добивају се алдехиди, често праћени малим количинама алкохола. Тако смо из *N,N*-диетилбензамида добили 37% бензалдехида и 11% бензилалкохола; из *N*-бензоилпиперидина 47% бензалдехида и 18% бензилалкохола. *N*-Бензоил-1,2,3,4-тетрахидрохинолин дао је 49% бензалдехида и 14% бензил-алкохола, а диетиламид никотинске киселине свега 13% никотиналдехида и 28% 3-пиридил-метанола. У случају

великог стерног утицаја и присуства фенил-група, као код *N*-етилбензанилида и бензоил-дифениламина, добили смо на овај начин бензалдехид у врло добрим приносима од 67% односно 75%, поред нешто мало бензил-алкохола (5—9%).

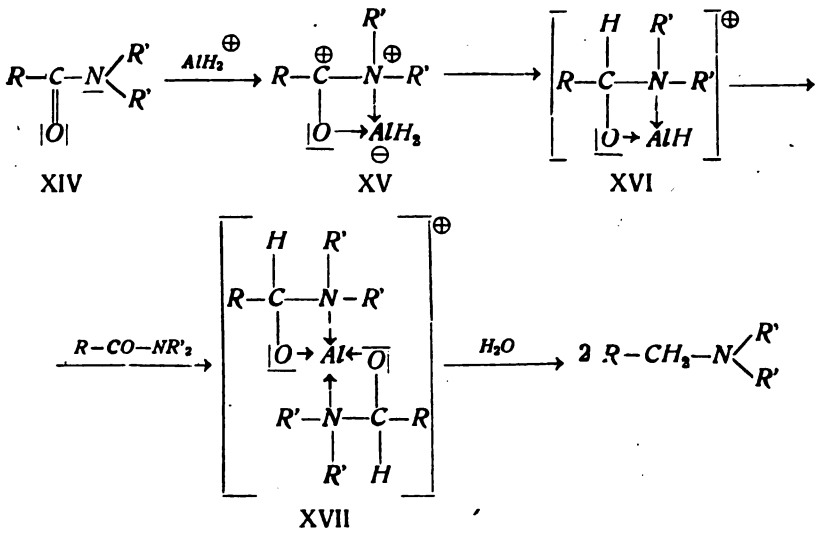
Моносупституисани амиди киселина и *N,N*-диметилбензамид не реагују под овим условима или дају само незнатне количине одговарајућих алдехида.

Добри приноси у алдехидима, чак и на 0°, постижу се редукцијом *N*-бензоилованих пирола, индола и карбазола помоћу израчунате количине литијум-алуминијум-хидрида. *N*-Бензоил-пирол дао је 54% бензалдехида и 82% пирола на —15°, а 52% алдехида и 75% пирола на 0°. Из *N*-бензоил-индола добивено је 56% бензалдехида на —15°, а 54% на 0°. *N*-Бензоилкарбазол редукован на —15° дао је 60% алдехида и 83% карбазола, а на 0° добивено је 55% бензалдехида и 80% карбазола.

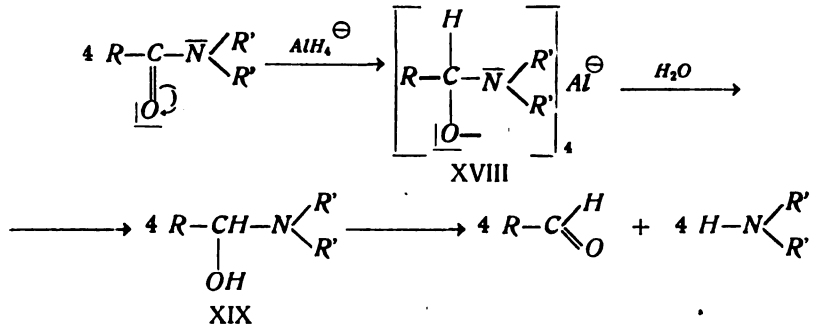
Дисупституисани амиди циметне киселине не реагују као остала једињења ове класе. Тако *N,N*-диетиламид циметне киселине при нормалној редукцији не даје одговарајући амин, већ само мало цимталкохола (29%), поред недефинисаних производа и смоластих материја. При обрнутој редукцији на —15° или 0° овај амид уопште не реагује. *N*-Цинамоил-карбазол (XI), који досада није наведен у литератури и чије је добивање описано у експерименталном делу, даје чак и под уобичајеним условима цимталдехид (XII), истина у малом приносу (24%). Обрнутим додавањем на —15° или 0° добива се исти алдехид (XII) у приносу од 45%, поред 90% карбазола (XIII):



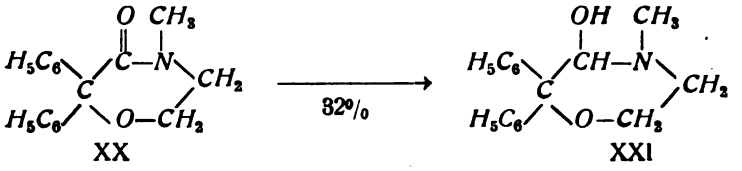
Редукција карбонилне групе код амида киселина у метиленску групу помоћу литијум-алуминијум-хидрида може се објаснити дејством позитивног $AlH_2^{\oplus}$-јона на један молекул амида (XIV) који садржи два електрон-донаторска центра (кисеоников и азотов атом). Координативним везивањем добио би се комплекс (XV) с негативном шаржом на AlH_2-остатку, из кога би се миграцијом једног *H*-анјона на позитивни угљеников атом наградио производ (XVI). Овај катјон (XVI) може на сличан начин да реагује с још једним молекулом амида при чему се ствара циклични алуминијумов комплекс (XVII). Хидролизом ослобађа се амин, при чему један од два водоникова атома који су потребни за хидрогенизацију једног молекула амида потиче од хидролитичког средства:



Постајање алдехида врши се вероватно преко комплекса (XVIII) који се ствара услед уобичајене нуклеофилне супституције под утицајем алуминохидридног јона $AlH_4^{\ominus}$[17]. Овај би комплекс дао при хидролизи непостојани амино-алкохол (XIX) (уствари алдехид-амонијак) који би се интрамолекуларним премештањем спонтано разложио на алдехид и полазни амин:



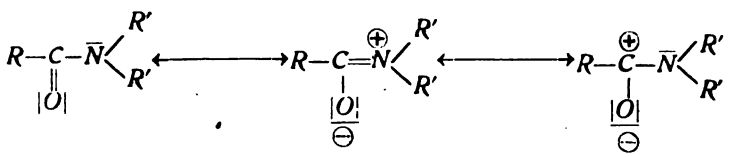
Овој формулацији механизма редукције амида до алдехида иде у прилог чињеница што су *Morrison*, *Long* и *Königstein*[18] при редукцији 3-кето-4-метил-2,2-дифенилморфолина (XX), поред очекиваног амина, добили услед стерног утицаја и *gem*-амино-алкохол (XXI), тј. 3-окси-4-метил-2,2-дифенилморфолин:



На основу оваквог тумачења редукција амида у амине, односно у алдехиде, произлази да би постајање алдехида било фаворизовано:

а) Стерним утицајем на азотовом атому што би спречавало стварање везе азот-алуминијум у комплексу (XV) односно (XVII).

б) Повећаном стабилношћу граничног мезомерног стања (XXIV) с електронским секстетом на угљениковом атому карбонилне групе амидне функције, чији је удео, међутим, под нормалним условима вероватно врло мали у односу на стабилније облике (XXII) и (XXIII) с потпуним октетима на свим атомима. Да би електронска структура (XXIV) постала вероватнија, тј. да би се стање (XXIII) отстранило, потребно је увести азотов слободан дублет у неки други резонанциони систем, а што се може постићи погодним супституентима на азотовом атому амида. У том случају би карбонилна група амидне функције реаговала као обична кето-група и била би подложна нуклеофилној супституцији под утицајем алуминохидридног анјона $AlH_4^{\ominus}$.



XXII XXIII XXIV

И једна и друга претпоставка потврђене су експериментално.

а) Несумњиво је да од величине супституената на азотовом атому зависи принос у алдехиду. Док моносупституисани амиди, као ацетанилид и бутиранилид, и дисупституисани амиди с малим супституентима, као *N,N*-диметилбензамид, не дају алдехиде или у минималном приносу, дотле *N,N*-диетилбензамид, одговарајући *N*-пентаметиленски дериват и *N*-бензоил-тетрахидрохинолин дају алдехиде у приносима који расту с величином супституената. У случају великог стерног утицаја, како су то показали *Weygand* и *Tietjen*[5] код *N,N,N',N'*-тетраметил-*o*-фталамида, одговарајући диалдехид се добива у врло добром приносу (70%), чак и при нормалној редукцији на обичној температури и с великим вишком литијум-алуминијум-хидрида.

б) Као што је већ поменуто, *N*-ациловави пироли, индоли и карбазоли дају алдехиде у добрим приносима. Постајање алдехида може се објаснити, у овом случају, учествовањем слободног електронског пара азотовог атома амидне групе, који је истовремено члан хететероцикличног прстена, у мезомерији ароматичног система, при чему гранични облик (XXIV) постаје много стабилнији. Лако постајање бензалдехида из *N*-етилбензанилида и *N*-бензоилдифениламина такође се обја-

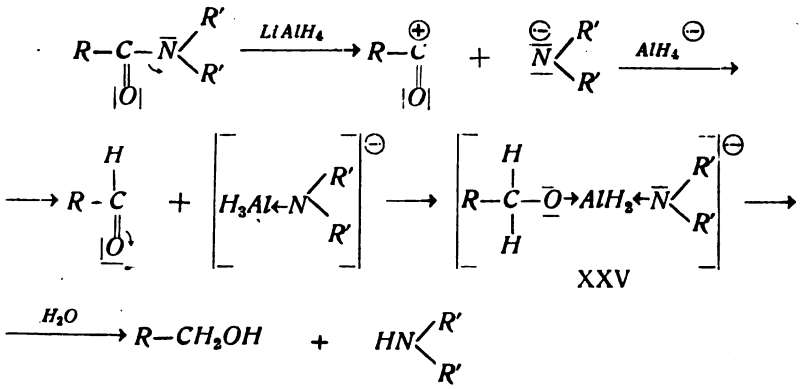
шњава стерним утицајем и особином амидног азота према фенил-групи да отпушта електроне (*„electron-releasing effect“*).

Могуће су три претпоставке да би се објаснио ток редукције амида до алкохола.

а) Грађење цикличног комплекса (XVII) који би се при хидролизи распадао између угљениковог и азотовог атома.

б) Стварање комплекса (XVIII) с накнадним разлагањем и редукцијом до карбинола.

в) Раскидање или хидролиза молекула амида у моменту реакције с литијум-алуминјум-хидридом и истовремена редукција до комплексног анјона (XXV):



Комплекс (XXV) који је и сам донатор хидридних јонова може да редукује још један молекул амида, тако да стехиометриски односи остају исти као и при редукцији амида у амине, што одговара експерименталним чињеницама.

Ми ћемо редом размотрити ове три претпоставке.

а) Мало је вероватно да од начина хидролизе цикличног комплекса (XVII) зависи добивање амина или алкохола, јер у том случају не би се могло објаснити зашто при редукцији на нижим температурама из амида, који нормално дају само одговарајуће амине, постају у малим количинама, поред нормалних производа редукције, и алкохоли, или зашто код *N*-бензоил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина однос између добивеног алкохола и амина зависи од температуре на којој је вршена редукција. Када би овај механизам био исправан очекивало би се и постајање извесних количина амина при редукцији *N*-ацилованих хетероцикличних једињења, што међутим није случај.

б) Могуће је да се накнадна редукција комплекса (XVIII) с распадањем молекула врши у малој мери у извесним случајевима, али се ово не може прихватити као општи механизам редукције амида у алкохоле. Ако се редукција, напр. *N,N*-диетилбензамида врши на —15°, обрнутим додавањем али

са 0,5 мола литијум-алуминијум-хидрида на један мол амида, дакле с довољном количином за редукцију до алкохола или амина (и то било да се одједном дода сва количина редукционог средства, или прво 0,25 мола па после једног сата мешања на обичној температури друга половина), с накнадним загревањем, опет се добива бензалдехид у приносу од 33—35%, поред нешто мало бензил-алкохола (13—14%) и амина, а вишак литијум-алуминијум-хидрида остаје непромењен. То значи да је већ једном постали комплекс (XVIII) отпоран према даљем дејству редукционог средства.

в) Стога је највероватније да се редукција амида до алкохола врши с истовременим разлагањем молекула (или хидролизом), а преко комплекса (XXV). Из експерименталних резултата и чињенице да су приноси у добивеном алдехиду, при обрнутом начину рада на ниским температурама, добри у оним случајевима кад под нормалним условима постају алкохоли, произлази да је и редуктивно разлагање амида у алкохоле фаворизовано стерним утицајем а нарочито повећаном стабилношћу електронске структуре (XXIV), услед чега је истовремено ослабљена веза карбонилна група—азот.

Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане.

Редукција амида у амине

Општа метода за редукцију помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — У округли балон од једног литра с три грла снабдевеним механичком мешалицом са живиним затварачем, усправним кондензатором и левком за додавање, и заштићеним од влаге $CaCl_2$-цевима, суспендује се ситно спрашени литијум-алуминијум-хидрид (0,5 мола + 30% вишак) у анхидрованом етру (сушеном преко натријума), мешалица пусти у рад и кроз левак се лагано додаје етарски раствор амида (један мол) тако да етар у балону благо кључа. По завршеном додавању меша се и загрева још један сат до кључања (за дисупституисане амиде; код моносупституисаних деривата време загревања је назначено код сваког појединачног случаја). Затим се смеса охлади леденом водом и добивени редукциони комплекс као и вишак неупотребљеног литијум-алуминијум-хидрида разложе се пажљивим додатком воде, затим 15% раствора натријум-хидроксида и најзад опет воде (на *n g* $LiAlH_4$ потребно је узети и редом додавати *n* cm^3 воде, *n* cm^3 15% раствора *NaOH* и *3n* cm^3 воде). Меша се енергично још 20 минута а затим се смеса цеди на пумпи. Зрнаст талог се добро изапере анхидрованим етром (у извесним случајевима препоручљиво је талог екстраховати топлим етром), етарски раствори се испаре и охлађени остатак се третира 10% хлороводоничном или сумпорном киселином. Кисели раствор се екстрахује етром да би се удаљили неутрални и кисели производи, па се затим амин ослободи

додатком 15% раствора натријум-хидроксида (при чему треба споља хладити) и екстрахује етром. После сушења преко анхидрованог калијум-карбоната, калијум-хидроксида или магнезијум-сулфата, растварач се испари и остатак или дестилује или прекристалише.

N-Бензоилпиперидин. — Овај амид добивен је *Schotten-Baumann*-овом реакцијом с приносом од 90,2%.[19, 20].

Амид (9,5 *g*, 0,05 мола) растворен у анхидрованом етру (150 *cm*³) редукован је помоћу 1,25 *g* литијум-алуминијум хидрида у 100 *cm*³ етра и добивено је 8,2 *g* (93,3%) *N-бензилпиперидина*, т. кљ. 122° (15 *mm*). Његов *хидрохлорид* се топи на 178—179° (из смесе етанол-етар)[21], а *пикрат* на 178,5—179° (из етанола)[22].

Редукција је поновљена више пута, али с великим вишком литијум-алуминијум-хидрида (200—400% вишак) и са загревањем реакционе смесе 3, 6, 12 и 20 сати. Принос у добивеном амину није се побољшао и кретао се од 90,9—93,2%.

N-Ацетилпиперидин.

Добивање. — Анхидрид сирћетне киселине, 95% (40,8 *g*, 0,4 мола; 100% вишак), додаје се пиперидину (17 *g*, 0,2 мола) са сталним мешањем и хлађењем леденом водом у року од 15 минута. Раствор се меша још 10 минута на хладноћи, а затим се загрева један сат до кључања. Постала сирћетна киселина и вишак анхидрида предестилују се у вакуму од 20 *mm* тако да температура уљаног купатила не пређе 100° и остатак у балону, пошто се охлади, неутралише се 10% раствором натријум-хидроксида. Водени раствор екстрахује се бензолом (три пута по 50 *cm*³), органски слој изапере водом засићеном натријум-хлоридом и осуши преко калијум-карбоната. Добивено је 21,5 *g* (84,6%) *N*-ацетилпиперидина, т. кљ. 107—108° (16 *mm*).

Редукција. — 9,5 *g* *N*-ацетилпиперидина (0,075 мола) у 150 *cm*³ етра и 1,9 *g* хидрида у 150 *cm*³ етра дали су 7,8 *g* (92,3%) *N-етилпиперидина*, т. кљ. 126—128°. *Пикрат*, т. топљ. 168—169° (из етанола)[23].

N-Ацетил-1,2,3,4-тетрахидрохинолин.

Добивање. — Свеже предестиловани тетрахидрохинолин, т. кљ. 124—125° (15 *mm*) (21,3 *g*, 0,16 мола) и 95% анхидрид сирћетне киселине (41 *g*, 0,4 мола) загревају се 4 сата на воденом купатилу. Затим се реакциона смеса фракционо дестилује у вакуму при чему прво прелазе сирћетна киселина и неизреаговани анхидрид, а напослетку *N*-ацетиловано једињење на 162—163° (13,5 *mm*). Добивено је 25,2 *g* (90%).

Редукција. — Из 8,8 *g* *N*-ацетил-тетрахидрохинолина (0,05 мола) растворених у 130 *cm*³ етра и 1,25 *g* литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра добивено је 7,3 *g* (90,6%) *N-етил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина*, т. кљ. 130—132° (15 *mm*). Његов *пикрат* се топи на 117—118° (из етанола)[24].

N, N-Диетилбензамид. — 8,9 *g* (0,05 мола) амида (добивен из диетиламина и бензоилхлорида у етарском раствору[25]) редуковано помоћу 1,25 *g* литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра дало је 7,5 *g* (91,9%) *N, N-диетил-бензиламина*, т. кљ. 84—85° (12 *mm*). Награђен је *пикрат* који се топио на 120° (из етанола)[26].

N,N-Диетиламид никотинске киселине (корамин). — Овај амид награђен је према *Oxley*-у и *Partridge*-у[27] из никотинске киселине и бензолсулфон-диетиламида у приносу од 49%.

Корамин (8,9 *g*, 0,05 мола) растворен у анхидрованом етру (100 *cm*³) редукован је помоћу 1,25 *g* литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра. После разлагања реакционог комплекса, смеса се процеди и неоргански остатак екстрахује 3—4 пута топлим етром. Спојени етарски раствори осуше се преко калијум-карбоната, растварач испари и остатак одмах фракционо дестилује у вакуму. Добивено је 6,9 *g* (84,1%) 3-(*диетил-аминометил*)-*пиридина*, т. кљ. 108—109° (14 *mm*). Његов *дихидрохлорид*, добивен увођењем сувог хлороводоника у етарски раствор амина и прекристалисан из смесе апсолутни етанол — анхидровани етар, топио се на 184—185°[28].

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_{18}Cl_2N_2$ (237,18): *N*%, 11,81.
Нађено: *N*%, 12,07.

Иста редукција поновљена је али је загревање вршено 12 сати. Добивено је свега 60% амина, а у дестилационом балону заостаје смола која се при повишавању температуре распада.

Ако се редукција корамина (7,5 *g*, 0,042 мола) у анхидрованом етру (100 *cm*³) врши на 0° с теориском количином хидрида (0,8 *g*, 0,021 мол) растворeног у 70 *cm*³ етра и без накнадног загревања, при фракционој дестилацији у вакуму добива се 2,8 *g* (40,6%) *амина*, т. кљ. 103—103,5° (11 *mm*), 0,85 *g* (18,5%) 3-*пиридил-метанола*, т. кљ. 139—144° (11 *mm*) и 1,1 *g* (15%) непромењеног амида, т. кљ. 157—158 (11 *mm*). Карбинол је окарактерисан *пикратом*, т. топљ. 158° (из етанола)[29].

Ацетанилид. — Амид (5,95 *g*, 0,044 мола) у анхидрованом етру (500 *cm*³) редукован је помоћу 2,5 *g* (0,066 мола; 200% вишак) литијум-алуминијум хидрида у 120 *cm*³ етра. Реакциона смеса загревана је пет сати, разложена и процеђена на пумпи. Неоргански талог екстрахован је по два пута етром и хлороформом, растварачи отерани и остатак третиран 10% хлороводоничном киселином (25 *cm*³). Кисели раствор је континуално екстрахован етром (6 сати), а затим је амин ослобођен додатком 15% натријум-хидроксида (30 *cm*³). После екстракције, сушења и дестилације добивено је 4,95 *g* (92,9%) *N-етиланилина*, т. кљ. 93—94° (17 *mm*); *пикрат*, т. топљ. 138° (из бензола)[30].

Ако се време загревања, после додатка ацетанилида етарској суспензији хидрида, скрати на један сат, принос у амину износи свега 72,2% (3,85 *g*.).

Бутиранилид.

Добивање. – У округли балон од 250 *ml* снабдевеним усправним кондензатором кроз који не протиче вода а на чијем се горњем крају налази термометар и одводна цев спојена за суд за примање течности, стави се 37,2 *g* (0,4 мола) анилина, 38,8 *g* (0,44 мола) бутерне киселине и 0,1 *g* цинка у праху. Смеса се загрева до кључања тако да температура на врху кондензатора буде 100—101° при чему вода лагано дестилује. После три и по сата још врућ раствор се сипа у танком млазу у 750 *cm*³ хладне воде с енергичним мешањем и остави се да стоји 2—3 сата на 0°. Издвојени анилид се цеди на пумпи, изапере хладном водом и прекристалише из смесе етанол (250 *cm*³) — вода (300 *cm*³) с додатком 2—3 *g* активног угља. После стајања на хладноћи, бео кристалан талог процеђен је и осушен у вакум-ексикатору преко фосфор-пентоксида. Добивено је 46 *g* (70,8%) бутиранилида, т. топљ. 95-96°.

Редукција. — Из 6,5 *g* амида (0.04 мола) у 400 *cm*³ етра и 2,3 *g* хидрида (0,06 мола; 200% вишак) у 100 *cm*³ етра, после 7 сати загревања и изоловања као што је описано за ацетанилид, добивено је 5,5 *g* (92,1%) *N-бутиланилина*, т. кљ . 118,5—119,5° (14,5 *mm*). Његов *хидрохлорид*, награђен увођењем сувог хлороводоника у бензолски раствор амина и прекристалисан из етилацетата, топи се на 114—115° [31, 32].

Ако се загревање врши један сат под иначе истоветним условима принос у амину опада на 77,1%.

N-Цинклохексил-ацетамид. - Овај амид добивен је из анхидрида сирћетне каселине и цинклохексиламина у приносу од 70,4% [33, 34].

5,9 *g N*-Циклохексил-ацетамида (0,042 мола) растворено у 300 *cm*³ анхидрованог етра редуковано је помоћу 2,4 *g* литијум-алуминијум-хидрида (0,063 мола; 200% вишак) у 150 *cm*³ етра. Редукциона смеса загревана је 36 сати до кључања. Остатак, после испаравања етра, закисељен је 10% хлороводоничном киселином (25 *cm*³) и раствор је континуално екстрахован етром (8 сати) да би се удаљио неизреаговани амид. Додатком 15% раствора натријум-хидроксида, екстракцијом етром, сушењем и дестилацијом добивено је 4,7 *g* (88%) *N-етилциклохексиламина*, т. кљ. 159-162. Ради идентификовања награђен је *супституисани фенилкарбамид*, т. топљ. 124-125° (из апсолутног етанола)[35].

Редукција је поновљена али је време загревања смањено на 24 сата. Из киселог раствора добивено је 0,9 *g* (15,2%) непромењеног амида, т. топљ. 106°, а принос у амину износио је 82,4% (4,4 *g*).

Ако се реакциона смеса загрева свега један сат добива се 2,1 *g N*-етил-циклохексиламина (принос 39,3%) и регенерише се 3,45 *g* (58,4%) полазног производа.

N - Циклохексил-бензамид. — Овај амид добивен је *Schotten-Baumann* - овом реакцијом из циклохексиламина и бензоилхлорида у приносу од 88%[33,36].

Пошто је *N*-циклохексил-бензамид тешко растворан у етру, између балона за редукцију и усправног кондензатора стављен је *Soxhlet*-ов екстракциони апарат са 6,1 *g* (0,03 мола) амида, а у балон 2 *g* литијум-алуминијум-хидрида (0,053 мола; 250% вишак) суспендованог у 400 *cm*³ етра. Хидридни раствор је загреван до кључања док сва супстанца није екстрахована (20 сати), а затим је загревање продужено још 14 сати. Даље је рађено као код претходног амида и добивено је 5,1 *g* (89,5%) *N - циклохексил-бензиламина*, т. кљ. 143-144° (13 *mm*). Његов *супституисани фенилкарбамид* има т. топљ. 121-122° (из апсолутног етанола)[37].

Ако се одмах после завршене екстракције загревање прекине принос у амину износи свега 54,6% (3,1 *g*).

Редукција амида до алкохола

N-Бензоил-1,2,3,4-*тетрахидрохинолин* (I).

Добивање. — Бензоилхлорид (29,5 *g*, 0,21 мол; 5% вишак) додаје се лагано смеси тетрахидрохинолина (26,6 *g*, 0,2 мола) и анхидрованог пиридина (100 *cm*³) (осушеног и дестилованог преко чврстог калијум-хидроксида), са сталним мешањем и спољашњим хлађењем ледом, тако да температура у балону не пређе 18—20°. Пошто је додавање завршено реакциона маса се загрева 45 минута на воденом купатилу, а затим се још врућа смеса сипа у танком млазу. с енергичним мешањем, у 700 *g* смесе ситног леда и воде. Раствор се закисели (до промене боје конго-хартије) концентрованом хлороводоничном киселином (око 70 *cm*³). Смеса се процеди на пумпи и талог добро испресује тако да буде скоро сув, а затим се прекристалише из етанола (50—55 *cm*³). После 12 сати стајања на 5° издвојени бели кристали се цеде и суше у вакуму преко фосфор-пентоксида. Добивено је 40,5 *g* (85%) *N* бензоил-тетрахидрохинолина, т. топљ. 75—76°[38]. Још једна кристализација из етонола повећава тачку топљења на 77°.

Редукција. — Амид (8,54 *g*, 0,036 мола) растворен у анхидрованом етру (170 *cm*³) редукован је помоћу 1,5 *g* литијум-алумијум-хидрида у 120 *cm*³ етра. После испаравања етарског раствора остатак је третиран са 30 *cm*³ 10% хлороводоничне киселине и екстрахован етром. Етарски слој осушен је преко анхидрованог магнезијум-сулфата, етар испарен и остатак фракционисан у вакуму. Добивено је 2,06 *g* (52,9%) *бензил-алкохола* (III), т. кљ. 92—92,5° (12 *mm*), који је окарактерисан *фенилуретаном**), т. топљ. 78°[39], и 3,08 *g* (38,3%) *N-бензил*-1,2,3,4-*тетрахидрохинолина* (II), т. кљ. 160° (0,8 *mm*). То је

*) И у свим осталим случајевима бензил-алкохол је идентификован у облику фенилуретана.

густо, безбојно уље које при стајању у смеси лед-со очврсне. Прекристалисан из етанола издваја се у облику белих иглица. т. топљ. 36,5—37° [40]. Нерастворан је у води и разблаженим киселинама, а и у концентрованим киселинама се тешко раствара.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{17}N$ (223,30): C%, 86,05; H%, 7,67; N%, 6,27.
Нађено: C%, 86,22; H%, 7,48; N%, 6,49.

Охлађеном киселом воденом раствору додато је 30 *cm*³ 15% раствора натријум-хидроксида до јако алкалне реакције и ослобођена база екстрахована је етром. После сушења анхидрованим калијум-карбонатом, етар је отеран и остатак дестилован у вакуму. Добивено је 2,2 *g* (45,9%) 1,2,3,4-*тетрахидрохинолина* (IV), т. кљ. 121—122° (12 *mm*). Његов *хидрохлорид* се топи на 180 - 181° (из етанола)[41].

Редукција је поновљена али с већим вишком хидрида (3,4 *g*, 0,09 мола; 400% вишак) у 150 *cm*³ етра. Добивено је 1,92 *g* (49,4%) бензил-алкохола, 3,12 *g* (38,8%) бензил-тетрахидрохинолина и 2,17 *g* (45,3%) тетрахидрохинолина.

Иста редукција с 2,1 *g* литијум-алуминијум-хидрида (0,054 мола; 200% вишак) и загревањем од 3 сата дала је 2,06 *g* (52,9%) алкохола, 3,1 *g* (38,6%) *N*-алкиламина и 2,25 *g* (46,9%) тетрахидрохинолина.

Кад се загревање продужи на 12 сати с истом количином хидрида (2,1 *g*) добива се 2 *g* (51,4%) бензил алкохола, 3,02 *g* (37,6%) *N*-бензил-тетрахидрохинолина и 2,1 *g* (45,3%) тетрахидрохинолина.

Ако се редукција *N*-бензоил-тетрахидрохинолина врши на 0° или 5°, помоћу 1,5 *g* редукционог средства, с накнадним мешањем од 10 минута на обичној температури, добива се 2,86 *g* (73,5%) *бензил-алкохола*, 1,72 *g* (21,4%) *N-бензил-1,2,3,4-тетрахидрохинолина* и 3,46 *g* (72,4%) 1,2,3,4-*тетрахидрохинолина*.

N-Бензоил-дифениламин (V). — Овај амид направљен је из дифениламина и бензоилхлорида у етарском раствору с приносом од 84,3% [42].

N-Бензоил-дифениламин (10,9 *g*, 0,04 мола) суспендован у смеси етар (150 *cm*³) - бензол (50 *cm*³) редукован је на 5° помоћу 1,5 *g* (0,04 мола; 100% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра. Смеса је загревана 4 сата а затим је рађено као што је описано код *N*-бензоил-тетрахидрохинолина. Из киселог раствора добивено је екстракцијом 3,26 *g* (75,7%) *бензил-алкохола* (III), т. кљ. 97—100° (15 *mm*) и 4,95 *g* (73,2%) *дифениламина* (VI), т. кљ. 160—164° (5 *mm*), који стајањем очврсне и топи се на 53—54° [43]. Његов *N-нитрозодериват*, прекристалисан из метанола, топи се на 67—68° [43].

Алкални раствор екстрахован етром дао је, после испаравања растварача и прекристалисавањем талога из врућег

етанола, 1.64 *g* (15,8%) *N-дифенил-бензиламина* (VII), т. топљ. 88° [44].

N-Ацетилпирол. — 7,6 *g* (0,07 мола) амида (добивеног на начин који су описали *Ciamician* и *Dennstedt*[45]) у 120 *cm*³ анхидрованог етра редуковано је помоћу 2,3 *g* (75% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 150 *cm*³ етра. После једног сата загревања комплекс и вишак хидрида су разложени, смеса процеђена и етарски раствор брзо осушен анхидрованим калијум-карбонатом. Добивено је 3,9 *g* (82,9%) *пирола*, т. кљ. 127—130°. Како *N*-етилпирол има исту тачку кључања (129—130°) то је пирол идентификован као *калијумпирол*. Дестилат, добивен испаравањем етарског раствора још једанпут је осушен преко калијум карбоната и већи део етра фракционо предестилован. Из остатка, *етил-алкохол* је доказан помоћу 3,5-динитро-бензоил-хлорида на уобичајан начин. Добивени *динитробензоат* топио се на 93° [39].

N-Бензоилпирол. — Овај *N*-ациловани дериват добивен је из калијумпирола и бензоилхлорида у анхидрованом толуолу с приносом од 65% [46,47].

Из 8,6 *g* (0,05 мола) *N*-бензоилпирола у 150 *cm*³ етра и 1,66 *g* (75% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра добивено је 2,9 *g* (85,6%) *пирола*, т. кљ. 126—131° и 4,3 *g* (80%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 201—205°. Рађено је као код *N*-ацетилпирола.

N-Ацетилиндол. — Овај ацилиндол справљен је из индол-магнезијум-јодида и етилацетата, према методи коју је отисао *Putochin* [48]. Полазећи од 9 *g* (0,077 мола) индола добивено је 8 *g* (65,3%) безбојног амида, т. кљ. 145—147° (11 *mm*).

N-Ацетилиндол (7,96 *g* 0,05 мола) растворен у анхидрованом етру (120 *cm*³) и редукован помоћу 1,66 *g* (75% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ етра дао је, после испаравања етра и етил-алкохола, 5,45 *g* (93%) *индола*, т. топљ. 52° [43] (прекристалисан из вруће воде). *Етил-алкохол* квалитативно је доказан као код *N*-ацетилпирола.

N-Бензоилиндол. — 8,85 *g* (0,04 мола) *N*-ацилованог индола (добивеног из натријуминдола и бензоилхлорида у приносу од 49,6% [49]) у 170 *cm*³ анхидрованог етра редуковано је помоћу 1,33 *g* (75% вишак) хидрида у 100 *cm*³ етра на уобичајан начин, тј. како је описано код ацетилпирола, и добивено је 4 *g* (92,5%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 79—81° (5 *mm*) и 4,2 *g* (89,5%) *индола*, т. кљ. 122,5—124° (5 *mm*), т. топљ. 51—52° [43].

N-Бензоилкарбазол. — Овај амид добивен је у приносу од 80,2% на начин који су описали *Stevens* и *Tucker*[50].

N-Бензоилкарбазол (4,9 *g*, 0,018 мола) растворен у анхидрованом етру (150 *cm*³) редукован је помоћу 0,6 *g* (75% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 80 *cm*³ етра. После једног сата загревања, у леду охлађена смеса се разложи 10% хлороводоничном киселином (100 *cm*³), етар одвоји и водени

раствор екстрахује једанпут етром (20 *ст*³). Спојени етарски екстракти се осуше преко анхидрованог натријум-сулфата и испаре на малу запремину (око 30 *ст*³), при чему почиње да кристалише карбазол. Смеса се охлади на —5°, бео љуспаст талог се процеди на пумпи (под слабим притиском) и изапере са 10 *ст*³ хладног хлороформа. Спојени филтрати се поново концентрују (до 10 *ст*³), охладе на —5°, процеде и талог изапере са мало хлороформа. Добивени *карбазол* (2,7 *g*, 90%), прекристалисан из етанола, топи се на 239—240°. Из преосталог раствора дестилацијом у вакуму добивено је 1,56 *g* (80,4%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 98—101° (15 *mm*). У балону је још остало мало карбазола.

N, N-Диетиламид циметне киселине. — Овај диетиламид добивен је из хлорида циметне киселине и диетиламина у бензолу с приносом од 98%[51].

Редукција *N, N*-диетиламида циметне киселине (10,3 *g*, 0,05 мола) у 150 *ст*³ анхидрованог етра помоћу 1,66 *g* (75% вишак) литијум-алуминијум-хидрида извршена је као што је описано код *N*-ацетилпирола. Добивено је 1,8 *g* (29,8%) *циметалкохола*, т. кљ. 140–143° (13 *mm*), т. топљ. 33–34°, који је окарактерисан својим *фенилуретаном*, т. топљ. 90–90,5°[39].

Редукција секундарних амида

N, N-Диацетиланилин (*VIIIa*). — 8,9 *g* (0,05 мола) секундарног амида (добивеног из ацетанилида и анхидрида сирћетне киселине у приносу од 73,5%[52,53]) растворено у смеси етар (100 *ст*³)-бензол (20 *ст*³) редуковано је помоћу 2,85 *g* (50% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 100 *ст*³ етра по општој методи (вид. стр. 358). Добивено је 5,3 *g* (88%) *N-етиланилина* (IXa), т. кљ. 82—83,5° (10 *mm*). Идентификован је као *пикрат*, т. топљ. 138°[30], и као *хидрохлорид*, т. топљ. 176—177°[43], који не показују депресију када се помешају с одговарајућим дериватима *N*-етиланилина добивеног редукцијом ацетанилида помоћу литијум-алуминијум-хидрида (в. стр. 360).

N, N-Дибензоиланилин (VIIIб.).— Овај диациламин награђен је из бензанилида и бензоилхлорида у анхидрованом пиридину с приносом од 71,4%[54].

Секундарни амид (12 *g*, 0,04 мола) у смеси етар (120 *ст*³)-бензол (50 *ст*³) редукован је помоћу 2,3 *g* (50% вишак) литијум-алуминијум-хидрида у 80 *ст*³ етра. Екстракцијом закисељеног раствора, после сушења и испаравања етра, добивено је 4,15 *g* (90,7%) *бензил-алкохола* (Xb), т. кљ. 96—98° (14,4 *mm*). Етарски екстракт алкалног раствора дао је после удаљавања растварача производ који при стајању у смеси лед-со очврсне. Кристализацијом из лигроина (т. кљ. 80–90°) добивено је 6,2 *g* (85,2%) *N-бензиланилина* (IXb), т. топљ. 36—37°[43]. Његов *N-нитрозо-деривати* топи се на 58° (из етанола)[43].

Редукција амида до алдехида

Добивање етарског раствора литијум-алуминијум-хидрида одређене концентрације. — Ми смо за наше редукције обично употребљавали 1% растворе хидрида које смо справљали на следећи начин. У округли балон с два грла, снабдевеним механичком мешалицом са живиним затварачем и усправним кондензатором с натрон-кречном цеви на слободном крају, стави се ситно спрашени литијум-алуминијум-хидрид и анхидровани етар у количинама које одговарају 1% раствору, при чему се још дода 10—15% вишак хидрида с обзиром на нерастворљивост материјала, нечистоће, влагу итд. Са сталним мешањем смеса се загрева до благога кључања неколико сати. Када се нерастворни део више не смањује мешање и грејање се обуставе и садржина балона се брзо процеди кроз широк Бухнеров левак са дном од порозног стакла у висок цилиндар који се затвори запушачем снабдевеним натрон-кречном цеви. После 24 сата стајања обично се награди мало нерастворног литијум- и алуминијум-хидроксида, услед присутне влаге, који се слегну на дно цилиндра и које није потребно процедити. Овако добивени раствор, ако је добро заштићен од влаге, не мења концентрацију недељама.

Садржај литијум-алуминијум-хидрида у раствору одређивали смо по *Felkin*-у[55] јодометриски на основу следеће једначине:

$$LiAlH_4 + 2J_2 \longrightarrow 2H_2 + LiJ + AlJ_3$$

Одређена запремина раствора који садржи око 1 ммол хидрида дода се брзо и с мешањем 0,4 *N* раствору јода у бензолу (20 *cm*³). После 2—3 минута дода се 100 *cm*³ воде и 4—5 капи глацијалне сирћетне киселине и вишак јода се титрује стандардним 0,1 *N* раствором натријум-тиосулфата. Изврши се и титрација контролне пробе под истим условима и концентрација хидридног раствора (грама литијум-алуминијум-хидрида у 100 *cm*³ раствора) израчунава се из следећег израза:

$$C = 9{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{V_k - V_n}{V_r} \cdot F$$

где је V_r = узета запремина хидридног раствора, V_k = запремина тиосулфатног раствора утрошена у контролној проби, V_n = запремина тиосулфатног раствора употребљена за титрацију вишка неизреагованог јода, F = фактор раствора натријум-тиосулфата.

Раствору *N,N-диетилбензамида* (6,38 *g*, 0,036 мола) у анхидрованом етру (120 *cm*³) додато је у року од 15 минута на —15° (хлађење лед-со) 34 *cm*³ етарског раствора хидрида који садржи 0,34 *g* (0,009 мола) литијум-алуминијум-хидрида; меша се још пола сата на —15°, па један сат на обичној температури. Реакциони производ разложен је водом (3 *cm*³)

и неоргански талог растворен у 40 *cm*³ 10% сумпорне киселине. Етарски слој је одвојен, водени раствор екстрахован једанпут етром (30 *cm*³) и етарски екстракти осушени преко натријум-сулфата при чему се дода мала количина хидрохинона. Фракционом дестилацијом у вакуму добивено је 1,4 *g* (36,6%) *бензалдехида*, т. кљ. 73—75° (19 *mm*), 0,45 *g* (11,6%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 104—106° (19 *mm*) и 1,8 *g* (28,2%) неизреагованог амида, т. кљ. 152—153° (19 *mm*). Бензалдехид је окарактерисан *семикарбазоном*, т. топљ. 222—223[39].

N-бензоилпиперидин (6,81 *g*, 0,036 мола), редукован на исти начин, дао је 1,8 *g* (47,1%) *бензалдехида**, 0,7 *g* (17,9%) *бензил-алкохола* и 1,4 g (20,5%) неизреагованог амида, т. кљ. 181—182° (14 *mm*).

Из *N-бензоил*-1,2,3,4-*тетрахидрохинолина* (8,54 *g*, 0,036 мола) растворeног у 250 *cm*³ етра добивено је 1,87 *g* (49%) *бензалдехида* и 0,53 *g* (13,7%) *бензил-алкохола*.

N,N-Диетиламид никотинске киселине (6,42 *g*, 0,036 мола) редукован је на сличан начин, с том разликом што је награђени комплекс разложен влажним етром, талог одвојен цеђењем на пумпи и екстрахован два пута са по 25 *cm*³ етра и два пута са по 25 *cm*³ врућег хлороформа. После сушења анхидрованим калијум-карбонатом, растварачи су испарени и остатак је фракционо дестилован у вакуму. Добивено је 0,5 *g* (12,9%) 3-*пиридилалдехида*, т. кљ. 83—87° (11 *mm*), 0,3 *g* (5,1%) 3-(*диетил-амино-метил*)-*пиридина*, т. кљ. 101—105° (11 *mm*), 1,1 *g* (28%) 3-*пиридил-метанола*, т. кљ. 138—143° (11 *mm*) и 1,6 *g* (24,9%) неизреагованог амида, т. кљ. 156—158° (11 *mm*). Никотиналдехид је идентификован као *тиосемикарбазон*, т. топљ. 213—214°[29], а 3-пиридил-метанол као *пикрат*, т. топљ. 158—159°[29].

N-Етилбензанилид.

Добивање. — *N*-Етиланилин (12,1 *g*, 0,1 мол) и 15,5 *g* бензоил-хлорида (0,1 мол + 10% вишак) загревају се у пиридину (40 *cm*³) два сата на воденом купатилу. Врућа смеса се сипа у ледену воду (200 *cm*³), процеди се, талог се изапере водом, 5% раствором натријум-бикарбоната и опет водом, и прекристалише се из лигроина (т. кљ. 80—100°). Добивено је 18,5 *g* (82%) амида, т. топљ. 60°.

Редукција. — *N*-Етилбензанилид (8,1 *g*, 0,036 мола) редукован је као што је описано за диетилбензамид (вид. стр. 366) и добивено је 2,55 *g* (66,8%) *бензалдехида*, т. кљ 71—73° (17 *mm*) и 0,36 *g* (9,3%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 101—103° (17 *mm*).

N-Бензоил-дифениламин (*V*) (10,9 *g*, 0,04 мола) растворен у смеси диоксан (50 *cm*³)-етар (50 *cm*³) редукован је додатком 40 *cm*³ раствора који садржи 0,38 *g* (0,01 мол) литијум-алуминијум-хидрида, на —15°. После три сата мешања на 0°

*) Ако није другојачије наведено бензалдехид је увек идентификован као семикарбазон.

разложено је влажним етром, смеса је процеђена, раствор осушен преко анхидрованог магнезијум-сулфата и растварачи су предестиловани с употребом фракционе колоне. Дестилацијом у вакуму добивено је 3,2 *g* (75%) *бензалдехида*, т. кљ. 68—70° (15,5 *mm*), 0,2 *g*. (4,7%) *бензил-алкохола*, т. кљ. 97—100° (15,5 *mm*) и 5,4 *g* (80%) *дифениламина*. т. кљ. 166—169° (7 *mm*); *N-нитрозо-деривати*, т. топљ. 67—68°[43].

N-Бензоилпирол (6,85 *g*, 0,04 мола) у 100 *cm*³ етра редукован је на —10° помоћу 0,38 *g* (0,01 мол) хидрида у 38 *cm*³ раствора. Смеса се меша пола сата на —10° па један сат на обичној температури; затим се разложи влажним етром и процеди. Неоргански талог се добро изапере етром, етарски раствори осуше брзо преко калијум-карбоната и испаре. Добивено је 2,2 *g* (82,1%) *пирола*, т. кљ. 126—130° и 2,3 *g* (54,1%) *бензалдехида*, т. кљ. 175—178°

Иста редукција на 0° дала је 2 *g* (74,5) *пирола* и 2,2 *g* (51,7%) *бензалдехида*.

N-Бензоилиндол (8,85 *g*, 0,04 мола) редукован је као *N*-бензоилпирол. Пошто се етар испари на малу запремину, дода се фенилхидразин (4,3 *g*, 0,04 мола), смеса охлади на 0°, процеди и талог прекристалише из етанола. Добивено је 4,35 *g* (55,5%) *бензалдехид-фенилхидразона*, т. топљ. 157—158°[39].

Иста редукција на 0° дала је 4,2 *g* (53,5%) *бензалдехид-фенилхидразона*.

N-Бензоилкарбазол (4,9 *g*, 0,018 мола) у 150 *cm*³ етра редукован је на —15° постепеним додатком 0,17 *g* (0,0045 мола) литијум-алуминијум-хидрида у 18,5 *cm*³ раствора. После пола сата мешања на —15° и једног сата на обичној температури, редукциони производ је разложен водом (3 *cm*³) и талог растворен у 50 *cm*³ 10% хлороводоничне киселине. Органски слој се одвоји и водени раствор екстрахује једанпут етром (20 *cm*³). Спојени етарски екстракти осушени су преко натријум-сулфата при чему је додата мала количина хидрохинона и раствор је концентрован до појаве белог талога (25—30 *cm*³). Смеса се охлади на —5°, процеди и карбазол изапере с мало етра. Течност се поново испари до 15 *cm*³ и без обзира на мали талог третира са 1,9 *g* (0,018 мола) фенилхидразина. Из процеђеног и осушеног *бензалдехид-фенилхидразона* преостали карбазол је удаљен сублимацијом у вакуму (119° на 0,09 *mm*) и фенилхидразон је прекристалисан из етанола. Добивено је 2,1 *g* (60%), т. топљ. 157—157,5°[39]. *Карбазол* је прекристалисан из етанола и топио се на 239—241°; принос 83,3% (2,5 *g*).

Иста редукција, поновљена на 0°, дала је 1,94 *g* (55%) *бензалдехида* у облику *фенилхидразона* и 2,4 *g* (80%) *карбазола*.

N-Цинамоилкарбазол (XI).

Добивање. — Карбазол (16,7 *g*, 0,1 мол) и мали вишак хлорида циметне киселине (17,5 *g*, 0,105 мола) загревају се

на уљаном купатилу један сат на 185—195°, с повременим мућкањем. Пошто се смеса охлади, дода се 50 *cm*³ апсолутног етанола, загреје 15 минута на 60° и затим охлади на 0°. Издвојени амид прекристалисан је из етанола до константне тачке топљења. (Ако је производ обојен додаје се при кристализацији мало активног угља). Добивено је 19 7 *g* (66,3%) амида, т. топљ. 96,5—97°.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{15}NO$ (297,34): *C*%, 84,82; *H*%, 5,09; *N*%, 4,71.
Нађено: *C*%, 84,69; *H*%, 5,25; *N*%, 4,82.

Редукција. — *N*-Цинамоилкарбазол (5,9 *g*, 0,02 мола) у анхидрованом етру (150 *cm*³) редукован је на —10° обрнутим додавањем литијум-алуминијум хидрида (0,19 *g*, 0,005 мола) у 20,5 *cm*³ раствора. Мешање је продужено још 30 минута на —10°, а затим један сат на обичној температури. Редукциони комплекс разложен је влажним етром, смеса је процеђена, етарски раствор осушен преко магнезијум-сулфата, испарен на малу запремину и затим третиран као што је описано код претходног амида. Добивено је 3 *g* (89,8%) *карбазола*, т. топљ. 240° и 2,01 *g* (45,2%) *цимталдехид фенилхидразона* (XII), т. топљ. 166—167° [39]).

Иста редукција на 0° дала је 3 *g* (89,8%) *карбазола* и 1,98 *g* (45%) *цимталдехид-фенилхидразона*.

Извод

На основу проучавања дејства литијум-алуминијум-хидрида на моно- и дисупституисане амиде киселина разрађена је општа препаративна метода за добивање амина из одговарајућих амида, која даје боље приносе, у краћем времену и с мање материјала, од раније описаних редукција помоћу литијум-алуминијум-хидрида. На овај начин већи број амида редукован је у амине с врло добрим приносима који су се кретали од 84—93%.

Испитивани су услови под којим постају алкохоли или алдехиди редуктивним разлагањем амида помоћу литијум-алуминијум-хидрида и нађено је да се амиди с великим стерним утицајем на азотовом атому, затим *N*-арил-*N*-алкиламиди, *N*,*N*-диариламиди и *N*-ацилована хетероциклична једињења ароматичног карактера, као пироли, индоли и карбазоли, редукују под нормалним условима углавном до алкохола и секундарних амина, при чему се молекул распада. При модифкованој експерименталној техници ова једињења дају алдехиде у добрим приносима.

N-Арил-секундарни амиди редукују се с елиминовањем једне ацил-групе дајући алкохоле и секундарне амине.

Предложен је механизам за објашњење тока ових редукција, а који је у сагласности с експерименталним чињеницама.

Српска академија наука
Хемиски институт
и
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 5 јануара 1954

SUMMARY

The Reduction of Acid Amides with Lithium Aluminum Hydride

by

V. M. Mićović and M. Lj. Mihailović

An extensive study on the behavior of acid amides towards lithium aluminum hydride has been carried out and a general preparative procedure has been evolved for the preparation od amines from the corresponding amides, which gives better yields, in chorter time and with less material, than former reductions with lithium aluminum hydride. According to this method several mono- and di-substituted amides hawe been reduced to amines in very good yields (84—93%).

Conditions have been studied under which alcohols and aldehydes are formed by the reduction of amides with lithium aluminum hydride. It was found that amides with big steric hindrance on the nitrogen atom, *N*-aryl-*N*-alkyl-amides, *N*, *N*-diaryl-amides and *N*-acylated heterocyclic compounds with aromatic character, namely pyrroles, indoles and carbazoles, are reduced under normal conditions to alcohols and secondary amines with decomposition of the molecule. By applying special conditions, these compounds gave, by reductive decomposition, aldehydes in good yields.

N-Aryl-secondary amides are reduced with elimination of an acyl-group to alcohols and secondary amines.

A mechanism has been proposed to explain the course of these reductions.

Serbian Academy of Sciences
Institute of Chemistry
and
Institute of Chemistry
of the
Faculty of Sciences

Received January 5th, 1954.

Литература

1) *R. Nystrom* и *W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3738 (1948).
2) *A. Uffer* и *E. Schlittler*, Helv. Chim. Acta, **31**, 1397 (1948).
3) *L. Friedman*, Abstracts of Papers, 116th Meeting American Chemical Society, Atlantic City (N. Y.), септембар 18—23, 1949, стр. 5M; [*A. W. Johnson*, Ann. Repts on Progress Chem. (Chem. Soc. London), **46**, 144 (1949)].
4) *L. I. Smith* и *E. R. Rogier*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4047 (1951).
5) *F. Wevgand* и *D. Tietjen*, Chem. Ber., **84**, 625 (1951).
6) *L. Birkofer* и *A. Birkofer*, Chem. Ber., **85**, 286 (1952).
7) *D. R. Husted* и *A. H. Ahlbrecht*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5422 (1952).
8) *P. Karrer*, *M. Suter* и *P. Waser*, Helv. Chim. Acta, **32**, 1936 (1949).
9) *A. W. Burgstahler*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3021 (1951).
10) *R. Dahlbom* и *T. Ekstrand*, Acta Chem. Scand., **5**, 102 (1951).
11) *K. Eiter* и *O. Svierak*, Monatsh., **82**, 186 (1951).
12) *A. Stoll*, *A. Hofmann* и *Th. Petrzilka*, Helv. Chim. Acta, **34**, 1954 (1951).
13) *A. McCoubrey* и *D. W. Mathieson*, J. Chem. Soc., **1951**, 2851.
14) *K. Eiter* и *O. Svierak*, Monatsh., **83**, 1453 (1952).
15) *R. H. Wiley*, *O. H. Borum* и *L. Bennett*, *Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2899 (1949).
16) *W. G. Brown*, Org. Reactions, **6**, 471, 479 (1951).
17) *L. H. Trevoy* и *W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1675 (1949).
18) *A. L. Morrison*, *R. F. Long* и *M. Königstein*, J. Chem. Soc. **1951**, 952.
19) *C. S. Marvel* и *W. A. Lazier*, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 101 (1948), Sec. Edition.
20) *A. I. Vogel*, Practical Organic Chemistry, Second Edition, Longmans, Green and Co., London, 1951, стр. 476.
21) *F. Haase* и *R. Wolffenstein*, Ber., **37**, 3232 (1904).
22) *T. J. King*, J. Chem. Soc., **1951**, 898.
23) *M. S. Kharasch* и *C. F. Fuchs*, J. Org. Chem., **9**, 359 (1944); [Chem, Abstr., **38**, 6283 (1944)].
24) *H. Decker*, Ber., **36**, 2572 (1903).
25) *F. Hallmann*, Ber., **9**, 846 (1876).
26) *B. Flürscheim* и *E. L. Holmes*, J. Chem. Soc., **1926**, 1568.
27) *P. Oxley* и *M. W. Partridge*, J. Chem. Soc., **1946**, 763.
28) *E. C. Kornfeld*, J. Org. Chem., **16**, 131 (1951).
29) *V. M. Mićović* и *M. Lj. Mihailović*, Rec. trav. chim., **71** 970 (1952); Гласник хем. друштва, **18**, 105 (1953).
30) *J. Meisenheimer*, *L. Angermann*, *O. Finn* и *E. Vieweg*, Ber., **57**, 1750 (1924).
31) *J. Reilly* и *J. W. Hickinbottom*, J. Chem. Soc., **117**, 129 (1920).
32) *J. von Braun* и *R. Murjahn*, Ber., **59**, 1204 (1926).
33) *A. Baeyer*, Ann., **278**, 104 (1893).
34) *W. Scharvin*, Ber., **30**, 2863 (1897).
35) *P. Sabatiers* и *J. B. Senderens*, Compt. rend., **138**, 1258 (1904),
36) *W. Markownikow*, Ann., **302**, 27 (1898)
37) *P. Sabatiers* и *A. Mailhé*, Compt. rend., **153**, 1204 (1911).
38) *J. von Braun* и *A. Steindorff*, Ber., **37**, 4726 (1904).
39) *F. Wild*, Characterisation of Organic Compounds, Cambridge University Press, 1947, стр. 82 i 138.
40) *E. Wedekind*, Ber., **35**, 178 (1902).
41) *L. Hoffmann* и *W. Königs*, Ber., **16**, 729 (1883).
42) *A. Bernthsen*, Ann., **224**, 12 (1884).
43) *S. M. McElvain*, The Characterization of Organic Compounds, The Macmillan Company, New York, 1949, стр. 210 i 211.
44) *R. D. Desai*, J. Indian Inst. Sci., **7**, 235 (1924); [Chem. Zentr., I, **1925**, 1298.].
45) *G. L. Ciamician* и *M. Dennstedt*, Ber., **16**, 2348 (1883).
46) *A. Pictet* и *S. Rudstein*, Ber., **37**, 2796 (1904).

47) *J. L. Rainey* и *H. Adkins*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1108 (1939).
48) *N. Putochin*, Ber., **59**, 1987 (1926).
49) *R. Weissgerber*, Ber., **43**, 3520 (1910).
50) *Th. S. Stevens* и *S. H. Tucker*, J. Chem. Soc., **123**, 2140 (1923).
51) *N. H. Cromwell* и *J. A. Caughlan*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 903 (1945).
52) *G. Young*, Chem. News, **76**, 77 (1897); [Chem. Zentr., II, **1897**, 548].
53) *J. J. Sudborough*, J. Chem. Soc., **79**, 533 (1901).
54) *M. P. Freundler*, Bull. soc. chim. France, (3) **31**. 627 (1904).
55) *H. Felkin*, Bull. soc. chim. France, **1951**, 306 и 347.

Синтеза неких кватернерних амонијум-соли виших алкил- и алкенил-бис (2-хидроксиетил)-амина и њихово бактерицидно дејство*)

од

Ђ. Стефановића и J. C. Ћирића**)

Већ дуже време врше се истраживања квартернерних амонијумових соли типа I које се састоје из најмање једног дугачког низа од 8-18 угљеникових атома односно радикала виших масних киселина (C_nH_{2n+1}-) и три иста или различита проста алкилна или арилалкилна остатка (R):

$$\left[C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{N}}-R\right]^{+}A^{-}$$

I

Код соли овог типа високомолекуларни хидрохобни остатак се јавља као катјон, за разлику од обичних сапуна (II), алкил-сулфата (III), алкил-сулфоната (IV) и алкил-фосфата (V) у којим се овај јавља као анјон:

$$\underset{\text{II}}{[RCOO]^{-}Me^{+}}\quad \underset{\text{III}}{[ROSO_3]^{-}\ Me^{+}}\quad \underset{\text{IV}}{[RSO_3]^{-}\ Me^{+}}\quad \underset{\text{V}}{[ROPO_3]^{2-}\ Me^{2+}}$$

Због тога се овакве кватернерне амонијумове соли називају не сасвим најправилније „инвертним сапунима“ или тачније „катјонско-активним“ колоидним електролитима. Оне се одликују изванредним капиларно-активним особинама и претстављају изврсна средства за прање, квашење и емулговање.

Од нарочитог је значаја то што високомолекуларне кватарнерне амонијумове соли типа I имају изразито бактерицидно дејство према свим врстама патогених бактерија. Сматра се да је њихово бактерицидно дејство углавном условљено капиларно-активним особинама и присуством кватернерног N-атома. Због тако изражених бактерицидних особина испитиван је велики број високомолекуларних кватернерних соли од којих се данас неке индустриски производе и практично примењују.**)

---

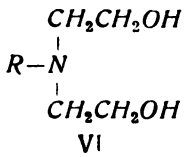
*) Објављено у Rexueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 73, 401 (1954)

**) Zephirol, Cetavlon, Phemerol и др.

С друге стране познато је да соли засићених масних киселина типа II, III, IV и V и поред тога што су у истој или већој мери капиларно-активне имају сасвим слабо или скоро никакво бактерицидно дејство, дочим соли и естри високомолекуларних незасићених киселина рибљег уља (моруати) имају нарочито изражено дејство како према *Koch*-овом бацилу тако и према неким другим бактеријама. Још активније бактерицидно дејство према *Koch*-овом бацилу показују соли и разни естри незасићених масних киселина чаулмогровог и хиднокарповог уља.

И поред многобројних радова на овом подручју високомолекуларни алкил и алкенил-бис(2-хидроксиетил)-амини и од њих изведене капиларно-активне кватернерне амонијумове соли типа I са две *N*-хидроксиетил-групе и најмање једним радикалом засићених или бактерицидних масних киселина до данас нису синтетизовани и испитани.*) Код соли са две *N*-хидроксиетил-групе могло би се очекивати да ће присуство *OH*-група повећати капиларну активност, па према томе и способност квашења која игра значајну улогу у механизму бактерицидног дејства с једне стране и с друге да ће се увођењем радикала киселина бактерицидних особина постићи знатно јаче бактерицидно дејство као и бактерицидна специфичност једињења. Стога је било од интереса да се испита колико су и на који начин изражене бактерицидне особине оваквих соли и какав утицај на бактерицидно дејство имају дугачки парафински, олефински и цикло-алифатични радикали са различитим бројем угљеникових атома.

У том циљу синтетизовали смо високомолекуларне алкил- и алкенил-бис-(2-хидроксиетил)-амине општег типа VI:

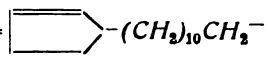


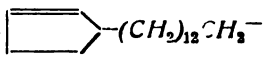
VI

где је $R = CH_3(CH_2)_8CH_2^-$

$= CH_3(CH_2)_{14}CH_2^-$

$= CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_2^-$

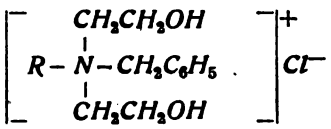




= Смеса радикала масних киселина чаулмогровог уља.

*) Колико је то нама познато.

Из наведених амина са бензил хлоридом награђене су кватернерне соли типа VII:



VII

где *R* означава: децил-, хексадецил-, 9-октадеценил-, 10 Δ^2-циклопентенил)-*n*-ундецил-, 12-Δ^2-циклопентенил)-*n*-тридецил-остатке, као и смесу радикала масних киселина чаулмогровог уља.

Нижи и неки виши чланови алкил-диетанол-амина VI већ су раније били познати. *Knorr* са сарадницима (1,2) је дејством етиленоксида на водене растворе примарних амина први синтетизовао и изоловао метил- и етил-диетанол-амине. *Mathes* (3) је истом методом синтетизовао пропил-, бутил-, хексил- и хептил-, као и изопропил-, изобутил- и изоамил-диетанол-амине. Наредне чланове алкил-диетанол-амина синтетизовао је *Nikawitz* (4) дејством виших алкил-хлорида на диетанол-амин класичном *Hofmann*-овом методом за добивање амина. Аутор је адицију алкил-хлорида на диетанол-амин вршио у присуству алифатичних и ароматичних алкохола високе тачке кључања (200 – 250°), а награђене амине је пречишћавао дестилацијом под смањеним притиском. Он је на овај начин синтетизовао и изоловао октил-, додецил- и октадецил-диетанол-амине.

Ми смо наведене амине VI наградили исто тако *Hofmann*-овом методом дејством. алкил- одн. алкенил-халогенида на вишак диетанол-амина у тетрахидрофурфурил-алкохолу као растварачу. Смеса је загревана да кључа у току 15-20 минута, па је за издвајање амина у слободном стању додавана еквивалентна количина натријум хидроксида у најмање могућој количини воде. Сталожени натријум хлорид удаљаван је из реакционе смеше цеђењем и прањем са *n*-бутил-алкохолом који је затим предестилован као азеотропска смеса са водом која је употребљена за растварање натријум хидроксида. После удаљавања тетрахидрофурфурил-алкохола и вишка диетанол-амина награђени амини су добивени у чистом стању дестилацијом у вакуму при 0,1 – 1 *mm*.

За ову синтезу потребни алкил-халогениди добивени су редукцијом естара масних киселина у алкохоле и превођењем истих у одговарајуће халогениде. Естри су награђени по *В. М. Мићовићу* (5) азеотропском естерификацијом палмитинске, олеинске, хиднокарпне и чаулмогријске киселине апсолутним етил алкохолом у присуству концентроване сумпорне киселине и толуола. Награђени естри као и чаулмогрово уље редуковани су по *Bouveault-Blanc*-овој методи примењујући

Мићовић-Стефановић-ев начин рада (6) који је употребљив за редукцију како синтетичких тако и природних триглицерида.

Децил- и хексадецил-хлориди су добивени по *Clark-Streight*-овом (7) начину рада дејством тионил-хлорида на децил одн. цетил-алкохол. Дејством вишка тионил-хлорида на олеил-алкохол, вероватно због присуства двогубе везе, настају смоле, па и онда када се примени угљентетрахлорид као растварач. Због тога овај начин рада за добивање 9-октадеценил хлорида није могао бити употребљен. При покушају добивања по *Dehn-Davis*-у (8) дејством фосфор трихлорида на олеил-алкохол у присуству цинк хлорида као катализатора добивен је производ т. кљ. 167 – 173°/12 *mm* са 5,35 % *Cl* (теор. 12,35 % *Cl*) који није идентификован. Стога је 9-октадеценил хлорид награђен дејством фосфор пентахлорида и тионил-хлорида на олеил-алкохол по *Davies-Heilbron-Owens*-овом поступку (9) који је дао изврсне резултате при добивању октадецил-хлорида (принос 100 %). 10-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-ундецил- и 12-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-тридецил-бромиди, као и смеса бромида са радикалима масних киселина чаулмогровог уља добивени су по *VanDyke-Adams*-у (10) дејством фосфор трибромида на одговарајуће алкохоле.

При добивању хексадецил-хлорида интересантно је запажање да се после удаљавања вишка тионил-хлорида и додавања етил алкохола у циљу разарања последњих остатака $SOCl_2$, који се иначе тешко отстрањују, врши реакција измене између награђеног хексадецил-хлорида и етил алкохола. Том приликом поново постаје цетил-алкохол, а етил-хлорид се због ниске тачке кључања одмах удаљава из реакционе смесе. Ова појава је у сагласности са *Norris*-овим опажањем (11) да се нижи алифатични алкохоли лакше преводе у одговарајуће хлориде него виши.

Кватернерне амонијумове соли награђене су загревањем амина VI са бензил хлоридом у алкохолном раствору на 90—100° у загопљеној цеви. Неке кватернерне соли су изоловане кристилизацијом, а неке су из раствора таложене помоћу етра.

Сви награђени амини VI с водом се јако пене. Лако се растварају у алкохолу, етру, хлороформу и угљентетрахлориду. Дају хлорхидрате у облику уља или воска који нису погодни за идентификацију. Једињења конзистенце уља добивају се такође са аурихлоридом, платинихлоридом и пикринском киселином. Ацетил- и бензоил-деривати су исто тако уља. 3,5-динитробензоил хлорид са хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-амином даје хексадецил-бис-(β-3,5-динитрофенил-карбоксиетил)-амин хлорхидрат:

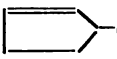
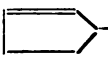
$$C_{16}H_{33}-N[CH_2CH_2OCOC_6H_3(NO_2)_2]_2 \cdot HCl$$

који је прекристалисавањем из бензола добивен у облику безбојне аморфне супстанце т. топљења 87°.

Награђене кватернерне амонијумове соли су делом чврсте кристалне супстанце, а делом уља врло густе конзистенце. Лако се растварају у води, алкохолу, ацетону, бензолу, хлороформу и угљен-тетрахлориду. Водени раствори при мућкању интензивно се пене. Сребронитрат из алкохолног раствора кватернерних соли таложи бео талог сребра-хлорида.

Испитивањем ових соли утврђено је да имају врло добро бактерицидно дејство. Испитивање је вршено по *Rideal-Walker*-овој методи са *Staphylococcys aureus* (**Micrococcus pyogenes var. aureus**) као *Gram*-позитивном и *B. Gaertner* (**S. enteritidis**) као *Gram*-негативном клицом. Ради упоређења истовремено је вршено испитивање на истим клицама са фенолом и *zefirol*-ом (алкил-диметил-бензил-амонијум хлоридом) производње *Bayer* у Немачкој. Нађено је да су наведене

Таблица 1

	R према формули VII	S. aureus убијени за време од 2,5 мин. у разблажењима	B. Gaertner убијени за време од 2,5 мин. у разблажењима
Фенол	—	1: 60	1: 60
Зефирол	—	1: 1000	1: 1000
Децил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид	$CH_3(CH_2)_8CH_2$—	1: 1000	1: 2000
Хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2$—	1: 6000	1: 5000
9-Октадеценил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2$—	није — испитан	
10-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-ундецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид	 $-(CH_2)_{10}CH_2$—	није — испитан	
12-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид	 $-(CH_2)_{12}CH_2$—	1: 8000	1: 2000
Смеса кватер. соли са радикалима масних киселина чаулмогровог уља чврсте конзистенце	—	1:10000	1: 4000
Смеса кватер. соли са радикалима масних киселина чаулмугровог уља конзистенце воска	—	1:10000	1: 9000

клице убијене после 2,5 минута контакта са воденим растворима соли у разблажењима показаним у таблици 1.

Из добивених резултата се види да хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид има знатно јаче бактерицидно дејство од децил-бис-(2 хидроксиетил)-бензил амонијум хлорида, што значи да је бактерицидно дејство код соли са засићеним радикалима утолико јаче изражено уколико су ти радикали дужи. Најјаче бактерицидно дејство према *Gram*-позитивним бактеријама се међутим опажа код 12-(Δ^2-циклопентенил) *n*-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорида и смесе кватернерних соли са радикалима масних киселина чаулмогровог уља, тј. са радикалима бактерицидних киселина, што непосредно потврђује нашу раније изнету претпоставку да се увођењем ових радикала у кватернерним солима може очекивати јаче бактерицидно дејство. Према *Gram*-негативним бактеријама је бактерицидно дејство код свих соли нешто слабије осим децил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорида који на ову врсту бактерија јаче дејствује. Међутим ово је општа особина квартернерних амонијумових гермицида која је и у овом случају јасно потврђена.

Све ове соли при контакту од 2,5 минута убијају бактерије у знатно већем разређењу од фенола односно зефирола. Из добивених резултата се види да је бактерицидно дејство кватернерних соли са радикалима бактерицидних киселина око 170 пута јаче од фенола и 10 пута јаче од зефирола. Свакако да и *OH*-групе имају известан утицај на бактерицидну активност ових соли, што се види по томе што и со са засићеним хексадецил-радикалом има јаче дејство од зефирола (који углавном садржи засићене радикале масних киселина кокосовог уља).

Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања наведене у тексту нису кориговане.

Диетанол-амин

Трговачки диетанол-амин је пречишћаван фракционом дестилацијом под смањеним притиском. Добивен је чист амин т. кљ. 154—155°/10 *mm*, $d_4^{20} = 1{,}0954$, $n_D^{20} = 1{,}4765$.

Естри.

Етил-палмитат. 256 *g* (1 мол) палмитинске киселине (т. т. 60,8°), 360 *ml* (6 мола) апсолутног етил алкохола (добивеног дестилацијом преко негашеног креча), 180 *ml* толуола и 3 *g* концентроване сумпорне киселине стављено је у балон за дестилацију који је спојен кондензатором. Загревањем на уљаном купатилу предестилована је тернерна смеса алкохол-толуол-вода на температури 74—78°. Тернерна смеса је хватана

у балон у који је претходно стављено 80 *g* анхидрованог калијум карбоната. После енергичног мућкања дестилат је процеђен и поново убачен у реакциону смесу. Загревање је поновљено и на 80° дестилација је прекинута. Под смањеним притиском предестилован је вишак алкохола и толуола. Ради отстрањивања сумпорне киселине сирови естар је изапран неколико пута прво засићеним раствором натријум хлорида, а затим 0,5% раствором натријум карбоната (који је исто тако био засићен са *NaCl* ради спречавања појаве емулзије код прања). После одвајања воденог раствора естар је предестилован под смањеним притиском. Добивен је производ т. кљ. 183—185°/10 *mm*; киселински број 2,3 *mg KOH/g*. Добивено 247 *g* (принос 87% теор.).

Етил-олеат. — Естар је добивен на потпуно аналогни начин. За естерификацију је узето 142 *g* (0,5 мола) олеинске киселине (т. кљ. 224—226°/12 *mm*), 180 *ml* (3 мола) апсолутног алкохола, 90 *ml* толуола и 2 *g* концентроване сумпорне киселине. Естар је дестиловао на 212—215°/12 *mm*. Киселински број 3,7 *mg KOH/g*. Добивено 127 *g* (принос 82% теор.).

Етил-естар хиднокарпне киселине. — Добивен је естерификацијом хиднокарпне киселине по методи *В. М. Мићовића* (5). Т. кљ. 168°/1,2 *mm*, $n_D^{20} = 1.4645$.

Етил-естар чаулмогриске киселине. — Добивен је на исти начин естерификацијом чаулмогриске киселине по методи *В. М. Мићовића* (5). Т. кљ. 196°/0,7 *mm*, $n_D^{20} = 1,4622$.

Алкохоли.

Децил-алкохол. За синтезу је употребљен пречишћени трговачки производ т. кљ. 114°/14 *mm* $n_D^{20} = 1,4356$.

Цетил-алкохол. Редукција је вршена у округлом балону запремине 3 *l* са 3 грлића, од којих је један спојен са дугачким и широким усправним кондензатором, други са механичком мешалицом са живиним затварачем, а трећи је служио за убацивање металног натријума. У балон је стављено 190 *g* (0,66 мола) етилпалмитата и 1000 *ml* апсолутног алкохола (који је прво дестилован преко негашеног креча, а затим потпуно анхидрован са мањом количином металног натријума и поново предестилован). После загревања на уљаном купатилу скоро до кључања пуштена је мешалица у рад и у току 20—30 минута убачано је 100 *g* чистог металног натријума исеченог у ситније комаде. Када се реакција стишала настављено је загревање док сав натријум није прешао у раствор (око 2 *h*). Додато је 400 *ml* воде, алкохол је удаљен дестилацијом под смањеним притиском, остатак је после додавања даљих 200 *ml* воде екстрахован етром, етарски слој је одвојен и сушен са анхидрованим натријум сулфатом. После удаљавања етра на воденом купатилу остатак је дестилован под смањеним притиском. Цетил-алкохол је дестиловао на 182—196°/12 *mm*, т. т. 48,2, киселински број 3,0 *mg KOH/g*. Добивено 142 *g* (принос 88% теор.).

Олеил-алкохол. — Добивен је на исти начин као и цетил-алкохол. За редукцију је узето 103 *g* (0,33 мола) етил-олеата, додато 500 *ml* апсолутног алкохола и 50 *g* металног натријума. Алкохол је дестиловао на 198—203°/12 *mm*, киселински број 3,8 *mg KOH/g*, $n_D^{20} = 1,4628$. Добивено 70 *g* (принос 78% теор.).

10-(Δ^2-*цинклопентенил*)-*п-ундецил-алкохол.* За редукцију је узето 42 *g* (0,15 мола) етил-естра хидноканпне киселине, додато 225 *ml* апсолутног етил-алкохола и 22 *g* металног натријума. Алкохол је дестиловао на 201°/16 *mm*, $n_D^{25} = 1,4703$. Добивено 26 *g* (принос 73% теор.)

12-(Δ^2-*циклопентенил*)-*п-тридецил-алкохол.* Узето 41 *g* (0,13 мола) етил-естра чаулмогриске киселине, 200 *cm* апсолутног етил-алкохола и 20 *g* металног натријума. Алкохол је дестиловао на 222°/16 *mm*, т. т. 35°. Добивено 52 *g*. (принос 74% теор.)

Редукција чаулмогровог уља. 103 *g* чаулмогровог уља растворено је у 500 *ml* апсолутног алкохола и додато 50 *g* металног натријума. Награђени алкохоли су предестиловани на 199-226°/16 *mm*, $n_D^{20} = 1,4716$. Добијено 52 *g*.

Алкил-односно алкенил-халогениди.

Децил-хлорид. 79 *g* (0,5 мола) децил-алкохола стављено је у округли балон са усправним кондензатором и мешалицом и постепено је при непрекидном мешању додато 119 *g* (1 мол) тионил-хлорида, при чему је повремено балон хлађен водом. Реакциона смеса је затим загревана на воденом купатилу све док није престало развијање *HCl* (око 4 *h*). После удаљавања вишка тионил-хлорида награђени децил-хлорид је предестилован на 132°/12 *mm*, $n_D^{20} = 1,4392$. Добивено 47 *g* (принос 84% теор.)

Хексадецил-хлорид. Добивен је на анологни начин из 142 *g* (0,59 мола) цетил-алкохола и 180 *g* (1,5 мол) тионил-хлорида. Т. кљ 185—193°/9 *mm*, $n_D^{20} = 0,8503$, $n_D^{20} = 1,4508$. Добивено 136 *g* (принос 88,5% теор.).

9-*Октадеценил-хлорид.* 70 *g* (0,29 мола) олеил-алкохола растворено је у 40 *cm* угљентетрахлорида, те је при непрекидном мешању и хлађењу у здробљеном леду постепено додавано прво 42 *g* (0,2 мола) фосфор-пентоксида, а затим 12 *g* (0,1 мол) тионил-хлорида. Температура за време додавања одржавана је испод 20°. Мешање је затим настављено при собној температури у току даљих 3 часа. После стајања преко ноћи удаљен је угљентетрахлорид дестилацијом под смањеним притиском. Остатак је изручен у 100 *ml* воде, издвојено уље је растворено у етру, етарски слој је после прања са водом одвојен и осушен са анхидрованим натријум сулфатом. После удаљавања етра на воденом купатилу 9-октадеценил-хлорид је предестилован на 192—198°/10 *mm*, $d_4^{20} = 0,9143$, $n_D^{20} = 2,4763$, $Cl = 12,16\%$ (теор. 12,35%). Добивено 61 *g* (принос 82% теор.).

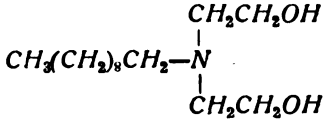
10-(Δ^2-*циклопентенил*)-*п*-*ундецил-бромид*. 24 *g* (0,1 мол) 10-(Δ^2-циклопентенил)-*п*-ундецил-алкохола растворено је у 60 *cm* анхидрованог толуола и при непрекидном хлађењу у смеши леда и соли постепено је додавано 27 *g* (0,1 мол) фосфор-трибомида растворено у 25 *ml* толуола. Реакциона смеса је остављена да стоји на 0° у току 3 *h*, а затим је загревана на воденом купатилу даљих 3—4 *h* док није престало развијање бромоводоника. Смеса је екстрахована етром, етарски раствор је више пута изапран засићеним раствором кухињске соли, а затим сушен са анхидрованим натријум сулфатом. После удаљавања етра и толуола награђени бромид је предестилован на 206°/14 *mm*, $n_D^{20} = 1{,}4857$. Добивено 22 *g* (принос 73% теор.).

12-(Δ^2-*циклопентенил*)-*п*-*тридецил-бромид*. 26 *g* (прибл. 0,1 мол) 12-(Δ^2-циклопентенил)-*п*-тридецил-алкохола растворено је у 60 *cm* анхидрованог толуола и при хлађењу и непрекидном мешању додато ја 27 *g* (0,1 мол) фосфортрибромида растворено у 25 *ml* толуола. Награђени бромид је дестиловао на 226°/14 *mm*, $n_D^{20} = 1{,}4842$. Добивено 22 *g* (принос 68% теор.).

Смеса бромида из алкохола чаулмугровог уља. — 52 *g* смесе алкохола растворено је у 150 *ml* анхидрованог толуола и додато 40 *g* фосфор-трибромида растворено у 30 *ml* толуола. Бромиди су дестиловали на 200—220°/16 *mm*, $n_D^{22} = 1{,}4846$. Добивено 48 *g*.

Алкил- одн. алкенил-бис-(2-хидроксиетил)-амини

Децил-бис-(2-хидроксиетил)-амин.



70,4 *g* (0,4 мола) децил-хлорида, 84 *g* (0,8 мола) диетанол-амина и 80 *ml* тетрахидрофурфурил-алкохола загревани су у округлом балону са дужом усправном стакленом цеви до кључања (252°) и ова је температура одржавана у току 15 минута. После хлађења на 80—90° додато је 16 *g* (0,4 мола) натријум хидроксида растворено у 15 *ml* воде и 80 *ml* бутил-алкохола и поново загревано да кључа у току 15 минута. После стајања преко ноћи сталожени натријум хлорид је оцеђен и изапран са 25 *cm* *п*-бутил-алкохола (издвојено 17 *g* *NaCl*, теор. кол. 19,4 *g*). Филтрат је пренесен у балон за дестилацију и загревањем на уљаном купатилу предестилован је додати *п*-бутил-алкохол као азеотропска смеса са водом. Фракционом дестилацијом при смањеном притиску удаљен је тетрахидрофурфурил-алкохол и вишак диетанол-амина. Награђани децил-бис-(2-хидроксиетил)-амин је дестиловао као без-

бојна густа течност на 203—204° *mm*, $n_D^{20} = 1,4675$, $d_4^{20} = 0,9214$. Добивено 81 *g* (принос 83% теор.).

$C_{14}H_{31}O_2N$ (245,3)

Израчунато:	*C* 68,52%	*H* 12,72%	*N* 5,70%	R_D 74,36%
Нађено:	67,92	12,89	5,75	73,94

Хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-амин.

$$CH_3(CH_2)_{14}CH_2-N\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\ |\\ CH_2CH_2OH\end{matrix}$$

Добивен је на аналогни начин из 65 *g* (0,25 мола) хексадецил-хлорида и 52 *g* (0,5 мола) диетанол-амина. Амин је конзистенце воска слабо жућкасте нијансе. Кључа на 254—256°/1 *mm*. Код дужег стајања боји се жутом бојом и делимично се претвара у уље. Нема одређену тачку топљења. Мирише слабо на амонијак. Добивено 71 *g* (принос 86% теор.).

$C_{20}H_{43}O_2N$ (329,5)

Израчунато:	*C* 72,90%	*H* 13,15%	*N* 4,25%
Нађено:	72,43	13,25	4,26; 4,34

Хексадецил-бис-(β-3,5-динитрофенил-карбоксиетил)-аминхлорхидрат.

$$CH_3(CH_2)_{14}CH_2-N\begin{matrix}CH_2CH_2OCOC_6H_3(NO_2)_2\\ |\\ CH_2CH_2OCOC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix} \cdot HCl$$

Добивен је из 5 *g* амина и 10 *g* 3,5-динитробензоил-хлорида, растворених у 20 *cm* бензола, загревањем у балону са усправним кондензатором до кључања у току 15 минута. Хлађењем раствора издваја се чврста маса која је оцеђена и још једном из бензола прекристалисана. Издвојени препарат је сушен у ексикатору преко фосфорпентоксида. Чист хексадецил-бис-(β-3,5-динитрофенил-карбоксиетил)-амин хлорхидрат је био аморфан прах т. т. 87° (*Kofler*). Добивено 9,6 *g* (принос 80% теор.).

$C_{34}H_{50}O_{12}N_7Cl$ (784,26)

Израчунато:	*Cl* 4,70%
Нађено:	4,67

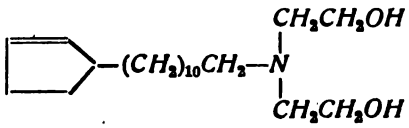
9-Октадеценил-бис-(2-хидроксиетил)-амин.

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2-N\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\ |\\ CH_2CH_2OH\end{matrix}$$

Добивен је из 57 *g* (0,2 мола) 9-октадеценил-хлорида и 42 *g* (0,4 мола) диетанол-амина. Жућкасто уље непријатног аминског мириса т. кљ. 220—232°/0,5-1 *mm*, n_D^{20} = 1,4730, d_4^{20} = = 0,8994. При дужем стајању боји се мрком бојом. Не очвршњава при хлађењу до —20°. Добивено 56 *g* (принос 73% теор.).

$C_{22}H_{45}O_2N$	(355,6)			
Израчунато:	*C* 74,31%	*H* 12,76%	*N* 3,94%	R_D 110,73
Нађено:	74,55	12,69	3,43	110,32

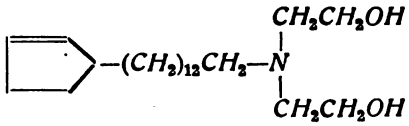
10-(Δ²-циклопентенил)-n-ундецил-бис-(2-хидроксиетил)-амин.



Награђен је из 20*g* (0,067 мола) 10-(Δ²-циклопентенил)-*n*-ундецил-бромида и 14*g* (0,13 мола) диетанол-амина. Безбојна уљаста течност т. кљ. 197—198°/0,1 *mm*, n_D^{20} = 1,4878, d_4^{20} = = 0,9634. Добивено 15 *g* (принос 69% теор.).

$C_{30}H_{59}O_2N$	(825,54)			
Израчунато:	*C* 73,79%	*H* 12,08%	*N* 4,30%	R_D 98,40
Нађено:	73,32	12,19	3,92	97,30

12-(Δ²-циклопентенил)-n-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-амин



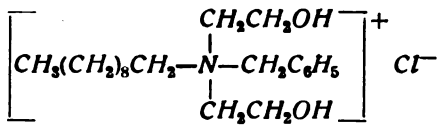
Добивен је из 20,5 *g* (0,0625 мола) 12-(Δ²-циклопентенил)-*n*-тридецил-бромида и 13 *g* (0,125 мола) диетанол-амина. Чврста безбојна супстанца т. кљ. 217—218°/0,1 *mm*, т. т. 27°, n_D^{30} = = 1,4855, d_4^{30} = 0,9442. Добивено 16 *g* (принос 73% теор.).

$C_{22}H_{43}O_2N$	(358,57)			
Израчунато:	*C* 74,73%	*H* 12,26%	*N* 3,96%	R_D 107,83
Нађено:	74,30	12,36	3,48	107,42

Алкил-бис-(2-хидроксиетил)-амини са радикалима масних киселина чаулмогровог уља. Ови амини су добивени из 33 *g* смесе бромида са радикалима масних киселина чаулмугровог уља и 21 *g* диетанол-амина. Издвојени амини претстављају уљасту течност слабо жућкасте нијансе. Т. кљ. 200—220°/0,1 *mm*, d_4^{20} = 0,9435, n_D^{20} = 1,4861.

Кватернерне соли

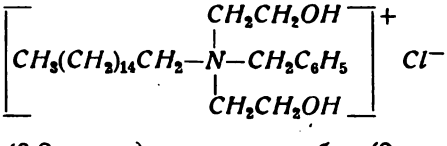
Децил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил амонијум хлорид.



25 *g* (0,1 мола) децил-бис-(2-хидроксиетил)-амина, 8 *g* (0,066 мола) бензил-хлорида (т. кљ. 177,5—178°) и 15 *cm* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 95° у току 12 часова. После удаљавања алкохола дестилацијом под смањеним притиском густи сирупасти остатак је растворен у врло мало етил-ацетата и додавањем етра сталожена је кватернерна со у облику уља које при дужем хлађењу кристалише у облику ситних љуспица. Чврста со је процеђена и поново прекристалисана. После цеђења кристали су изапрани етром и сушени у вакуму изнад фосфорпентоксида. Т. т. 106 – 108°. Добивено 19,5 *g* (принос 83% теор.).

$C_{21}H_{38}O_2NCl$	(371,88)			
Израчунато:	*C* 67,80%	*H* 10,29%	*N* 3,76%	*Cl* 9,53%
Нађено:	67,42	10,46	3,27	9,77

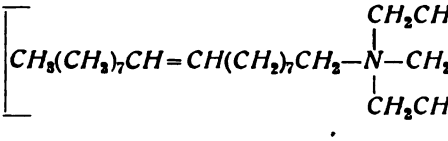
Хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил-амонијум хлорид.



66 *g* (0,2 мола) хексадецил-бис-(2-хидроксиетил)-амина, 13 *g* (0,1 мол) бензил хлорида и 20 *ml* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 95—100° за време од 24 часа. Алкохол је затим удаљен, а заостала густа сирупаста течност је благим загревањем растворена у малој количини етил-ацетата и остављена преко ноћи на 0°. Сталожена маса је оцеђена и још једном из етил-ацетата прекристалисана. Издвојена со после друге кристализације изапрана је етром и сушена прво у вакуму на 40—50°, а затим у ексикатору преко фосфорпентоксида. Аморфна супстанца слабо жућкасте боје, т. т. 94—98°. Добивено 32 *g* (принос 76% теор.).

$C_{27}H_{50}O_2NCl$	(466,21)			
Израчунато:	*C* 71,09%	*H* 11,05%	*N* 3,07%	*Cl* 7,77%
Нађено:	71,16	11,08	3,07	7,92

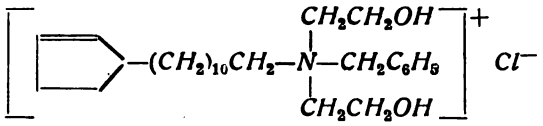
9-Октадеценил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил-амонијум хлорид.



45 *g* (0,25 мола) 9-октадеценил-бис-(2-хидроксиетнл)-амина, 10 *g* (0,083 мола) бензил хлорида и 20 *cm* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 90—95° за време од 22 часа. После удаљавања алкохола сирупасти остатак је растворен у врло мало етил-ацетата и додавањем етра сталожена је кватернерна со у облику мрког уља, које очвршњава хлађењем у смеси леда и соли. Етар је из тако счврснутог уља одливен, а уље је поново растворено у малој количини етил ацетата и кватернерна со по други пут етром сталожена. Остатак после одливања етра сушен је у вакуму и у ексикатору преко фосфорпентоксида. У почетку жућкасто обојено уље за време сушења се постепено згушњава до конзистенце масти бојећи се мрком бојом. На тај начин изолована кватернерна со није била сасвим чиста. Пречишћавање другим методама није било могуће. Добивено 24 *g* (принос 60% теор.).

$C_{29}H_{52}O_2NCl$		(482,17)			
Израчунато:	*C* 72,23%	*H* 10,68%	*N* 2,91%	*Cl* 7,37%
Нађено:	71,57	10,35	2,50	8,16

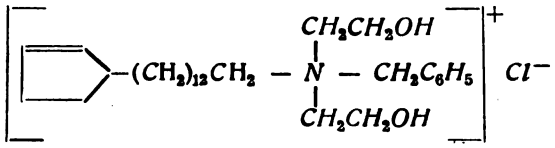
10-(Δ²-циклопентенил)-n-ундецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил-амонијум хлорид.



12 *g* (0,037 мола) 10-(Δ²-циклопентенил)-*n*-ундецил-бис-(2-хидроксиетил)-амина, 3 *g* (0,025 мола) бензил хлорида и 5 *cm* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 95° у току 12 часова. После удаљавања алкохола остатак је растворен у малој количини етил ацетата и додавањем етра сталожена је кватернерна со у облику густог уља које и при дужем хлађењу на 0° не кристалише, већ очвршњава у масу конзистенце воска. После одливања етра остатак је растворен у етил ацетату и кватернерна со је поново сталожена додавањем етра. Издвојена кватернерна со је сушена прво у вакуму, а затим у ексикатору преко фосфорпентоксида. Овако издвојена кватернерна со је мекане конзистенце сличне воску. При дужем стајању боји се отворено мрком бојом. Добивено 8 *g* (принос 75% теор.).

$C_{27}H_{46}O_2HCl$		452,11		
Израчунато:	*C* 71,72%	*H* 10,85%	*N* 8,10%	*Cl* 7,84%
Нађено:	71,46	10,66	2,95	7,77

12-(Δ²-циклопентенил)-n-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил-амонијум хлорид



13,3 *g* (0,037 мола) 12-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-амина, 3 *g* (0,025 мола) бензил-хлорида и 5 *cct* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 95° у току 12 часова. После удаљавања алкохола сирупасти остатак је растворен у врло малој количини етил ацетата и додавањем етра сталожена је кватернерна со у облику густог уља које при дужем хлађењу кристалише у облику ситних љуспица. После цеђења и поновног преклисталисавања добивена је чиста кватернерна со т.т. 120°. Добивено 9 *g* (принос 79% теор.).

$C_{29}H_{50}O_2NCl$	(480,16)			
Израчунато:	*C* 72,54%	*H* 10,47%	*N* 2,92%	*Cl* 7,39%
Нађено:	72,61	10,55	2,68	7,51

Смеса кватернерних соли са радикалима масних киселина чаулмогровог уља. 35 *g* смесе амина, 8,5 *g* бензил хлорида и 20 *cct* алкохола загревано је у затопљеној стакленој цеви на 95° у току 12 часова. После удаљавања алкохола сирупасти остатак је благим загревањем растворен у већој количини етил ацетата. Дужим хлађењем раствора кристалише смеса кватернерних соли у облику крупних безбојних љуспица. Кристали су оцеђени, изапрани етром и сушени у ексикатору изнад фосфорпентоксида. Добивено 15 *g* соли т.т. 113°.

После удаљавања главне количине етил ацетата и додавањем етра у филтрату сталожена је и на већ раније описани начин издвојена даља количина кватернерних соли које не кристалишу, већ имају конзистенцу масти жућкасто мрке боје. Добивено 8 *g*.

Макро и микро анализе наведене у овом раду извршио је инж. *Милош Миленковић* у Технолошком одељку Војнотехничког института, а испитивање бактерицидног дејства кватернерних соли др *А. Савић* у Војно-медицинској Академији ЈНА на чему им и на овом месту најсрдачније захваљујемо. Исто тако смо захвални *Б. Раказов* на указаној помоћи по експерименталном делу овог рада.

Извод

У циљу добивања бактерицидних кватернерних амонијумсоли са најмање једним радикалом засићених или бактерицидних масних киселина и две *N*-хидроксиетил-групе синтетизовали смо: децил-,хексадецил-,9-октадеценил-,10-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-ундецил- и 12-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-тредецил-бис-(2-хидроксиетил)-амине. Утврђено је да ови амини не дају уобичајене кристалне деривате са реагенсима на амино- и хидроксилну-групу. Из наведених амина са бензилхлоридом награђене су кватернерне соли: децил-, хексадецил-, 9-октадеценил-, 10-(Δ^2-цинклопентенил)-*n*-ундецил- и 12-(Δ^2-циклопентенил)-*n*-тридецил-бис-(2-хидроксиетил)-бензил-амонијумхлориди.

Истовремено смо синтетизовали смесу алкил-бис-(-2-хидроксиетил)-амина као и смесу алкил-бис-(2-хидроксиетил)-бен-

зил амонијум хлорида у којима алкил претставља мешовите радикале масних киселина чаулмогровог уља.

Испитивањем ових кватернерних соли утврђено је да имају врло добро бактерицидно дејство. Водени раствори ових соли потпуно убијају *S. aureus* и *B. Gaertner* за време од 2,5 минуте у разблажењима од 1:1000 до 1:10000. Највећу бактерицидну активност показала је смеса кватернерних соли са радикалима бактерицидних киселина тј. са радикалима масних киселина чаулмогровог уља. Тиме је доказана наша претпоставка да се увођењем оваквих радикала у кватернерним солима може очекивати веће бактерицидно дејство од истог или сличног типа соли са радикалима засићених масних киселина.

Хемиски институт
Природно-математичког факултета
и Технолошки одељак
Војно-техничког института,
Београд

Примљено 16 децембра 1953

SUMMARY

Syntheses of Some Quaternary Ammonium Salts of the higher Alkyl- and Alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)-Amines and their Bactericidal Activity

by

Gjorgje Stefanović and Jovan Ćirić

In order to obtain bactericidal quaternary amonium compounds decyl-, hexadecyl-, 9-octadecenyl-, 10-(Δ^2-cyclopentenyl)-*n*-undecyl- and 12-(Δ^2-cyclopentenyl)-*n*-tridecyl-*bis*-(2-hydroxyethyl)-amines were prepared. It has been proved that these amines don't form common crystalline derivatives with the reagents on the amino- and hydroxyl-group.

By the reaction of the above mentioned amines and benzylchloride the following quaternary salts were prepared: decyl-, hexadecyl-, 9-octadecenyl-, 10-(Δ^2-cyclopentenyl)-*n*-undecyl- and 12-(Δ^2-cyclopentenyl)-*n*-tridecyl-*bis*-(2-hydroxyethyl)-benzyl ammonium chlorides.

In a similar way the mixed alkyl-*bis*-(2-hydroxyethyl)-amines as well as the mixed alkyl-*bis*-(2-hydroxyethyl)-benzyl ammonium chlorides were obtained, where alkyl represents the long-chain-alkyl and cycloalkyl groups from the fatty acids of chaulmoogra oil.

By studying some of these qauternary ammonium compounds it was found that they have a high bactericidal and inhibiting activity. The best activity was shown by the mixed salts with long-chain alkyl and cycloalkyl groups from the bactericidal

fatty acids of chaulmoogra oil. The complete kill of *S. aureus* and *G. Gaertner* was achieved in 2,5 minutes at normal temperature in dilution of 1:1000 to 1:10000.

Institute of Chemistry of the Faculty
of Sciences and Chemical Division of
Army Technical Institute.
Begrad.

Received december 16th, 1953.

Литература

1) *Knorr L.* и *Mathes, H.*, B. **31**, 1069 (1898)
2) *Knorr L.* и *Schmidt, W.*, B. 31, 1074 (1898)
3) *Mathes, H.*, A. **315**, 104 (1901)
4) *Nikawitz, E J.*, U.S.P. 2,541,088/1951; цит. према C.A. **45**, 6215 (1951)
5) *Mitchovitch, V.M.*, Bl. **54**, 1661 (1937)
6) *Mitchovitch, V.M.* et *Stefanovitch, Gj.*, C.r. 205, 336 (1937)
7) *Clark R.H.* a. *Streight, H.R.L.*, Trans. roy. Soc. Canada 3 23, Sect. III, 77, (1929)
8) *Dehn W.M.* a. *Davis, G.T.*, Am. Soc. **29**, 1328 (1907)
9) *Davies, G.G. Heilbron J.M.* a. *Owens, W.M.*, Soc. 2546 (1930)
10) *Van Dyke R.H.* a. *Adams, R.*, Am. Soc. **48**, 2393 (1926)
11) *Norris, J.F., Watt M.* a. *Thomas, R.*, Am. Soc. **38**, 1071 (1916)

Испитивање једног мењача јона домаће производње

од

С. Н. Рашајског и Д. Џокића[1])

У току последњих година нагло је расло интересовање за примену мењача јона, а упоредо с тим и њихова производња, која је отпочињала и у оним земљама које је дотле нису имале. И код нас је било предлога и покушаја да се произведу вештачки зеолити, а пре непуну годину дана Творница боја и лакова „*Chromos*" (Zagreb) отпочела је са првом и ограниченом пробном производњом мењача катијона под називом **„Камелеон 1"**, чији нам је узорак и послала. Ми смо испитали неке особине овог мењача јона и сматрамо да ће бити од интереса да то и саопштимо.

„Камелеон 1" је мењач са сулфонском групом добијен поликондензацијом и зато смо га у овом испитивању упоређивали са иностраним продуктом **Zeokarb 215** (*The Permutit Co.*, London), чији смо узорак добили добротом предузећа „*Хемпро*", Београд. Да би оба мењача манифестовала пуне вредности свог капацитета, три пута су третирани раствором *NaCl* и *HCl*. Добро опрани мењачи јона сушени су у струји ваздуха (30—35°*C*), чиме су добијени продукти са 12—15% влаге. (Одређивање вршено у вакууму на 60°*C*. Сви резултати срачунати су на осушени материјал.

Оба мењача разликују се по боји: **Zeokarb 215** је тамномрко-црвен, а **„Камелеон 1"** је нешто светлије боје. Разлика у боји је врло јасна када се мењачи потопе у раствор или у воду, а нарочито је уочљива када се мењачи спраше (какве смо их употребљавали за одређивање садржаја у сумпору).

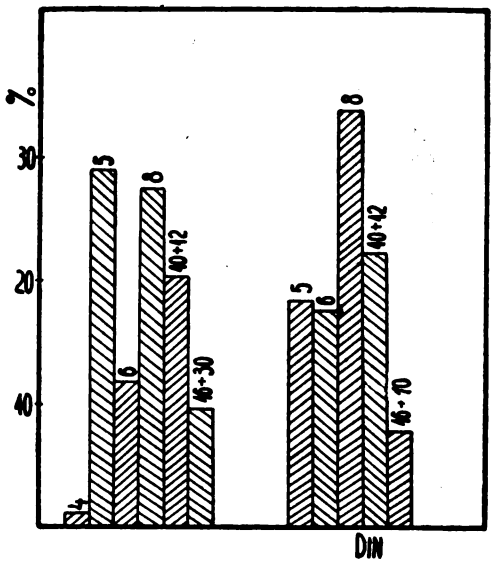
Гранулометриски састав оба производа приказан је на слици 1. Код мењача **Zeokarb 215** преовлађује фракција **DIN**—6+8 а фракције —4 и нема. Гранулометриски састав овог производа знатно је равномернији од гранулометриског састава мењача **„Камелеон 1"**. Гранулометриски састав није битна особина (јер се може мењати по вољи) али је за употребу погоднији мењач са равномернијим гранулометриским саставом.

---

[1]) Саопштено на седници Српског хемиског друштва, Београд, 4 маја 1953 године.

Затим су извршена следећа одређивања:

1) **Zeokarb 215** садржи 0,16% пепела а **„Камелеон 1“** 0,18% пепела (што указује да су мењачи били добро испрани). Пепео оба мењача био је слабо мрко обојен.



Сл. 1

2) Садржај у сумпору је карактеристичан за ову врсту мењача, зато што њихова хидроксилна (фенолна) група обично не бива искоришћена јер је приметно активна тек у јако алкалним растворима. **„Камелеон 1“** садржи 8,44% сумпора односно 2,63 *mg* екв. сумпора/*g*, а **„Zeokarb 215“** садржи 8,50% сумпора односно 2,65 *mg* екв. сумпора/*g* Ове вредности указују да оба мењача имају практично једнак капацитет у киселој средини и да им је еквивалента тежина 380 односно 377.

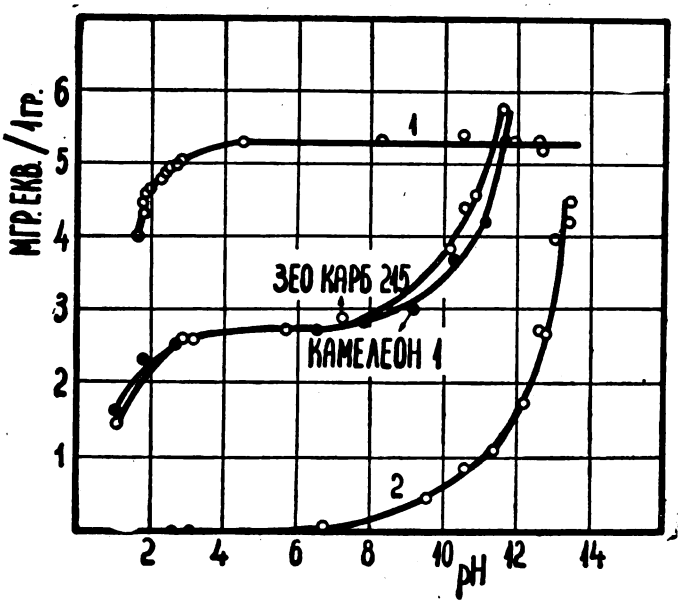
3) Титрационе криве добили смо методом *S. Mattson* (1) и (2). У ту сврху приправили смо три раствора: 0,1*n* *NaCl*; 0,1*n* *NaCl* у 0,1*n* *HCl* и 0,1*n* *NaOH*. У 10—15 ерленмајера од 250 *ml* ставили смо по око 1 *g* мењача (0,8 до 0,9 *g* потпуно сувог мењача) и додали 100 *ml* смеше поменута три раствора разног односа. Односе количина појединих раствора подешавали смо тако да по завршеној замени *pH* раствора у појединим ерленмајерима буде више мање правилно (или по жељи) распоређен од 1 до 13. (Ради поређења, на исти начин одређене су криве за мењаче од сулфонованог полистирола и од фенол-формалдехидне смоле, које смо сами справили). Мењач са раствором је, уз повремено мућкање, стајао најмање 48 часова на 30°*C*, а по завршеној замени јона, титрисањем је одређена промена количине киселине, односно базе у раствору, а концентрација водоникових јона,

односно *pH*, одређена је потенциометриски. Количина замењених водоникових јона израчуната је у *mg* екв./*g* сувог мењача јона а добијене вредности налазе се у таблици 1 (само за „Камелеон 1" и „Zeokarb 215"), а претстављене су и на слици 2.

Таблица 1

Замена водоникових јона натријумовим са мењачем „Камелеон 1" и „Zeokarb 215". 0,8 до 0,9 *g* сувог мењача + 100 *ml* раствора 0,1*n* *NaCl* и 0,1*n* *NaCl* у 0,1*n* *HCl* или 0,1*n* *NaOH* на 30°C.

„Камелеон 1"		„Zeokarb 215"	
pH	*mg ekv/g*	*pH*	*mg ekv/g*
1,14	1,63	1,18	1,45
1,86	2,34	1,82	2,30
2,92	2,56	2,92	2,58
3,24	2,61	5,70	2,72
6,54	2,73	7,26	2,91
7,88	2,89	8,30	3 02
9,32	3,00	10,15	3,88
10,32	3,70	10,86	4,61
10,56	4,26	11,60	5,78
11,60	5,39		



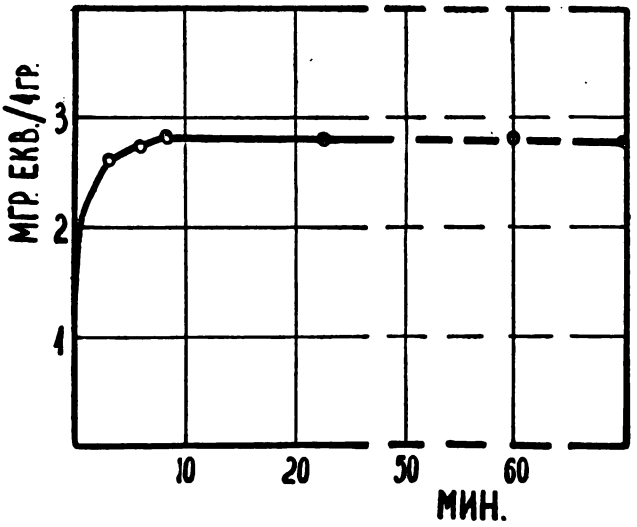
Сл. 2

На слици 2 види се да су титрационе криве за мењаче „Камелеон 1" и „Zeokarb 215" скоро поклапају и да су састављене од два карактеристична дела: до pH = 6 врши се само замена водоника сулфонске групе и то у износу од око

2,7 *mg ekv.* (што се слаже са вредностима за количине сумпора) а у другом делу титрационе криве (при *pH* већем од 6) замену врши и водоник фенолне групе. При *pH* = 7, замена износи 2,75 односно 2,80 *mg ekv.*/g мењача. У првој области концентрације водоникових јона мењачи се скоро идентично понашају као и мењач од сулфонованог умреженог полистирола а при мањим концентрацијама водоникових јона као мењач од фенол-формалдехидне смоле. Титрациона крива за „**Zeokarb 215**“ разликује се (само у алкалном делу) од титрационе криве за исти мењач коју је дао *S. M. Partridge* (3), (ова последња добијена је под другим улсовима) а сем тога је и интензитет замене до *pH* 6 – мањи (колико се из дијаграма може да утврди, он износи само 2,35).

Титрационе криве одредили смо и са растворима веће концентрације а извршили смо и директне цотенциометриске титрације фино спрашених мењача. [(Види лит. податак (2)]. У алкалним растворима боја оба мењача постаје тамнија а почев од *pH* 8 мењачи се полако растварају и, ценећи по интензитету обојења раствора, изгледа да је „**Камелеон 1**“ нешто постојанији.

4) На крају смо извршили и упоредне огледе брзине замене јона на 25°*C*. У ту сврху употребили смо 1,5 g мењача фракције **DIN** – 6 + 8 и смешу 1*n* *NaCl* и 1*n* *NaOH* (односно



Сл. 3

0,1*n* *NaOH*) која је имала *pH* 11. (Мењаче смо претходно квасили водом а ваздух изнад раствора потисли азотом). При овим концентрацијама брзина замене јона зависи само од брзине дифузије кроз мењач јона. За оба мењача добили смо једнаке криве приказане на слици 3.

Извод

Упоређен је мењач јона домаће производње **„Камелеон 1“** са иностраним продуктом **„Zeokarb 215“.**

1) Капацитет **„Камелеона 1“** при замени водоникових јона натријумовим у области $pH = 3$ до $pH = 7$ износи 2,6 до 2,75 *mg* ekv/g, а за **„Zeokarb 215“** до 2,80 *mg* ekv./g.

2) Брзина замене јона у алкалним растворима *NaCl* је једнака за оба мењача јона.

3) Оба мењача јона погодна су за употребу у киселим и неутралним растворима, док се у алкалним слабо растварају.

Технолошки факултет
Завод за органску хемиску технологију
Београд

Примљено 2 јула 1953

SUMMARY

On a Jugoslav Ion Exchanger

by

S. N. Rašajski and D. Džokić

The ion exchanger **„Kameleon 1“** has a sulfonic group and is obtained by polycondensation. Its capacity for replacement of hydrogen by sodium at $pH = 3—7$ amounts to 2,6—2,75 *mg* equiv/*g*.

„Kameleon 1“ can be used in acid and neutral solution. In alca ine solution it is slightly soluble.

Technological Faculty, Beograd,
Institute for Organic Chemical Technology.

Received July 15th, 1953.

Литература

1) *R. Kunin* a. *R. J. Myers*, Ion exchange resins, стр. 150. *J. Wiley* a. *Sons* inc., N. Y. 1950.
2) *N. E. Topp* a. *K. W. Pepper*. J. Chem. Soc. (London) 1949 3299.
3) *S. M. Partridge*, Discussions Farad. Soc., No. 7. 296, 1940.

Количине злата и сребра у нашем плавом камену

од

Божидара Д. Марјановића

За производњу плавог камена употребљава се бакар, који се после претапања не излива у калупе већ у воду ради добијања шупљих куглица, које се лакше и брже растварају у сумпорној киселини дајући сулфат бакра. Добивени раствор сулфата бакра прелази из торњева у таложнике у којима остају нерастворни делови. Бистар раствор одводи се у кристализаторе.

Вршили смо испитивања плавог камена произведеног од блистер-бакра, који садржи 30 до 60 *g* злата по тони, а сребра 120 до 230 *g* по тони.

За испитивање плавог камена узимане су пробе са разних места из кристализатора тј. од „грозда" и „пода", затим „мешани" са стоваришта, па са гомиле која је имала нешто „жуту нианису" и „матични раствор" стар 8 дана.

Измерена количина плавог камена, иситњена у авану и растворена у топлој води процеди се и нарастворени део опере топлом водом. Талог се суши и са хартијом заједно спали. Пепео из порцеланског лончића увије се у оловни лист и купелише. Добивено зрнце се изваља и мери. Тако се добије укупна тежина злата и сребра. Изваљана плочица раствара се у азотној киселини од 24 *Bé* и загрева до престанка развијања пара оксида азота. Киселина се одлије, а растварање настави у азотној киселини од 33 *Bé* кувајући 10 минута, после чега се зрнце опере дестилованом водом, суши, загреје до црвеног усијања, охлади и мери. Пошто сребро на високој температури за време купелације једним делом испари потребно је да се ради упоредна проба са чистим сребром.

За испитивање узимана је количина од 1 *kg* плавог камена и резултати су дати за ту количину.

	Au *mg*	*Ag* *mg*		*Au* *mg*	*Ag* *mg*
I „грозд"	0,19	2,09	III „мешани"	0,51	5,54
„	0,08	0,92	„	0,51	5,54
„	0,05	0,75	IV „жута нианса"	0,77	8,33
II „са пода"	3,13	15,31	„	0,78	6,10

V Матични раствор: укупно оба метала 04,6

Завод за израду новчаница,
Београд

Примљено 7 јануара 1954

SUMMARY

Gold and Silver Content in Serbian Blue Vitriol

by

Božidar D. Marjanović

The gold and silver content of serbian blue stone obtained from blister copper of Bor (mine in East Serbia) has been determined. The results are given in the table in which I is a sample from crystal cluster, II is a sample from the bottom of the crystallizer, III is a mixed sample, IV is a sample with a yellowish nuance and V is a the mother liquor.

Chemical Laboratory of Mint,
Beograd

Received January 7th, 1954.

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 6

Књига 19 1954 Свеска 7

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 7

Уклањање и пригушивање цијанских трака при емисионоспектрографским радовима*)

од
Слободана Ристића

Када се при емисионој спектрохемиској анализи употребљавају угљене или графитне електроде у ваздуху, онда готово редовно долази до већег или мањег ексцитирања молекулског спектра цијанских трака. Овај систем трака захвата знатан део укупне спектралне области која се користи у обичној спектрохемиској пракси, наиме, област од око 4600 до око 3500Å, при чему размак између појединих група трака у систему износи једва по 200Å. Имајући у виду, да се у пракси веома често користе баш угљене електроде, и код варничних и код лучних спектара, разумљиво је што се потреба за уклањањем или бар пригушивањем цијанских трака осетила већ прилично рано. Ова потреба је нарочито упадљива код проучавања компликованијих спектара, например урана, торијума, ретких земаља. У стручној литератури постоји низ напомена о овом проблему[1]), па и посебних расправа посвећених томе[2]), међутим, не изгледа да се оно ни сада може сматрати као потпуно решено, како то иначе узима *Twyman*[3]). Ми смо имали извесних експерименталних искустава по овом проблему, па бисмо их — уз критички осврт на досадашње радове — укратко овде изложили.

Пре свега треба истаћи да је проблем јављања цијанских трака нераздвојно везан у практичној спектрографији за два битна момента: 1° *употребу угљених односно графитних електрода*, и 2° *рад са таквим C-електродама у ваздуху, односно атмосферама које садрже азота*. Ако се уз то још има у виду да присуство извесних соли, у првом реду алкалних метала, има знатног утицаја на интензивност емисије цијанских трака, онда се углавном имају сви битни елементи за дискутовање постављеног проблема.

*) Саопштено на I Конгресу за чисту и примењену хемију НР Хрватске — Загреб, октобра 1952 год.

Имајући у виду први моменат, за сада је извесно да се употреба угљених електрода не може у потпуности избећи, јер те електроде имају још извесна преимућства, добро позната спектроскопичарима, која их чине готово незаменљивим. У том случају, када се, дакле, ради са угљеним електродама у ваздуху, најпростији, али не и најефикаснији начин је онај што га препоручује *H. Dingle*[4]), а који је стварно употребљавао и *Gatterer*[5]): брижљиво прекрити доњу електроду супстанцијом, тако да нема великих оголићених површина на усијаним угљеним електродама. При раду са луком, атмосфера између електрода засићена је или скоро засићена парама испитиване супстанције са великим бројем спектрохемиски ексцитираних атома, тако да је формирање *CN*-радикала јако отежано, ако не и потпуно онемогућено. Овакво уклањање *CN*-трака ефикасно је, међутим, само код супстанција које су релативно добри проводници електрицитета и прилично испарљиве, тако да их пролазак струје употребљеног електричног лука или варнице не растура неправилно и одвећ брзо са електрода. У случају слабо проводних и теже испарљивих материјала, ефикасност методе је знатно лошија или готово никаква.

С обзиром на други моменат, ситуација је потпуно другачија, јер док је употреба *C*-електрода још увек у многим сучајевима неизбежна, дотле је *рад у атмосферама различним од ваздуха* сасвим могућ и овде готово природан. Ако се, уместо у ваздуху, спектрохемиска ексцитација на угљеним електродама врши у некој атмосфери која не садржи азота, јасно је да неће доћи до јављања цијанских трака. Остаје само као проблем, која гасна атмосфера да се употреби као најефикаснија, што наравно треба одлучити према задатку који се у конкретном случају има. Очигледно да треба изабрати гас који ће дати што је могуће мање сопствених линија и трака у испитиваној спектралној области, а уз то бити јевтин, некорозиван и подесан за дати случај.

Употреба гасне атмосфере, различне од ваздуха, у спектрохемиске сврхе није нарочито нова, јер се помиње још у радовима класичних радника на пољу спектрографије[6]). Међутим, преимућства те употребе једва да су довољно запажена и практично коришћена. Не улазећи у разматрање свих ових преимућстава, која смо нешто више истакли на једном другом месту[7]), овде бисмо хтели, нарочито поводом једног новијег рада *Wiggins*-а (1949)[8]), да изнесемо сопствена искуства код отклањања и пригушивања цијанских трака, употребом специјалних, затворених гасних атмосфера око ексцитаторског извора.

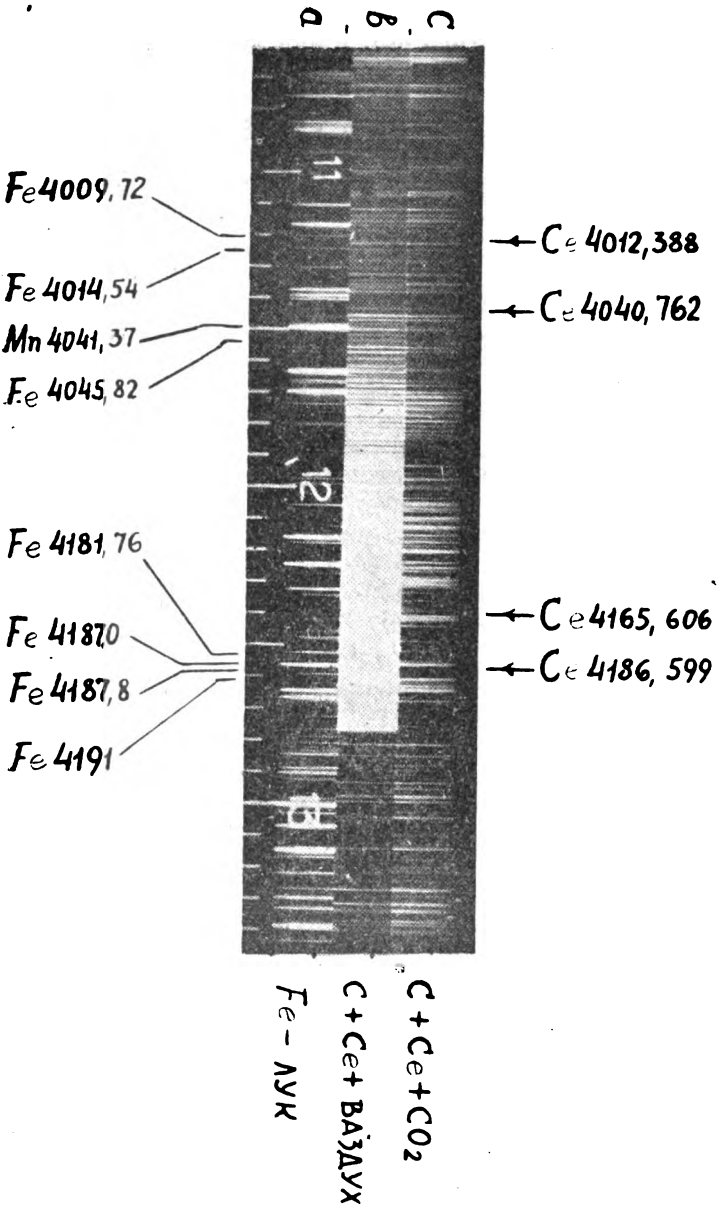
Приликом рада на спектрографији ретких земаља, *Wiggins* је разрадио једну прилично гломазну методу за отклањање цијанских трака из спектара ретких земаља Она се састоји у томе, што се супстанцији за спектрографирање — углавном оксиди ретких земаља — дода мања количина натријумовог

растворног стакла (Na_2SiO_3aq), онда добро измеша, испари до сува, измрви добро у ахатном авану, па на угљеним електродама подвргне лучној ексцитацији на уобичајени начин, али у атмосфери водене паре. Комора у којој се остварује атмосфера водене паре и врши спектрографско ексцитирање је обична метална кутија, која и није сасвим затворена, пошто вишак некондензоване паре одилази кроз отвор који у исти мах шаље светлост ка разрезу спектрографског колиматора. Са снимака који су објављени у *Wiggins*-овом раду види се да је уклањање цијанских трака овим путем из емисионих спектара *La, Ce, Pr,* извршено доиста на сасвим задовољавајући начин.

Ми смо извршили низ спектрографирања у атмосферама водоника, кисеоника, угљендиоксида и водене паре, па смо том приликом констатовали, да се уклањање и пригушивање цијанских трака може веома просто и ефикасно вршити и без примене доста заметног, иначе доброг *Wiggins* овог поступка. Том приликом користили смо, осим обичног пирексног балона са два грлића, који је имао доводну и одводну цев за гас, какав су употребљавали и неки други аутори, још и другачије уређаје, између осталог нешто модификован *Twyman-Hitchin-Zehden-Dreblow*-љев уређај за испитивање варничних спектара раствора као и једну специјалну ротациону електроду за спектрографију у затвореној гасној атмосфери[7]). Показало се да цијанске траке, како у варничном тако и у лучном спектру *C*-електрода бивају у неједнакој мери пригушиване у атмосферама CO_2, H_2, O_2, при чему је најмање подложна пригушивању најинтезивнија група (0,0) са челом код 3883,3$\mathring{A}$. После нешто дужег провођења поменутих гасова кроз комору, укључујући повремено електроде у рад, да би се из њих истерали оклудовани и атсорбовани заостатци ваздуха, може се постићи скоро потпуно отстрањивање цијанских трака, или у сваком случају њихово пригушивање до те мере да практично не сметају при раду.

Уместо отстрањених цијанских трака појављују се покаткад нарочито при дужем експонирању, например код водоника и угљендиоксида, неке нове линије и траке, и тина доста слабе и свакако у сасвим другој области, тако да је основни циљ: испитивање спектра у области цијанских трака практично постигнут. Примењивост и корисност овог поступка илустрована је на примеру спектра једне ретке земље (цера), који је узастопце снимљен у ваздуху и у угљендиоксиду, поред компаративног спектра гвожђа (в. стр. 400 сл. 1). Са снимка спектра се види, да спектрална област у којој леже ултимне линије цера, прекривена скоро у потпуности једном групом цијанских трака приликом рада у ваздуху и са угљеним електродама, постаје доступна за испитивање и идентификацију ултимних линија тек приликом употребе не-азотне, угљендиоксидне атмосфере око електрода.

Треба овде, међутим, истаћи, да употреба различитих гасних атмосфера за сврхе отстрањивања цијанских трака повлачи за собом један веома важан моменат који смо досад



Сл. 1

само слабо истакли: то је утицај саме те гасне атмосфере на атомски спектар испитиваних елемената. Тај утицај не изгледа ни мали ни изузетан, јер осим случајева које помиње још

Kayser у свом познатом Приручнику[9]), примере за знатност овог утицаја имамо и у многим новијим радовима, и то за случајеве који претстављају обичне и честе спектрохемиске елементе[10]). Ово пак налаже нарочиту опрезност при избору хемиске природе гаса којим се врши уклањање цијанских трака, јер је очигледно да се на овај начин у знатној мери може утицати на границе апсолутне спектрохемиске осетљивости испитиваних елемената, као и на концентрациону осетљивост приликом квантитативног одређивања елемената у испитиваној проби уопште. С обзиром на чињеницу да је утицај хемиске природе гаса на спектре појединих елемената релативно слабо испитан, ради правилног избора гасне атмосфере при спектрохемиском раду биће, засада, готово увек потребно да се изврши оријентационо испитивање тог утицаја за елементе о којима се у конкретном случају ради.

У сваком случају, чак и кад се нарочито имају у виду две осетљиве тачке нове методе која се овде истиче, наиме (1) могућност да специјална гасна атмосфера манифестује своје специфичне линије или траке у спектру пробе, и (2) утицај те атмосфере на спектралне линије пробе — *метода уклањања и пригушивања цијанских трака применом специјалних затворених гасних атмосфера има несумњива преимућства над описаном Wiggins-овом методом.* Две слабе стране *Wiggins*-ове методе јесу: употреба изванредно чистог натријум-силиката, који се додаје у испитивану пробу, и примена водене паре као специјалне атмосфере око електрода. Справљање спектрографски чистог натријум-силиката свакако није лак посао, као што примећује и сам *Wiggins*, док употреба водене паре која може да се кондензује, влажећи околину електрода и изолаторе, не изгледа срећно погођена за општу употребу. Она би нарочито била незгодна приликом рада са кондензованом варницом високог напона (са којом *Wiggins* уосталом није ни радио). Насупрот томе, употреба гасних атмосфера без азота, како је напред описана, не само да је слободна од ових недостатака, него може да има и знатна преимућства, када се изврши правилан избор радних услова, а извесно је општија од *Wiggins*-ове методе.

Потпуности ради, овде се треба осврнути и на утицај присуства алкалних соли ($NaCl$, Na_2SiO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, и сл.), на интензивност појављивања цијанских трака у луку и варници између угљених електрода. Радећи са ротационом угљеном електродом, констатовали смо да натријум-хлорид у концентрацијама од 0,1% до 5% није у стању да у потпуности отклони цијанске траке из варничног спектра, иако је пригушивање сасвим осетно. Тек при употреби знатно виших концентрација (напр. при спектрохемиској анализи самог $NaCl$, чврстог на електродама) наступа скоро тотално пригушивање цијанских трака. Иако овакво пригушивање цијанских трака једва да долази у обзир приликом обичних спектрохемиских анализа, оно није без сваког интереса, као

што показује пример *Dingle*-ове стандардне спектрално-аналитичке смеше у чијем спектру нема цијанских трака. Слаба страна таквог пригушивања *CN*-трака јесте употреба великих додатака спектрохемиски чистог *NaCl* у пробу, чиме се свакако може вршити и акумулирање нежељених нечистоћа у анализираном узорку *)

Укратко обухватајући све напред изложено може се закључити, да је за отклањање и пригушивање цијанских трака у емисионим спектрима са угљених електрода могуће са успехом применити, и у најопштијим случајевима, специјалне не-азотне гасне атмосфере око таквих електрода. Нарочито добра страна овакве методе је у томе што се у испитивани узорак не морају уносити никакви страни додаци нити вршити икаква препарисања самих електрода. Остаје, међутим, као отворена могућност за даља истраживања, да се употребом нарочито подесних атмосфера постигне и посебно повећавање осетљивости спектрохемиског доказивања појединих хемиских елемената.

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич" Београд — Винча
и Физичко-хемиски завод
Природно-математичког факултета
Универзитета, Београд

Примљено 31 децембра 1953

SUMMARY

Suppression and Quenching of the Cyanogen Bands in the Emission Spectrochemical Analysis

by

Slobodan Ristić

The problem of quenching or complete suppression of cyanogen bands in emmission spectrochemical analysis, as known by many spectroscopists[1,2,3]), has a special importance in the cases of complex spectra, such as those of the rare earths or uranium where the most persistent lines fall in the spectral region dissimulated by those bands.

The method recommended by *Dingle*[4]) and *Gatterer*[5]) is not quite sure and generally applicable. The procedure applied by *Wiggins*[6]), although quite satisfactory for the given case, seems not to be generally acceptable.

The author emphasizes the use of the nitrogen-free gazeous atmospheres in suppression and quenching of *CN*-bands. It remains, however, as an open question, to pay due attention to the possible influence of the special gazeous atmospheres, used

*) После овог нашег саопштења, у литератури на страни је објављено још неколико интересантних радова по питању уклањања цијанских трака, али је с обзиром на утицај алкалних соли нарочито интересантан рад: *Keenan R. G.* and *White, C. E.*, Anal. chem. *25*, 887 (1953), који опширније третира проблем нарочито за случај лучних спектара између графитних електрода.

here for the quenching purposes, on the intensities of analysis lines investigated. The suppression of *CN* bands by the use of an CO_2-atmosphere between the *C*-electrodes, in observing an arc spectrum of *Ce* is illustrated on the Fig. 1.

Institute for the Nuclear Sciences
„Boris Kidrič" Beograd — Vinča and
Institute for Physical Chemistry of
the Faculty of Sciences
University, Beograd.

Received December 31, 1953.

Литература

1) *Harrison, G. R.*, Practical Spectroscopy. New York, 1949.
Ahrens, L., Spectrochemical Analysis. Cambridge, Mass. 1950.
Nachtrieb, N. H. Principles and Practice of Spectrochemical Analysis. New York. London, Toronto, 1 50.
Harvey, C.E. Spectrochemical Procedures. Glendale, Calif. 1950.

2) *Ashton, F. L.*, J. Soc. Chem. Ind. *58*, 185 (1939).
Steadman, L. T., Phys. Rev. *63*, 322, 399, (1943)
Johnson, W. W. A. and *Norman, D. P.*, Ind.& End. Chem., Anal Ed. *15*, 119 (1943).
Schmidt, R. et *Woutman, M. F.*, Treizième Congrès du Groupement pour l' Avancement des Methodes Spectrographiques. Paris, 1950.

3) *Twyman, F.*, Metal Spectroscopy. London, 1951.

4) *Dingle, H.*, Practical applications of Spektrum Analysis. London, 1950.

5) *Gatterer A.* und *Junkes, J.*, Spektren der Seltenen Erden. Text und Wellenlängen. Specola Vaticana, Citta del Vaticanno 1945.

6) *Kayser, H*, Handb. der Spectroscopie. Bd. I & V. (1900/1910).
Gerlach W. und *Schweitzer, E.*, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig, 1930.

7) *Рисшић, С.*, Гласник хем. др. *18*, 243 (1953)

8) *Wiggins, G. M.*, The Analyst *74*, 101 (1949).

9) *Kayser, H.*, Op. cit. Bd. I s. 210 212.

10) *Vallee, B. L.* and *Peattie, R. W.*, Anal. Chem. *24*, 434 (1952)
Vallee, B. L. and *Adelstein, S.*, J. Opt. Coc. Am. *41*, 869 (1951)
Ricard R. et *Dufour, A.*, C R. (Paris) *233*, 370 (1951).

О реакцији Бекманове изомеризације код 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима

од

Ђорђа М. Димитријевића и Остоје К. Стојановића

До данас је познато много примера *Бекманове* изомеризације ароматичних и мешовитих ароматично-алифатичних кетоксима са различитим супституендима у фенилном језгру. Тако имамо бројне примере изомеризације кетоксима, код којих као супституенди у фенилном језгру фунгирају халогени, алкил-групе, нитро-група, окси-група, алкокси-групе и друге.

Пада међутим у очи да су до данас забележена само два случаја *Бекманове* изомеризације ароматичних кетоксима, код којих се као супституенд у фенилном језгру налази амино-група или алкилована амино-група. Тако је код *о*-аминобензофенонoксима изомеризацијом *syn*-облика добивен анилид антранилне киселине[1]) а изомеризацијом *anti*-облика 2-фенилбензимидазол[2]), док је изомеризацијом *syn*- односно *anti*-облика *p*-диметиламинобензофенонoксима добивен *p*-диметиламинобензанилид[3]) односно бенз-(*p*-диметиламиноанилид)[3,4]). Евентуално би се овамо могла убројати и реакција изомеризације, којом из *syn*- и *anti*-облика *p*-диметиламинобензоинoксима настаје *p*-диметиламинобензоизонитрил[5]) односно *p*-диметиламинобензонитрил[6]).

J. Tănăsescu и *Dj. Dimitrijević*[7]) су стога претпоставили да овако мали број познатих случајева *Бекманове* изомеризације амино-супституисаних ароматичних кетоксима не претставља само пуку случајност, већ да амино-група као супституенд у фенилном језгру има можда нарочити утицај на одигравање ове реакције, да је вероватно отежава а у извесним случајевима евентуално чак и спречава.

Постављајући ову хипотезу они су имали у виду и констатацију, коју су учинили *J. Tănăsescu* и *J. Nanu*[8]), да се нитрони, који садрже *p*-диметиламинофенил-радикал као напр. (4-нитрофенил)-*N*(*p*-диметиламинофенил)-нитрон, не дају под дејством ацетилхлорида или фосфорпентахлорида превести у одговарајуће анилиде.

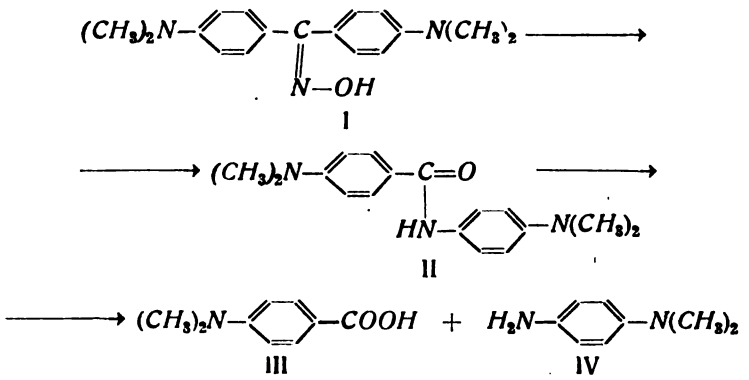
На примеру 3,3'-диаминобензофенонoксима *J. Tănăsescu* и *Dj. Dimitrijević*[7]) су показали да се реакција *Бекманове* изомеризације не да извршити на уобичајени начин дејством

фосфорпентахлорида у апсолутном етру на 0°, док је код 3,3'-динитробензофенонoксима изомеризација под истим условима текла врло лако, при чему је добивен очекивани 3-нитробенз-(3'-нитроанилид). Међутим при дужем загревању 3,3'-диаминобензофенонoксима са концентрованом сумпорном киселином на 100° реакција изомеризације је ипак могла бити извршена па је добивен очекивани 3-аминобенз-(3'-аминоанилид).

У овом раду покушано је да се изврши *Бекманова* изомеризација 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима (I).

И овде се показало да присуство диметиламино-група у бензоловом језгру заиста веома отежава реакцију изомеризације. Покушаји да се изомеризација изврши третирањем оксима (I) са фосфорпентахлоридом, са тионилхлоридом и са фосфорпентоксидом, све у хлороформном раствору, остали су без успеха. Исто су тако безуспешни били покушаји изомеризације третирањем оксима (I) са мрављом киселином, са тионилхлоридом у мрављој киселини и хлороводоником у мрављој киселини*). Чак ни трочасовно загревање оксима (I) са концентрованом сумпорном киселином на 110° није изазвало никакву промену.

Тек при загревању оксима (I) са концентрованом сумпорном киселином на 130° у року од три часа дошло је до изомеризације, али се при томе није добио очекивани 4-диметиламинобенз-(4'-диметиламиноанилид) (II) већ су издвојени продукти хидролизе овог једињења и то *p*-диметиламинобензоева киселина (III) и *p*-аминодиметиланилин (IV) — овај последњи као пикрат.



Реакција изомеризације је наступила делимично и при третирању оксима (I) са концентрованом сумпорном киселином у мрављој киселини на 100° и са фосфорпентоксидом у

*) Рад на *Бекмановој* изомеризацији 4,4'-бис-диметиламино-бензофенонoксима третирањем са мрављом киселином и антимонпентахлоридом вршио је један од аутора овог рада (*О. С.*) у Институту за Органску хемију Техничке Високе школе у Хановеру а уз одобрење и упутство професора *Dr. W. Theilacker*-а, коме се и овом приликом најлепше захваљујемо.

мрављој киселини, као и третирањем са антимонпентахлоридом у хлороформу на температури кључања. У прва два случаја су добивени такође само продукти хидролизе (III и IV), док је у последњем добивен и сам анилид (II).

Упоређујући реакцију *Бекманове* изомеризације која се одиграва под дејством сумпорне киселине код 3,3'-диаминобензофенонoксима и 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима, видимо да је у овом другом случају, где имамо диметиламиногрупе као супституенде у оба фенилна језгра, реакција још више отежана, будући да се одиграва тек при загревању на 130°, док је у првом случају била довољна и температура од 100°.

Истовремено видимо, да се код рада са сумпорном киселином као средством за изомеризацију, указује потреба што тачнијег одређивања оне температуре, на којој реакција наступа, јер нам та температура очигледно може да послужи као мерило за упоређење да ли у датом случају, под иначе истим условима, реакција иде лакше или теже, и тиме уједно послужи као мерило за релативан утицај супституенада у фенилном језгру на одигравање реакције.

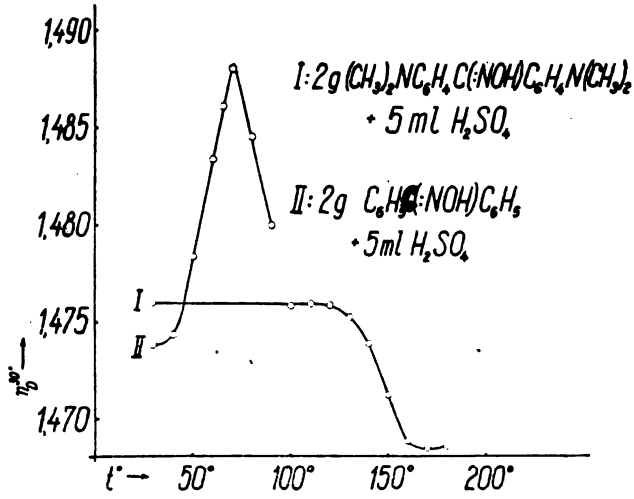
Као индикација на којој температури приликом загревања раствора оксима у сумпорној киселини долази до изомеризације, може да послужи мерење индекса рефракције овог раствора. Систем оксим-сумпорна киселина има при одређеној почетној концентрацији и одређеној температури на којој се мерење врши и одређен индекс рефракције, чија је апсолутна вредност за ова мерења споредна, док је свака промена овог индекса, до које би дошло приликом грејања, знак за хемиске промене у овом систему.

Наш се поступак састојао у томе, да је при једној произвољно одабраној концентрацији оксима у сумпорној киселини измерен индекс рефракције на некој довољно ниској температури, на којој још не долази до реакције изомеризације, а затим је поступно повишавана температура и смеша сваки пут држана одређено и увек исто време на тој вишој температури, потом охлађена на почетну температуру и поново измерен индекс.

Мерења су вршена на систему 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксим-сумпорна киселина и ради упоређења на систему бензофенонoксим-сумпорна киселина.

Резултати мерења приказани су на сл. 1, кривама I и II, које нам претстављају промену индекса рефракције система у зависности од температуре, на којој је систем сваки пут држан одређено време. Из тока криве I, која се односи на систем 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксим-сумпорна киселина, види се да све до температуре од 120° не долази ни до какве промене у систему (индекс је практично константан), затим да се у интервалу од 120 - 170° одиграва реакција (индекс стално опада), и да је на 170° реакција завршена (индекс се даље не мења). Овакав ток криве је у складу са ранијим резултатима добивеним препаративним путем, наиме да реакција

изомеризације почиње да се одиграва мерљивом брзином тек на температури од 130°. Из тока криве дâ се закључити да се хидролиза насталог супституисаног анилида врши непосредно после изомеризације, тако да у интервалу од 120—170° у систему поред полазних компонената имамо само још про-



Сл. 1

дукте хидролизе *p*-диметиламинобензоеву киселину и *p*-аминодиметиланилин (што је и препаративно доказано) као коначне продукте реакције, те крива у овом интервалу не показује никакав застој или прелом. Континуално опадање вредности за индексе у овом температурном интервалу резултанта је сталног смањења концентрације 4,4'-бис-диметиламинобензофеноноксима и сталног повећања концентрације *p*-диметиламинобензоеве киселине и *p*-аминодиметиланилина. На температури од 170° реакција је завршена, те смеша показује даље опет сталну вредност за индекс.

Крива II односи се на систем бензофеноноксим-сумпорна киселина; трајање загревања је исто као код претходног огледа а моларна концентрација оксима нешто већа.

Из тока ове криве види се да до првих хемиских промена у систему долази вероватно већ на собној температури, пошто већ у температурном интервалу 30—40° имамо изразит пораст индекса рефракције. При даљем повишењу температуре до 75° индекс рефракције нагло расте а затим при даљем загревању до 90° нагло опада. У интервалу од 20—75° врши се очигледно изомеризација и повећање индекса одговара све већим концентрацијама бензанилида, док по прекорачењу температуре од 75° долази до хидролизе бензанилида у бензоеву киселину и анилин, тако да је даља промена индекса рефракције резултанта сталног смањивања

концентрације бензанилида и повећавања концентрација продуката хидролизе.

Поредећи ток кривих I и II видимо да под истим условима рада код бензофенонoксима долази до изомеризације на далеко нижој температури, што значи да диметиламиногрупе као супституенди доиста отежавају ову реакцију.

Експериментални део

Добијање 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима (I) вршено је по упутству које је дао *Münchmeyer*[9], с том разликом што на крају није вршена екстракција оксима етром већ је оксим одвојен цеђењем. Вишеструким прекристалисавањем из алкохола добивени су безбојни игличасти кристали т. т. 232—233° (некор.).

Покушаји *Бекманове* изомеризације оксима (I) вршени су са следећим реагенсима:

а) са PCl_5 односно $SOCl_2$ у хлороформу.

Рађено је по поступку који су применили *Meisenheimer* и *Kappler*[3] код изомеризације 4-диметиламинобензофенонoксима. Количине од 0,6 *g* односно 1,3 *g* и 2,6 *g* оксима (I) растварани су у хлороформу и на 0° додаване еквивалентне количине PCl_5 (0,5 *g* односно 1 *g* и 2 *g*). После стајања од 3 часа на 0° и 5 часова на собној температури разлагано је ледом и водом. Из воденог слоја додатком натријумацетата издвајан је талог, који је прекристалисавањем из алкохола давао безбојне игличасте кристале т. т. 231—232°, који помешани са оксимом (I) нису показивали депресију т. т.

Третирањем оксима (I) са $SOCl_2$ на исти начин добивена је опет непромењена полазна супстанца.

Модификација горњих поступака у толико што је хлороформни раствор оксима третиран са PCl_5 односно $SOCl_2$ на воденом купатилу све до отпаравања растварача, није ниуколико изменила исход реакције и као продукат је добивен опет само неизмењени оксим (I).

б) са P_2O_5 у хлороформу.

Рађено је по упутству по коме су *Shah* и *Ichaporia*[4] извршили изомеризацију 4-диметиламинобензофенонoксима, с разликом, што је уместо етра узет хлороформ као растварач. Раствору од 1,3 *g* оксима (I) у хлороформу додато је 0,7 *g* P_2O_5 и загревано на воденом купатилу уз рефлукс 10 минута. После разлагања с водом издвојен је како из хлороформног слоја упаравањем, тако и из воденог слоја неутрализацијом талог, који је прекристалисан из алкохола. Добивени су безбојни игличасти кристали т. т. 232°, који помешани с оксимом (I) не показују депресију т. т.

При поновљеном огледу с 3 *g* оксима (I) и загревањем од 30 минута резултат је био исти.

в) са HCOOH.

0,5 *g* оксима (I) растворено је у 10 *ml* 99%-не мрављe киселине, загревано 4 часа на воденом купатилу, изливено у 20 *ml* воде и неутралисано с натријумкарбонатом. Издвојени талог прекристалисан је из алкохола; безбојни игличасти кристали, т. т. 231°, са кристалима оксима (I) не показују депресију т. т.

г) са $SOCl_2$ у HCOOH.

0,5 *g* оксима (I) растворено је у 10 *ml* мрављe киселине уз додатак 1,5 *ml* тионилхлорида. Даљи поступак као у огледу под *в*). Добивени кристали т. т. 230—231° помешани с оксимом (I) не показују депресију т. т.

д) са HCl у HCOOH.

0.5 *g* оксима (I) растворено је у 10 *ml* мрављe киселине у коју је претходно уведен 1 *g* гасовитог хлороводоника. Даљи поступак као код огледа под *в*). Добивени су кристали т. т. 231°, који с оксимом (I) не дају депресију т. т.

ђ) са конц. H_2SO_4 на 110°.

1 *g* оксима (I) растворен је у 3 *ml* конц. сумпорне киселине; загревано 3 часа на 110°, изливено у 100 *ml* воде и неутралисано с натријумкарбонатом. Издвојени талог прекристалисан је из алкохола; безбојни игличасти кристали т. т. 230°, помешани с оксимом (I) не показују депресију т. т.

е) са конц. H_2SO_4 на 130°.

1 *g* оксима (I) растворен је у 3 *ml* конц. сумпорне киселине; загревано 3 часа на 130°, изливено у 100 *ml* воде и неутралисано с натријумкарбонатом. Издвојени талог оцеђен је и прекристалисан из алкохола; игличасти безбојни кристали топе се на 238 5° (уз распадање). Смеша ових кристала са кристалима оксима (I) имала је т. т. 207°, док смеша са кристалима *p*-диметиламинобензоеве киселине није показивала депресију т. т. (*p*-диметиламинобензоева киселина синтетизована је по упутству *Willstätter*-а и *Kahn*-а [10]) и имала је т. т. 238,5° уз распадање). У овом продукту изомерације одређен је азот и добивено 8,23% *N*, за *p*-диметиламинобензоеву киселину израчунато 8,44% *N*.

Филтрат који је остао после цеђења *p*-диметиламинобензоеве киселине сведен је испаравањем на малу запремину и додата је пикринска киселина; при хлађењу су се издвојили жуто-зелени љуспасти кристали, који су прекристалисани из воде, т. т. 138°; смеша с пикратом *p*-аминодиметиланилина није показивала депресију т. т.

ж) са конц. H_2SO_4 у HCOOH.

0,5 *g* оксима (I) растворено је у 10 *ml* 99%-не мрављe киселине уз додатак 1,5 *g* конц. сумпорне киселине, загревано 4 часа на воденом купатилу, изливено у 30 *ml* воде и додато

натријумкарбоната до слабо базне реакције. При томе се издвојио бео пахуљаст талог који је оцеђен и после прекристалисавања из алкохола идентификован као непромењен оксим (I) [т. т. 231°, с оксимом (I) не показује депресију т. т.].

Из филтрата је при закишељавању пао сивкаст талог, који је прекристалисан из алкохола; т. т. 235° (уз распадање). Смеша с оксимом (I) се топила на 196°, док се смеша с *p*-диметиламинобензоевом киселином топила на 238° (уз распадање). *p*-Диметиламинобензоева киселина синтетизована је према упутству *J. Décombe*[11]) и имала је т.т. 239,5° (уз распадање).

з) са P_2O_5 у HCOOH

0,5 *g* оксима (I) растворено је у 10 *ml* 99%-не мрављe киселине, додато 2 *g* фосфорпентоксида и даље поступљено као код огледа под *ж*). И овде је талог, који се издвојио из слабо базног раствора, идентификован као неизмењени оксим (I), док се из слабо закишељеног филтрата тек после стајања од неколико дана издвојила мала количина кристала т.т. 235° (уз распадање). Смеша ових кристала с оксимом (I) топила се на 190°, док смеша с *p*-диметиламинобензоевом киселином није показивала депресију т.т.

Филтрату, заосталом после ове друге кристалне фракције и упареном на малу запремину, додато је на топло мало пикринске киселине. По охлађењу су се издвојили зеленкасто-жути кристали т.т. 138° који с *p*-аминодиметиланилинпикратом нису давали депресију т.т.

и) са $SbCl_5$ у хлороформу.

0,5 *g* оксима (I) растворено је у 30 *ml* хлороформа и додат раствор од око 2 *g* антимонпентахлорида у 20 *ml* хлороформа. Раствор се при том обојио тамно-црвено а затим се издвојио талог. Загревано је 4 часа на воденом купатилу и остављено да стоји још 15 часова на собној температури; затим је раствор одливен а талог разложен третирањем са око 50 *ml* 20%-ног воденог раствора винске киселине на воденом купатилу у току од 2 часа. Разблажено је са истом запремином воде и неутралисано са натријумкарбонатом, при чему се издвојио талог смеђе боје који је прекристалисан више пута, најпре из разблаженог (1:1) а затим из 96%-ног алкохола. Добивени су сребрнасти љуспасти кристали 4-диметиламинобенз-(4'-диметиламиноанилида), т.т. 143,5° (некор.). Тачка топљења смеше с оксимом (I) 125°—128° а с *p*-диметиламинобензоевом киселином 131—132°.

За анализу сушено 4 часа на 20° изнад P_2O_5 на 0,01 *mm Hg*.

Узето 4,180 *mg* супстанце, добивено 0,528 *ml* N_2 (24°, 767 *mm Hg*).

За $C_{17}H_{21}ON_3$ израчунато 14,83% *N*
нађено 14,65% *N*.

Супстанца је растворена у разблаженој сумпорној киселини и загревана на воденом купатилу око 1 час. При неутрализацији с натријумкарбонатом издвојили су се бели игличасти кристали т.т. 235—236°, који помешани с *p*-диметиламинобензоевом киселином нису показивали депресију т.т.

Праћење тока Бекманове изомеризације 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима и бензофенонoксима у концентрованој сумпорној киселини мерењем индекса рефракције смеше

а) 2 *g* оксима (I) растворено је у 5 *ml* конц. сумпорне киселине уз хлађење ледом, затим је раствор темпериран 30 минута у термостату на 30° и измерен индекс рефракције на 30° за натријумову *D*-линију. (Мерење је вршено са Пулфриховим рефрактометром.) Смеша је потом загрејана на 100° и држана 30 минута на овој температури, поново охлађена на 30° и измерен индекс рефракције. Овај поступак је понављан и за све остале више температуре наведене у таблици 1.

б) 2 *g* бензофенонoксима растворено је у 5 *ml* конц. сумпорне киселине уз хлађење ледом и даље је поступано као под а) (почетна температура 30°, мерење индекса рефракције на 30°, трајање загревања на појединим температурама по 30 минута). Резултати су дати у таблици 2.

Таблица 1

t^oC	$n_D^{30°}$
30°	1,47597
100°	1,47583
110°	1,47597
120°	1,47583
130°	1,47520
140°	1,47390
150°	1,47117
160°	1,46869
170°	1,46838
180°	1,46848

Таблица 2

t^oC	$n_D^{30°}$
30°	1,47380
40°	1,47438
50°	1,47837
60°	1,48338
65°	1,48614
70°	1,48810
80°	1,48463
90°	1,47996

I. $(CH_3)_2NC_6H_4C(:NOH)C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2SO_4$

II. $C_6H_5C(:NOH)C_6H_5 + H_2SO_4$

Извод

Покушано је да се изврши *Бекманова* изомеризација 4,4'-бис-диметиламинобензофенонoксима (I) са различитим агенсима, при чему се показало да под дејством уобичајених агенаса и под уобичајеним условима не долази до изомеризације, али да се изомеризација ипак може извршити под специјалним условима и са специјалним агенсима, као напр. вишечасовним загревањем са концентрованом сумпорном киселином на 130° или вишечасовним кувањем са антимонпентахлоридом у хлороформу. Из овог је изведен закључак да диметиламино-група као супституенд у фенилном језгру код ароматичних кетоксима отежава реакцију *Бекманове* изомеризације. Изомеризацијом оксима (I) са $SbCl_5$ добивен је до сада непознати 4-диметиламинобенз-(4'-диметиламиноанилид) (II), док су у другим случајевима добивени само продукти хидролизе овог једињења

и то *p*-диметиламинобензоева киселина (III) и *p*-аминодиметиланилин (IV).

Поред овог праћен је ток реакције изомеризације оксима (I) у концентрованој сумпорној киселини приликом поступног загревања, мерењем индекса рефракције реакционог система. Тиме је могла бити тачно утврђена температура на којој реакција почиње; она у овом случају износи 130°. Иста мерења под истим условима извршена су ради упоређења и код система бензофенонoксим – сумпорна киселина и констатовано је да овде реакција почиње већ на собној температури, што само потврђује закључак да диметиламино-група као супституенд у фенилном језгру отежава реакцију изомеризације.

Технолошки факултет
Завод за Органску хемију
Београд

Примљено 28 априла 1954

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Reaktion der Beckmann'schen Umlagerung beim 4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenonoxim

von

Djordje M. Dimitrijević und Ostoja K. Stojanović

Bezugnehmend auf die von *I. Tănăsescu* und *I. Nanu*[8]) gemachte Konstatation dass sich die ein *p*-Dimethylaminoradikal enthaltenden Nitrone durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Phosphorpentachlorid nicht in die entsprechenden Anilide überführen lassen, und die damit in Zusammenhang von *I. Tănăsescu* und *Dj. Dimitrijević*[7]) aufgestellte Hypothese über den, die Beckmann'sche Umlagerung der aromatischen Ketoxime behindernden Einfluss der im Phenylrest als Substituenden befindlichen Amino- bzw. alkylierten Aminogruppen, wurde die Beckmann'sche Umlagerung beim 4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenonoxim unter Einwirkung verschiedener Umlagerungsmittel untersucht. Es zeigte sich dabei, dass beim Anwenden der gebräuchlichen Umlagerungsmittel und unter den üblichen Umlagerungsbedingungen die Umlagerung nicht stattfindet. So z. B. konnte die Umlagerung weder durch Behandeln des Oxims (I) mit PCl_5 noch mit $SOCl_2$ in Chloroform bei 0°, noch durch Behandeln mit den gennanten Mitteln auf dem Wasserbade bis zum Verdampfen des Lösungsmittels durchgeführt werden. Ebenso erfolglos verliefen die Versuche, die Umlagerung durch halbstündiges Erwärmen des Oxims (I) mit P_2O_5 in Chloroform am Rückfluss, durch vierstündiges Erwärmen in Ameisensäure am Wasserbad, durch vierstündiges Behandeln mit $SOCl_2$ in Ameisensäure am Wasserbad, durch vierstündiges Behandeln mit Chlorwasserstoff in Ameisensäure am Wasserbad, und sogar durch dreistündiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 110°, zu vollbringen. Die Umlagerung gelang jedoch unter besonderen Umlagerungsbedingungen oder durch Anwendung besonderer Umlagerungsmittel wie z. B. durch dreistündiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130° oder teilweise auch durch vierstündiges Erwärmen mit konz. Schwe-

felsäure in Ameisensäure am Wasserbad, oder durch vierstündiges Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Ameisensäure am Wasserbad, oder schliesslich durch vierstündiges Behandeln mit Antimon-pentachlorid in Chloroform am Rückfluss. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Dimethylaminogruppe als Substituend im Phenylrest bei aromatischen Ketoximen die Beckmannsche Umlagerung äusserst erschwert. Bei der Umlagerung mittels $SbCl_5$ wurde das bisher unbekannte 4-Dimethylaminobenz-(4'-dimethylaminoanilid), Schmp. 143,5° (unkorr.) (II) erhalten; in den anderen Fällen erhielt man nur dessen Hydrolysenprodukte: die *p*-Dimethylaminobenzoesäure und das *p*-Aminodimethylanilin.

Es wurde weiterhin der Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung beim 4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenonoxim (I) sowie beim Benzophenonoxim in konz. H_2SO_4 beim allmählichen Anwärmen von 30° bis 190° bzw. von 30° bis 90°, durch Messen der Brechungsindices der Reaktionsmischung verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde jedesmal je 30 Minuten auf der jeweiligen Temperatur gehalten. Die in den Tabellen 1 und 2 zusammengefassten Messergebnisse sind durch die Kurven I und II (Fig. 1) wiedergegeben. Jede Änderung des Brechungsindex im System Oxim-Schwefelsäure ist als ein Zeichen für chemiche Veränderungen innerhalb des Systems zu betrachten. Wie ersichtlich kommt es beim Oxim (I) erst bei 130° zu einer merklichen Änderung des Brechungsindex, als ein Zeichen dafür, dass erst bei dieser Temperatur die Umlagerung mit messbarer Geschwindigkeit einsetzt, während dies beim Benzophenonoxim offensichtlich bereits bei Zimmertemperatur der Fall ist. Falls wir die Temperatur, bei der die Umlagerung einsetzt, als ein Mass für dessen Umlagerungsfähigkeit betrachten, so tritt der die Umlagerung behindernde Einfluss der Dimethylaminogruppen hier ganz deutlich zum Vorschein. Ganz allgemein kann die Methode der exakten Ermittelung der Umlagerungseinsatztemperatur auf Grund von Brechungsindexmessungen dazu benutzt werden um bei verschiedenen Oximen den relativen Einfluss der Substituenden auf die Umlagerungsfähigkeit zu bestimmen.

Technologische Fakultät
Institut für Organische Chemie

Eingegangen am 28. April 1954.

Литература

1) *J. Meisenheimer, H. Meis*, Ber. 57, 289 (1924)
2) *K. v. Auwers, O. Jordan*, Ber. 57, 446 (1924)
3) *J. Meisenheimer, A. Kappler*, Ann. 539, 99 (1939).
4) *R. C. Shah, M. B. Ichaporia*, J. Univ. Bombay, 3, 172 (1934).
5) *J. S. Buck, W. S. Ide*, J. Am. Chem. Soc., 53, 1912 (1931).
6) *K. Matsumura*, J. Am. Chem. Soc., 57, 955 (1935).
7) *J. Tănăsesku, Dj. Dimitrijević*, необјављен рад (реферисан на Седници Српског хемиског друштва 29-X-1945)
8) *J. Tănăsesku, J. Nanu*, Ber. 72, 1084 (1939).
9) *F. Münchmeyer*, Ber. 19, 1852 (1886), 20, 228 (1887).
10) *R. Willstätter, W. Kahn*, Ber. 37, 411 (1904).
11) *J. Décombe*, Bull. soc. chim. France [5] 18, 416 (1951).

Проучавање граничног слоја помоћу атсорпционе методе

од

С. Кончар-Ђурђевића и М. В. Ммтровића

Граничан слој се може проучавати, слично проучавању струјања флуида, на два начина: или испитивањем збивања у њему самом, или испитивањем граничне чврсте површине изнад које се он налази. Методе којима се служи прва група испитивања граничног слоја су непосредне, пошто пружају могућност да се непосредно мере или начине видљивим величине које се проучавају. Ове се методе служе: финим Питоовим цевима, анемометром са жицом; бојеним растворима, суспензијама; радиоактивним индикаторима; променом рефракције, при чему у многоме помаже и фотографија. Друга група метода испитивања је посредна, пошто на граничној површини проучава феномене који су настали као последица присуства граничног слоја изнад ње. У ову групу спадају: хемиске методе, таложне; методе сушења и растварања.

При оцени употребљивости наведених метода мора се водити рачуна, (поред општих критеријума) о томе шта оне дају и омогућују: квантитиван или квалитативан резултат мерења; континуална или дисконтинуална (локална) испитивања; трајан или непостојан ефекат који се мери; селективност ефекта, због присуства мерних инструмената у граничном слоју за време испитивања. Колико је нама познато не постоји ни једна метода за испитивање граничног слоја која би давала истовремено: квантитативне, континуалне, трајне и потпуно селективне резултате мерења. Свака метода из наведених група има само неке од тражених особина, због чега се, према захтеву испитивања служи само неком од њих. То уосталом и објашњава могућност постојања већег броја предложених метода као и тежњу да се нађу још боље.

Верујемо да атсорпциона метода за проучавање струјања флуида, коју смо ми предложили (1), може да послужи, уз извесну измену, испитивању граничног слоја. Предложена метода се састоји у овоме: објекат око којега се проучава струјање превлачи се силикагелом — прскањем суспензијом овог атсорбенса у разблаженом ацетонском раствору нитрат целулозе — и излаже се струјању разблаженог раствора метиленског плавог (или неке друге базне анилинске боје). У зависности од

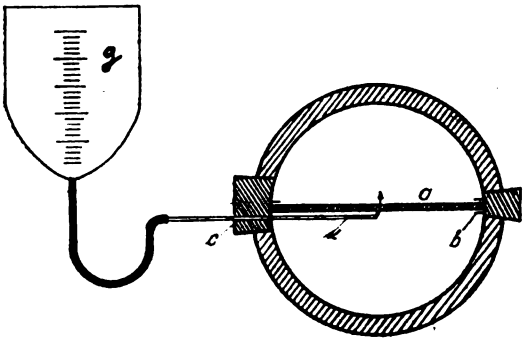
дебљине граничног слоја раствора изнад објекта, боја се јаче или слабије атсорбује по њему дајући различито обојене површине „атсорпционе спектре“ (2). Судећи по облику и интензитету обојења атсорпционих спектара може се доћи до корисних закључака у вези са струјањем.

У варијанти предложене методе која би се односила на испитивање граничног слоја, потребно је уклонити утицај главне струје флуида и ограничити се на струјање у граничном слоју. Ово се може постићи ако се обоји само флуид у граничном слоју, док главна струја флуида треба да остане необојена. По насталим обојеним траговима или површинама могуће је доћи до корисних закључака у вези са граничним слојем.

Према литератури којом располажемо (3) нисмо наишли на рад који би проучавао трајекторије честица флуида у граничном слоју. Како оваква испитивања могу да доведу до нових сазнања о граничном слоју сматрали смо да би вредело прићи им, стављајући истовремено на пробу и предложену методу.

Апаратура

Апаратура с којом је израђен овај рад састојала се од великог резервоара са водоводском водом (око 2000 литара) која је истицала кроз металну цев унутрашњег пречника 40 *mm*, снабдевену вентилом за регулисање и пригушном плочом за мерење протока. (Ниво воде у резервоару је кружним црпљењем центрифугалне црпке одржаван константним). На металну цев се коаксиално настављала стаклена цев истог унутрашњег пречника. Објекти, са којима смо испитивали, алуминијумске плоче ($1 \times 39{,}5 \times 500$ *mm*) превучене силикагелом налазили су се на више од 50 пречника од почетка стаклене цеви. Да би плоча *a* (слика бр. 1) задржала непромењен



Сл. 1

положај у цеви, причвршћивана је на четири места танким лименим вођицама *b* са стране. Кроз један отвор са стране *c* могла се испод плоче по целој ширини да покреће погодно

савијена капилара *k* начињена од челика који не рђа, спољњег пречника од 0,9 *mm*. Савијени крај капиларе увлачио се с доње стране плоче у пробушене отворе од 1 *mm* пречника, или је прислањан уз заоштрену почетну ивицу плоче. Кроз капилару довођен је на површину плоче 0,1 % ни водени раствор метиленског плавог. Раствор метиленског плавог је довођен из ширег градуисаног стакленог суда (*g*), који се могао покретати у вертикалном правцу ради промене хидростатичког притиска обојеног млаза.

Начин рада

Алуминијумске плоче на које се наноси узастопним прскањем толико силикагела да после сушења на ваздуху остају беле, благо се трљају меком филтер хартијом, како би им се смањила рапавост. На овај начин се смањује рапавост са око 0,075 *mm* на око 0,040 *mm* (пропуштањем кроз глатке ваљке она се и даље смањивала на 0,014 *mm*). Овако припремљене плоче према критеријуму хидрауличке рапавости биле су у нашем огледу хидраулички глатке. Пошто су на наведени начин углачане, плоче су испиране под доста јаким млазом воде, како би се са њих уклонила настала прашина, и да би се истовремено истиснуо ваздух из силикагела, који током испитивања у виду издвојених мехурића може да чини у граничном слоју знатне сметње. Овлажене плоче причвршћаване су у цев кроз коју је пропуштана вода одређене брзине регулисањем протока преко вентила.

На место од којега се желело испитивати трајекторије у граничном слоју, било на избушене отворе или с предње ивице плоче, прислањана је капилара. Да би раствор метиленског плавог, који се доводио капиларом кроз избушену плочу, сигурно био у граничном слоју, у почетку испитивања је пуштан да у млазу избија изнад плоче, па је спуштањем градуисаног резервоара подешаван да се креће по самој површини. Време експоновања објекта износило је 5—10 минута, дотле док се на атсорбенсу није образовао добро обојен траг костатантне дужине и добре видљивости. После излагања струјању објекат је вађен и сушен на ваздуху, избегавајући директно јако осветљење због извесне непостојаности овебоје према светлости.

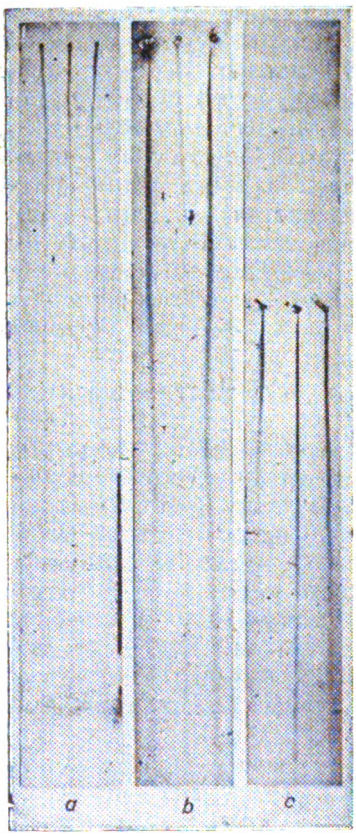
Максимална средња брзина воде у огледној цеви износила је 150 *cm/sek* чему је одговарао *Reynolds*-ов број с обзиром на пречник цеви од $Re_D = 60.000$, а око $Re_L = 770.000$ с обзиром на дужину плоче. *Reynolds* ови бројеви уз огледе, ако није нарочито наглашено, дати су с обзиром на пречник цеви, будући да је због релативно мале дужине плоче, изнад ње преовлађивао режим кретања који је владао у самој цеви пред плочом. Вредности *Re*-бројева су заокругљиване.

Млаз метиленског плавог пуштан је на три места по ширини плоче: средином плоче, и симетрично с једне и друге стране, на растојању од 7 *mm* од бочних ивица. По дужини

плоче млаз је пуштан на самој предњој ивици и на удаљењу од 10, 100, 200 и 300 *mm* од ње, где су били избушени отвори за поједине случајеве испитивања.

Резултати испитивања

а) *Утицај брзине протицања флуида на положај и дужину трајекторија у граничном слоју.* У овој серији огледа рађено је са 14 плоча дужине 500 *mm*. Средња брзина воде варирала је од 1,3 *cm/sek.* до 150 *cm/sek.* Млаз је пуштан са 3 места по површини. На слици 2 приказане су две плоче (*a* и *b*) којима је одговарао ламинаран режим ($Re_D = 520$). Из њих се види да трајекторије метиленског плавог стоје непрекидно дуж целе плоче уколико нису скренуле са ње. Док средња трајекторија претставља праву линију дотле бочне у почетку нешто мало конвергирају да би се затим дивергентно кретале. Овај облик трајекторија немају оне које полазе даље од почетка плоче мада се јасно види њихова дивергенција (с).



Сл. 2

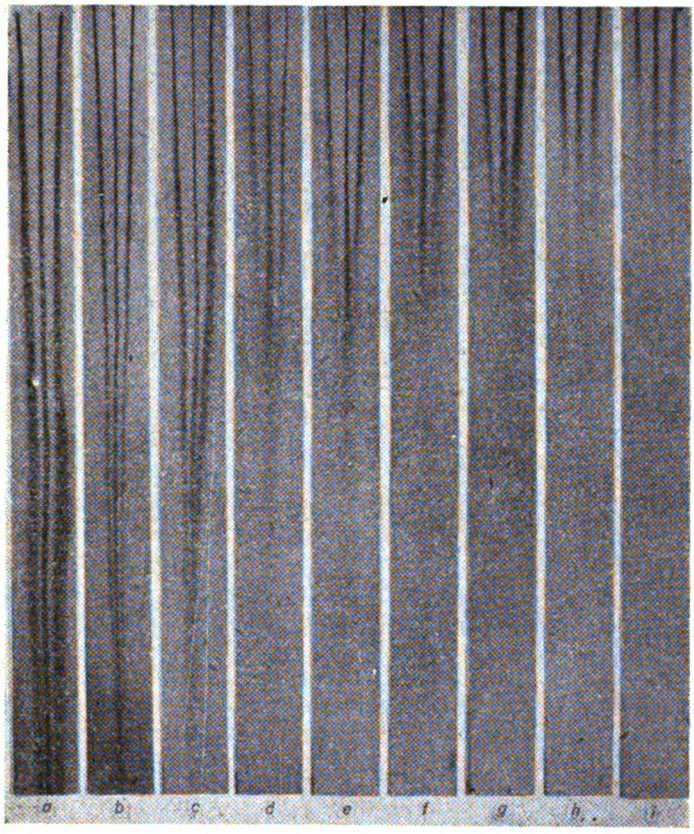
При нашем проучавању нарочиту смо пажњу обратили на турбулентно струјање. На фотографијама слика 3 приказани су снимци плочица са $Re_D > 2.300$, дакле оних које се налазе у турбулентном режиму.

Са фотографија се види да дужина трагова опада са порастом брзине и да бочни трагови конвергирају ка средини плоче, ка средњем трагу. Скоро паралелна скретања свих трију трагова од симетрале према нашем сазнању су последица неравнина плоче.

Знатна подебљања појединих трагова долазе од транслаторног осциловања млаза метиленског плавог око средњег положаја.

Да бисмо дужину трагова што објективније одредили, преко плоча стављали смо паус хартију и кроз њу пратили видљив део трагова. На тај смо начин одредили дужине

појединих трагова, занемарујући слабо обојене прелазе. Резултате ових мерења приказали смо у таблици 1.



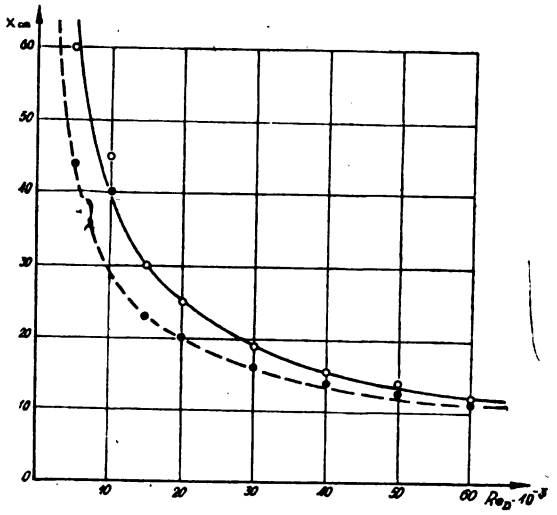
Сл. 3

Таблица 1

Средња брзина *cm/sek.*	Рејнолдсов број цеви	Дужина обојеног трага у средини	Дужина обојеног трага са страна	Ознака плоче
6,25	2.500	65	65	a
12,5	5.000	60	44	b
25	10.000	45	40	c
37,5	15.000	30	24	d
50	20.000	25	20	e
75	30.000	19	16	f
100	40.000	15,5	14	g
125	50.000	14	13	h
150	60.000	12	11,5	i

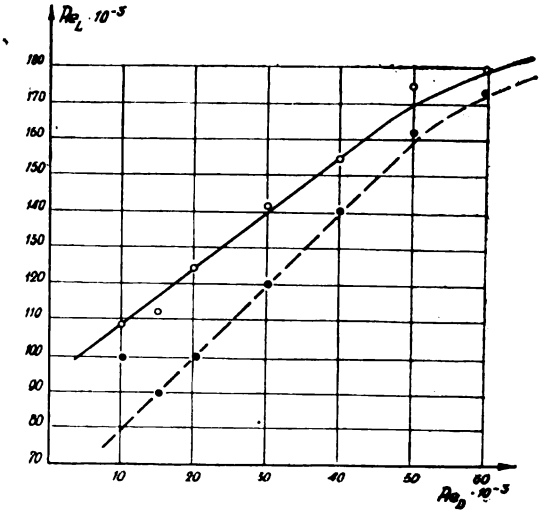
Ако графички прикажено зависност дужина трагова од Re_D-броја добија се хиперболична крива приказана на сл. 4.

При овоме тачкаста крива претставља наведену зависност за бочне трагове. Док је за мање Re_D бројеве дужина трагова практично неограничена, дотле за велике Re бројеве она тежи



Сл. 4

некој граничној вредности. Нестанак трагова објашњавамо познатим феноменом преласка ламинарног граничног слоја у турбулентан. Ако се одреди Рејнолдсов број за дужину



Сл. 5

трагова за сваки поједини случај, видеће се да он није константан, као што би у неограничном слоју флуида требало да буде. Ова променљивост најбоље се види ако се претстави

Рејнолдсов број места нестанка трага Re_L у зависности од Re_D-броја рачунатог на пречник цеви (слика 5). Види се да Рејнолдсов број дужине трага највећим делом праволиниски расте са порастом Рејнолдсовог броја пречника. Чини нам се да при $Re_D = 60.000$ престаје наведена праволиниска зависност.

Да до нестанка трагова не долази због дифузног расипања боје, потврђују примери плочица са $Re_D = 2.500$ одн. 5.000, где једва долази до ширења средњега млаза, мада се због релативно малих брзина процес дифузије самога млаза доста дуго одигравао.

Карактеристично је за све трагове да су у почетку уски и доста оштро ограничени. Тек на одређеном отстојању почињу губити оштре контуре, шире се и слабе по интензитету. Ову појаву расипања тумачимо почетком преображајне зоне граничног слоја, у коме турбуленција спољњег тока почиње да утиче на граничан слој.

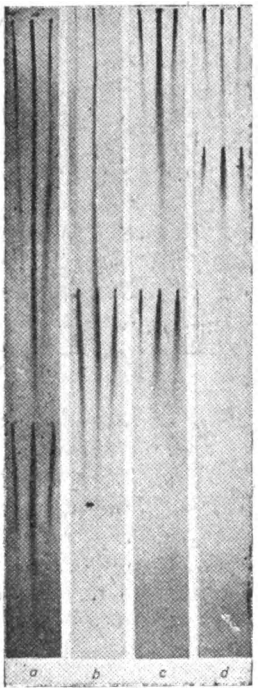
Свакако да је скретање бочних трагова ка средини карактеристично. Угао скретења почев од $Re_D = 2.500$ износи 1,5° да би за $Re_D = 20.000$ нарастао на 3,5°. При даљем повећању Re_D угао скретања опада. Овим смо, верујемо, предложеном методом за проучавање граничног слоја, потврдили познату чињеницу о секундарном попречном струјању у цевима угластог пресека, што би се односило на турбулентан режим кретања, у облику који је до сада даван (4). Бочни трагови скрећу у свом почетном делу док се при крају не почну кретати паралелно са централним трагом, што се добро види на узорцима са већим вредностима Re_D (40 000—60 000). Две чињенице:

1) да се трагови у почетку не расипају,

2) да у одговарајућој удаљености, која се поклапа са облашћу расипања, почињу паралелно да се крећу —

доводе до закључка да је скретање млаза, дакле трајекторија честица ка средини, везано за *ламинаран граничан слој*, у турбулентној струји. Да бисмо ово доказали снимили смо нову серију плоча са Re_D од 10.000, 20 000, 40 000 и 50.000 с тим што смо раствор метиленског плавог уводили и кроз отворе избушене на 300, 200 и 100 *mm* од предње ивице. Тиме смо желели да раствор уводимо директно у преображајни, односни турбулентни граничан слој. Уколико би се добили краћи трагови од оних који су добијени при пролазу кроз ламинаран граничан слој, и уколико не би скретали ка средини плоче, сматрали смо да је горња претпоставка доказана. Снимке добијених трајекторија приказали смо на слици 6. Са ње се види да су трајекторије које полазе од предњих ивица (које смо краће време снимали да не кваре накнадна снимања, или у поређењу са снимцима сл. 2) много дуже од трајекторија са удаљенијих места довођења млаза. На плочама са

$Re_D = 10.000$ и 20.000 (*a* и *b*) види се да постоји скретање млаза али је оно краће, и да брзо долази до расипања и нестанка трага, што показује да су се ова испитивања одигравала у преображајној области. На плочама са $Re_D = 40.000$ односно 50.000 (*c* и *d*) на траговима који започињу на 100 односно 200 *mm* нема симетричног скретања ка средини што објашњавамо да се ова места налазе на крају преображајног граничног слоја односно у зони турбулентног граничног слоја. Тиме смо, верујемо, доказали и нашу горњу претпоставку.



Сл. 6

Мада смо у почетку излагања навели да предложена метода даје селективне резултате јер нема страних тела у граничном слоју која би ометала његово правилно образовање, ипак смо морали водити рачуна да смо у граничан слој уводили течност, обојени млаз, чије су честице имале другу брзину од оне коју су имале честице граничног слоја. Тиме смо, ако не физички, а оно енергетски уводили у граничан слој страно тело. Да бисмо ово избегли, а да би и експерименталну технику још више упростили одлучили смо да уместо обојеног млаза употребљавамо чврсто метиленско плаво. Њега смо фино спрашеног и измешаног са везивним средством у виду малих пастилица лепили нитрат-целулозним лепком у удубљења на површини објекта и посматрали траг који настаје њиховим растварањем. Показало се да су трагови идентични са оним које смо добили са обојеним млазом, те да и овај начин, иако много простији, може са успехом бити употребљен за испитивање граничног слоја. Истина, и овде присуство пастилице која штрчи из површине у граничан слој претставља у зависности од њене величине мање или јаче изражен недостатак оваквог поступка испитивања. Да се не би после испитивања растворена боја разливала потребно је, чим се плочица извади, пастилицу оштрим сечивом уклонити са површине.

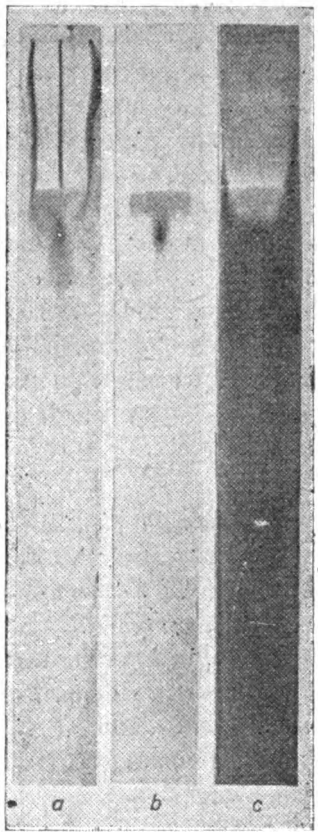
б) Испитивање одвајања граничног слоја

У жељи да покажемо репродуктивност огледа када се неки феномен испитује једном од две варијанте предложене методе, пришли смо испитивању одвајања граничног слоја од алуминијумске плоче када је ова на свом почетку лучно савијена, са полупречником кривине $r = 200$ *mm*. Рејнолдсов број у свим наведеним испитивањима износио је $Re_D = 20.000$. Као

трећи начин овог испитивања послужило нам је испитивање струјања када се цео флуид хомогено обоји (1). Атсорпционе спектре које смо на тај начин добили приказали смо на сл. 7.

Спектар *c* је добијен хомогеним бојењем целе масе воде која је протицала кроз цев. Концентрација боје износили је 2.0 g/m^3. Атсорпциони спектар *a* је добијен пуштањем обојених млазева на 10 *mm* од предње ивице, већ на самом луку криве површине. Атсорпциони спектар *b* је добијен када је на растојању од 100 *mm* од предње ивице, с друге стране лука, прилепљена на средини плоче пастилица метиленског плавог. Исто је добијено и када је на том месту кроз избушен отвор пуштан млаз раствора метиленског плавог.

Јасно се види да све три варијанте испитивања показују да се на истим местима појављује права линија нагле промене интензитета обојења, управна на кретање флуида. На основу нашег ранијег искуства при испитивању струјања флуида када је овај хомогено обојен (слика *c*), можемо тврдити да на том месту долази до одвајања граничног слоја. Слабо обојена трака означава место сукоба главне струје и доње повратне струје која се креће уз задњу површину лука навише. На том месту образује се „мртав простор“ у коме је због слабог струјања доношење боје на површину врло слабо. На слици *a* види се да је на том месту средњи траг прекинут, и да се на извесном растојању у његовом продужетку појављује развучена мрља. На том месту удара, због вртложења горња струја, у којој се налази обојени средњи млаз. Он се једним делом враћа у супротном смеру уз добро мешање навише, до места где се одваја граничан слој од кривине. Ово се место познаје по оштрој промени интензитета обојења. Бочни млазови се не одвајају од површине уопште, што се види по обојењу трајекторија. Они се чак и не враћају у втрлот који настаје иза места одвајања. Са слике *b* се види да један део растворене боје носи повратна струја уз падину лука до места одвајања одакле бива ношена струјом даље у турбулентну масу флуида. И на овом се снимку



Сл. 7

види да линија одвајања не иде по целој ширини него да престаје уз зидове цеви где је због полукружног пресека флуид јако стешњен и нема могућности за одвајање. Скоро потпуна идентичност места одвајања и облика добијеног атсорпционог спектра у сва три случаја сматрамо да говори у корист употребљивости наведених варијаната за испитивање граничног слоја, као и о могућности примене предложене методе за проучавање граничног слоја и у врло сложеним случајевима.

Закључак

Имајући у виду оно што смо рекли о методама којима са проучава граничан слој за предложену методу се може рећи: она припада групи индиректних метода. Резултати испитивања који се помоћу ње добијају су: квалитативни, континуални, трајни и делом селективни. С обзиром да је ова метода проста, нарочито њена друга варијанта, могуће је примитивним средствима доћи до потребних сазнања и у хидраулички врло сложеним системима у којима друге признате методе не могу дати задовољавајуће резултате. Феномене које смо ми запазили с обзиром на струјање кроз полуцилиндричне цеви због недовољног савршенства технике испитивања: неравнина плоча и због непотпуног бочног заптивања око плоча стављених у цев, не можемо сматрати да у потпуности одговарају идеалним случајевима, него их у првом реду износимо као феномене везане за нашу апаратуру и наше услове рада.

Извод

Приказана је примена нове атсорпционе методе за проучавање струјања на проучавање струјања у граничном слоју. Феноменолошки су изнети резултати добијени предложеним проучавањем граничног слоја који се образује на равним површинама полуцилиндричних цеви. Нађено је да под датим експерименталним условима, при турбулентном кретању, када је граничан слој ламинаран трајекторије честица конвергирају, а када је граничан слој турбулентан оне су паралелне. Дате су две варијанте предложене методе за проучавање граничног слоја.

Технолошки факултет, Београд
Завод за Неорганску хемиску технологију

Примљено 31 децембра 1953

SUMMARY

The Study of the Boundary Layer by Adsorption Method

by

S. Končar-Djurdjević and M. V. Mitrović

The application of a new adsorption method in the study of flow of fluids on the study of flow in the boundary layer is illustrated. The results obtained by the suggested study of the boundary layer forming on the flat surfaces of semicylindrical tubes are given phenomenologically (descriptively) It was found that, under given experimental conditions, in a turbulent motion — the boundary layer being laminar—the trajectories of the particles converge. and if the boundary layer is turbulent they are parallel. Two alternatives of the suggested method of studying the boundary layer are given.

Faculty of Technology, Beograd
Institute of Inorganic Chemical Technology.

Received decembar 31, 1953.

Литература

1) *С. Кончар-Ђурђевић*, Nature **172**, 858 (1953).
2) *С. Кончар-Ђурђевић*; Гласник хемиског друштва, **14**. 233 (1949); Chem. Abst., **46**, 4317 i.
3) *H Schlichting*: Grenzschicht-Theorie; G. Braun, Karlsruhe (1951).
4) Loc. cit. под 3).

Излужено иверје од храстовог и кестеновог дрвета као сировина за производњу целулозе

од

Ђорђа Маширевића

Велике количине иверја од храстовог и кестеновог дрвета, из кога су излужене штавне материје, наше фабрике танина употребљавају као гориво у својим калоричним централама, јер засада још нису нашле бољу и економичнију примену за тај материјал.

У нашој земљи спаљује се на тај начин годишње око 380.000 прм.

Иако тај материјал има веома малу калоричну вредност, ипак се те фабрике могу саме издржавати у погледу те енергије, употребљавајући тај материјал без додатка друге врсте горива, па би се могло с правом рећи да оне потпуно искоришћавају употребљено дрво без икаквог губитка. Међутим ту није само у питању да ли те фабрике још на иоле економичан начин искоришћавају то дрво, него је у питању вредност те драгоцене сировине која би се морала искористити на економичнији начин. Данас, када се наша индустрија целулозе једва снадбева дрветом због лошег стања наших шума, истовремено троши индустрија танина ту огромну количину дрва да би искористила само око 5 – 7% штавних материја из кестеновог, а око 4 – 5% из храстовог дрвета (2).

Овако неекомичан начин искоришћавања дрвета као сировине у хемиској индустрији много нас потсећа на оно доба када су се уништавале шуме и спаљивало дрво, да би се искористило оно мало пепела, односно оно мало калијумкарбоната у износу од једва 0,1 – 0,3% од тежине употребљеног дрвета (3).

Разумљиво је дакле што се код нас покренуло питање да ли би се тај материјал могао употребити за производњу целулозе, односно како да се на економичнији начин искористи то излужено дрво.

Познато нам је да се у Америци као и у неким европским земљама већ одавно искоришћава тај материјал за производњу целулозе, полуцелулозе и влакнастих плоча, али о начину прераде тог материјала, о вредности и количини добивених производа као и о њиховој примени не располажемо засада још никаквим поузданим подацима.

Извршени су били због тога лабораториски огледи у циљу добивања оптималних технолошких услова за производњу целулозе, која би се могла употребити за производњу хартије, као и нарочито оплемењене целулозе, која би се могла употребити као полазна супстанца за производњу целулозних деривата.

Пошто су у нашој земљи залихе храстовог дрвета много веће од залиха кестеновог дрвета, а, уз то, пошто морамо очекивати да ће се убудуће све више морати трошити храстово дрво због све већег уништавања кестеновог дрвета дејством неког патолошког процеса, то су наша главна испитивања била извршена на храстовом дрвету*). Кестеново дрво било је употребљено само у сврху поређења са храстовим и то за оне огледе, који су се односили на добивање оплемењене целулозе.

Примена сулфитног поступка за делигнификацију излуженог храстовог иверја у циљу добивања целулозе за производњу хартије

Излужено иверје, које нам стављају на расположење наше фабрике танина, има много недостатака у погледу квалитета ако га упоредимо са исецканим дрветом које се обично употребљава у индустрији целулозе. То иверје садржи веће или мање комадиће коре од дрвета, јер се дрво обично неочишћено исецка и тако употребљава за лужење; сем тога тај материјал није једноличан по квалитету и саставу, у њему се налазе стране примесе и преко 50 % воде.

Сви ти недостатци могли би се отстранити без нарочитих тешкоћа, али много већи недостатак, који се не може тако једноставно отстранити је у томе, што је то иверје много ситније исецкано него што је то случај код обичног припремања дрвета у индустрији целулозе. Дужина сечке код тако исецканог дрвета за индустрију танина износи око 3 - 5 *mm*, а то је приближно само петина оне дужине која се примењује у индустрији целулозе. Тиме је количина оштећених и скраћених влакана много већа, а уз то су и зидови на ћелијама у том материјалу много више озлеђени него обично.

Индустрија танина је присиљена да исецка дрво на тај начин, тј. у много већој мери него што то чини индустрија целулозе, због тога што се биљне штавне материје налазе у дрвету у колоидном стању па тешко продиру кроз зидове ћелија;

*) Сви ниже описани огледи били су извршени на нарочито припремљеном материјалу како од храстовог, тако и од кестеновог дрвета. Дрво је било претходно очишћено од коре, затим исецкано, а после лужења било је осушено на ваздуху.

Узорке материјала као и сва потребна финансиска средства за ова испитивања ставило нам је на расположење **Дрвно индустриско предузеће Белишће**, те сматрамо за своју пријатну дужност да том предузећу изразимо искрену захвалност и на овом месту.

дрво се дакле мора што ситније исецкати, а ћелије разорити да би се лужење што успешније извршило.

Ако би се тако ситно исецкано дрво употребљавало за производњу целулозе по сулфитном поступку, тада би била тако скраћена и озлеђена влакна при процесу делигнификације много више изложена утицају киселине, него што је то обично случај код нормално исецканог дрвета. Киселина би у том случају могла изазвати лоше последице које би се нарочито одражавале на механичким особинама целулозе, јер би на тај начин дошла у непосредан додир са примарним ламелама у влакнима целулозе, које су веома осетљиве према утицају киселине. Примарне ламеле обично штите средње ламеле које садрже већу количину лигнина и пентозана, а сем тога у нормалном случају, ако влакна нису озлеђена, киселина допире до њих тек у ослабљеном стању (4).

Видимо дакле да се захтеви у погледу припремања дрвета за лужење штавних материја не слажу са захтевима индустрија целулозе, те због тога није чудно што се индустрија целулозе до сада није занимала за тај материјал.

Код примене сулфитног поступка за делигнификацију тог материјала могле би настати велике тешкоће, па штавише и потпуни неуспех, уколико је лужење штавних материја било извршено при вишој температури. Било да се цео процес лужења врши под притиском, или да се само у последњој фази лужења употреби виша температура (да би искористили и тешко растворљиве таниде), у дрвету може настати делимична кондензација лигнина. Тако хемиски промењен лигнин тешко се сулфонира, а ако је кондензован до вишег степена тада се уопште не може сулфонирати под нормалним условима и тиме је онемогућен процес делигнификације по том поступку.

Имајући све то на уму не можемо дакле очекивати задовољавајуће резултате у погледу добивања целулозе по сулфитном поступку, што уосталом потврђују и резултати ниже описаних лабораториских огледа.

Упоредимо ли аналитичке вредности за хемиски састав излуженог храстовог дрвета, које се налазе у таблици 1, са одговарајућим вредностима за оне врсте дрвета које се код нас обично употребљавају у индустрији целулозе, видећемо да тај излужени материјал има нарочите карактеристике.

Вредност за садржај лигнина одговара смрчи, а у погледу садржаја целулозе и њених пратилаца углавном одговара букви. Узмемо ли још у обзир запреминску тежину храстовог дрвета, која се не разликује много од букве, видећемо да морамо при процесу делигнификације тог материјала употребити киселину по саставу и количини као за букву, а с обзиром на већи саджрај лигнина морамо очекивати да ће бити потребно дуже трајање кувања него што је то обично потребно за букву.

Добивено излужено и осушено иверје од храстовог дрвета било је пре употребе за ове огледе руком пребрано

да би се отстраниле кврге које се тешко кувају и дефибрују, те проузрокују грешке при одређивању количине нераскуваног материјала. Тако пребран материјал остављен је у затво-

Таблица 1

Хемиски састав излуженог иверја од храстовог дрвета

Лигнин	%	27,70
Фурфурол	%	13,63
Пентозани	%	21,13
Целулоза *(Kürschner-Hoffer)*	%	47,25
Целулоза *(Jayme—Schorning)*	%	35,40
Пепео	%	0,25
Екстракт (метанол—бензен) у полазној супстанци	%	2,58

реној боци да му се изједначи и да му се не мења влага. Пре сваког кувања као и после сваког накнадног пуњења боце одређена је сувоћа тога материјала на основу које је израчунат принос целулозе.

Огледна кувања су извршена у аутоклаву од *V 4 A* челика за 10 лит. запремине који се загрева електричним уређајем са аутоматским одржавањем температуре.

Киселина за кување била је припремљена тако, да је њен састав у аутоклаву, узевши у обзир и влагу у одмереној количини дрвета, одговарао следећим вредностима: целокупни $SO_2 = 3{,}85$ гр/100 мл, од тога везани $SO_2 = 1{,}14$ гр/100 мл, тј. CaO 0,92 гр/100 мл.

При сваком огледном кувању била је количина дрвета према количини киселине у односу као 1:5. Огледна кувања су била извршена по одређеним схемама које су наведене у таблици 2, а температура у аутоклаву је контролисана сваких 15 минута по температурним дијаграмима, који су били припремљени по тим раније одређеним схемама.

Таблица 2

Схеме огледних кувања целулозе од излуженог храстовог иверја по сулфитном поступку

Степен загревања $t^0 C$	Трајање загревања (часова)		
	о г л е д		
	1	2	3
20 - 100	1	1	1
100 - 110	2	2	2
110 - 135	2	2	2
на 135	2	4	6

Скувана маса је добро опрана, дефиброваиа у дефибратору (Wennberg) и на то пребрана кроз сито пребирача са зарезима од ∅ 0,25 *mm*; за време пребирања целулозе одржавана је отпадна вода у сталној циркулацији, да се не би губила ситна влакна која пролазе кроз сито DIN 30. Количина добивене пребране целулозе која није прошла кроз то сито квантитативно је одређена и изражена као принос целулозе; нераскувано дрво тј. остатак на ситу пребирача је одређен као принос иверака, а ситна и оштећена влакна, која су прошла кроз сито DIN 30, процеђена су кроз филтар те су изражена као принос ситних и оштећених влакана. Добивена целулоза осушена је у струји топлог ваздуха при температури од око 65°*C*, на то је одмерена, а у посебној проби од тако осушене целулозе одређена је сувћа при 105°*C* на основу које је одређен принос. Тако добивене вредности за количину искоришћеног материјала (прерачунате у % од полазне супстанце), као и аналитичке вредности за степен тврдоће, за количину нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном *NaOH* и за вискозитет наведене су у таблици 3.

Таблица 3

Принос и особине сулфитне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од употребљене схеме кувања

Оглед		1	2	3
Принос целулозе	%	34,05	43,95	40,21
Принос иверака	%	16,82	2,92	0,68
Принос ситних и оштећених влакана	%	2,04	2,35	2,64
Целокупни принос	%	52,41	49,22	43,53
Roe-ов број		12,5	9,5	6,0
Нерастворљиво у 17,5 %-ном *NaOH*	%	82,47	85,31	87,26
Вискозитет	*cP*	—*	—*	23,38

* нерастворљиво

С обзиром на степен тврдоће као и на дозвољену количину преосталог нераскуваног материјала која је изражена као принос иверака, видимо да је целулоза из огледа 1 и 2 превише тврдо кувана, те да као употребљив производ долази у обзир само узорак целулозе из огледа 3. При томе видимо да је принос целулозе веома низак мада је *Roe*-ов број релативно веома висок; вредности за садржај нерастворљиве супстанце у 17,5 %-ном *NaOH* као и за вискозитет су исто тако веома ниске, а уз то имамо још и губитак материјала, као ситна и оштећена влакна у износу од око 2,6%.

У погледу механичких особина добивена целулоза исто тако не одговара техничким прописима, као што се види из

таблице 4, јер се добивене вредности за дужину кидања од око 3.000 – 4.000 *m*, и за отпорност при савијању, изражене бројем 5 — 15 уопште не могу поређивати са вредностима за нормални производ сулфитне целулозе.

Таблица 4

Механичке особине сулфитне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од трајања кувања

Интерполисане вредности за 45° *SR*

Оглед		1	2	3
Запреминска тежина	kg/dm^3	0,725	0,720	0,715
Дужина кидања	*m*	4030	3·25	3060
Растезање	%	3,8	4,1	2,6
Отпорност при савијању		10	15	5
Отпорност према цепању *(Elmendorf)*		32	35	24

Видимо дакле да ови лоши резултати потврђују раније постављену претпоставку, тј. да ситно исецкано дрво није подесно за индустрију сулфитне целулозе, јер се не могу добити добри резултати нити у хемиском нити у механичком погледу.

Примена сулфатног поступка за делигнификацију излуженог храстовог иверја у циљу добивања целулозе за производњу хартије

Под оптималним условима сулфатног поступка добивена целулоза је боља у погледу механичких особина, него што су одговарајући производи целулозе који су добивени од исте врсте дрвета по натрон, или сулфитном поступку. Та одлика сулфатног поступка заснива се на присуству натријум сулфида који у реакциској смеши ублажује базичност лужине, тако да она мање напада целулозу. Сулфатна целулоза обично садржи већу количину пентозана, али мање полиуронида и лако растворљивих хемицелулоза. Виши полимери хемицелулоза који преостају у тој целулози теже бубре у води и теже се мељу, а при већем садржају сулфида у употребљеном лугу, млевењем добивене фибриле остају лугачке и еластичне, оне се не цепају тако лако као што је то случај код сулфитне и натрон целулозе, па штавише и при вишој температури задржавају већу отпорност и еластичност. Присуство сулфида већ у малим количинама позитивно утиче на особине добивене целулозе, јер увећава растворљивост лигнина пошто изгледа да се сулфидисањем лигнина у њему блокира нека група која иначе нагиње кондензацији и тиме при обичном натрон поступку отежава његово растварање. За оптималну количину сулфида, изражену као „сулфидитет“ (тј. број који изражава

однос количине Na_2S према целокупној количини активних алкалија

$$S = \frac{Na_2S \text{ (као } Na_2O)}{NaOH + Na_2S(\text{као } Na_2O)} \%),$$ обично се узима око 25%, при делигнификацији четинара.

Што се тиче делигнификације лишћара по сулфатном поступку, није још утврђен такав оптимум за количину сулфида, јер у литератури имамо релативно мали број података о том питању. Доказано је, например, за букву да је оптимум при 20%, а за једну врсту храста (Quercus laevis) око 30 – 40%. (4) Те вредности, као што видимо, знатно се разликују међусобно, а питање је да ли је томе узрок разлика у саставу дрвета, или у технолошким условима употребљеног поступка.

Применом сулфатног поступка за делигнификацију излуженог иверја од храстовог дрвета можемо дакле очекивати извесна побољшања у особинама добивене целулозе, али при томе не смемо заборавити на лоше особине тог материјала које смо већ раније навели, а које морају и у свом случају доћи до изражаја. Познато је да лужина може изазвати лоше механичке особине целулозе уколико дође у директан додир са влакнима целулозе. Такав случај имамо, например, при кувању целулозе у котлу који ротира и то нарочито тада, ако се кува мекана целулоза која се већ у котлу делимично дефибрује (5).

У нашем случају има лужина могућност да већ у почетку кувања делимично продире у унутрашњост влакна, те да разорно делују на њега, јер, као што је већ раније било поменуто, то омогућавају превише исецкана и озлеђена влакна. Да би се нашла могућност да се тај штетни утицај лужине што више ублажи, те да би се добио што блажи поступак делигнификације за тај материјал, изведена су ова огледна кувања целулозе по сулфатном поступку са различитим садржајем сулфида.

Припремљен је био материјал за ова огледна кувања на исти начин као што је раније било описано тј. нарочито је била обраћена пажња да се отстране кврге и да му се изједначи влага.

Сви огледи су били извршени у истом раније описаном аутоклаву, а добивена скувана маса била је прерађена исто тако на раније описани начин тиме, што је одређен принос пребране целулозе, нераскуваног материјала, тј. иверака и ситних и оштећених влакана; све добивене вредности су прерачунате у % од полазне супстанце.

Концентрација употребљеног луга била је у погледу целокупне количине иста за све огледе, а износила је 3%; вариран је био само међусобни однос појединих компонената, а и од тих само оне које су биле везане као $NaOH$ и Na_2S. Вариране су дакле биле само количине активних алкалија и то $NaOH$ од 90 – 60%, а Na_2S од 0 – 30%; количина Na_2CO_3 била је

код свих огледа практично иста. За свако огледно кување припремљен је дакле био посебан раствор луга, са истим садржајем целокупног *Na* од кога су различите количине биле везане као *NaOH* и Na_2S, а иста количина као Na_2CO_3. Хемиски састав тако припремљених раствора за поједина огледна кувања наведен је у таблици 5.

Таблица 5

Хемиски састав употребљеног сулфатног луга за делигнификацију излуженог храстовог иверја

ОГЛЕД	Од целокупне количине *Na* (3%) везано као					
	Na OH		Na_2S		Na_2CO_3	
	%	гр/л	%	гр/л	%	гр/л
1	90	47,0	0,0	0,0	10	6,9
2	85	44,4	5	2,5		
3	80	41,8	10	5,6		
4	70	36,5	20	10,2		
5	60	31,3	30	15,2		

За сваки оглед аутоклав је напуњен припремљеним дрветом у толикој количини која одговара 1000 гр апсолутно суве супстанце, а на то је додато још 4000 мл припремљеног луга. Ако не узмемо у обзир влагу у дрвету и специфичну тежину луга имали смо при сваком огледу однос дрвета према лугу као 1:4; употребљено је дакле било само 12,0% *Na* односно 20,9% *NaOH* рачунато на дрво.

Загревање аутоклава за сваки оглед било је извршено тачно по следећој схеми:

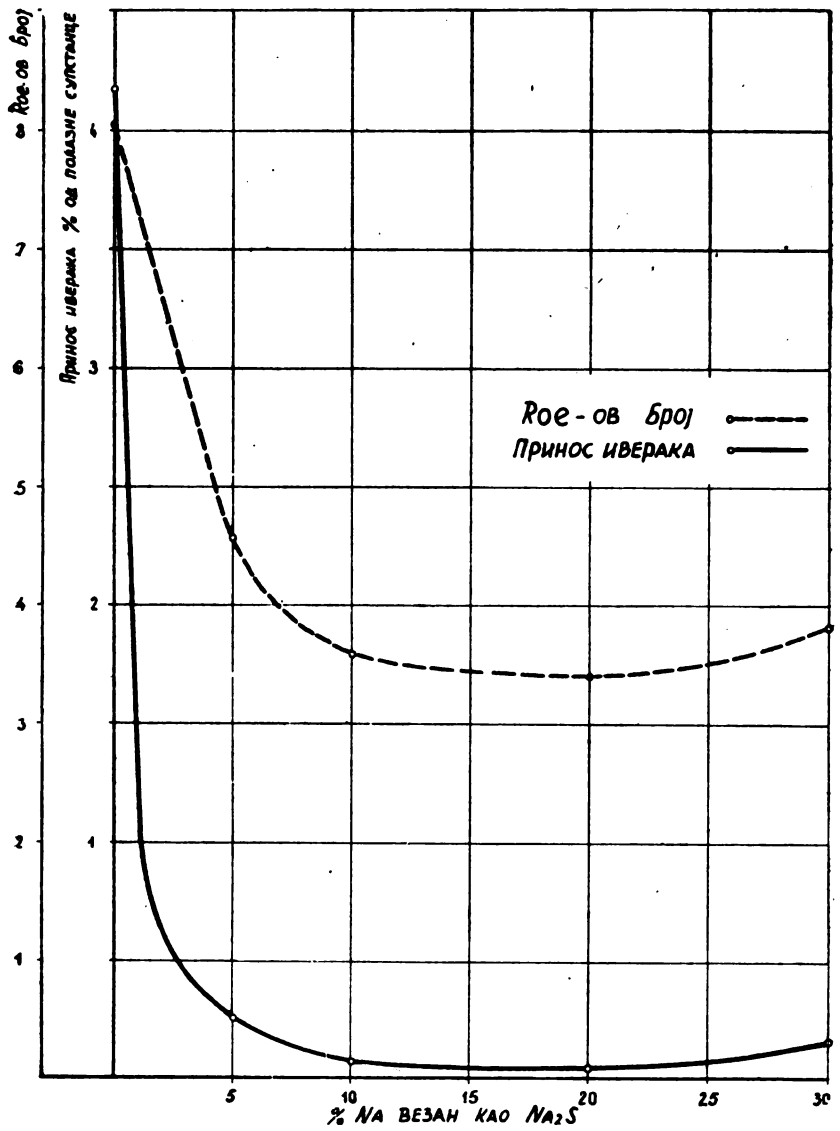
Степен загревања t° C	Трајање загревања часова
20 – 160	2
на 160	2

У таблици 6 на страни 436 су наведене вредности за принос и особине добивене целулозе из којих видимо да је принос сулфатне целулозе знатно већи, него што је био од сулфитне целулозе, па иако је степен делигнификације код сулфатне целулозе просечно много мањи.

Присутност сулфида у реакционој смеши позитивно утиче на ток делигнификације, јер већ незнатна количина у износу од само 5%, нагло умањује количину нераскуване супстанце (у таблици 6 изражене као принос иверака), а исто тако нагло утиче и на процес делигнификације. Оптимум за те вредности лежи при садржају сулфида од 20%, а са повећањем садржаја сулфида на 30% те вредности су лошије, што се јасно види из дијаграма 1.

Дијаграм 1

Утицај садржаја сулфида у сулфатном лугу на степен тврдоће целулозе и на количину нераскуваног материјала



Принос целулозе расте са повећањем садржаја сулфида, а садржај нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном *NaOH* практично се не мења, (али те вредности за садржај нерастворљиве супстанце су веома ниске у поређењу са целулозом која је добивена под нормалним условима сулфатног поступка).

Таблица 6

Принос и особине сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од количине Na_2S у употребљеном лугу

ОГЛЕД		1	2	3	4	5
Од целокупне количине *Na* у лугу везано као Na_2S у %		0,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Принос целулозе	%	45,14	45,16	46,31	46,49	47,17
Принос иверака	%	4,18	0,24	0,07	0,05	0,15
Принос ситних и оштећених влакана	%	2,03	3,35	3,32	3,13	2,89
Целокупни принос	%	51,35	48,75	49,70	49,67	50,21
Roe-ов број		8,03	4,57	3,57	3,40	3,81
Нерастворљиво у 17,5%-ном *NaOH*	%	84,32	80,41	79,03	78,97	79,19

Количина ситних и оштећених влакана која пролазе кроз сито *DIN* 30 креће се, у зависности од степена делигнификације, у износу од око 2—3% од полазне супстанце.

На основу тако добивених резултата употребљен је био за даља испитивања сулфатни луг са 20% Na_2S, тј. луг је садржао целокупну количину *Na* у износу од 3%, а од те количине је 20% било везано као Na_2S. Са тако припремљеним лугом и под истим раније описаним технолошким условима извршена је нова серија огледних кувања у циљу одређивања утицаја употребљене висине температуре на принос и особине добивене целулозе.

Таблица 7

Принос и особине сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од употребљене температуре кувања

Температура кувања *t°C*		150	160	170
Принос целулозе	%	45,48	46,54	45,41
Принос иверака	%	3,79	0,10	0,03
Принос ситних и оштећених влакана	%	2,14	3,23	3,42
Целокупни принос	%	51,41	49,87	48,86
Roe-ов број		8,03	3,63	2,61
Нерастворљиво у 17,5%-ном *NaOH*	%	81,63	81,09	79,42
Вискозитет	cP	—*)	166,05	125,26

*) Нерастворљиво

Из таблице 7 у којој су наведени тако добивени резултати видимо, да је с обзиром на принос целулозе и степен делигнификације оптимална температура за производњу целулозе од излуженог храстовог дрвета 160°C. Видимо исто тако да се просечне вредности за принос и особине добивене целулозе при тој температури добро слажу са одговарајућим резултатима из огледа 4 који су наведени у таблици 6.

Физичке и механичке особине добивене сулфатне целулозе од излуженог храстовог дрвета

У вези са раније описаним лошим особинама излуженог храстовог иверја у погледу величине исецканих комадића, те имајући на уму да услед тога тај материјал садржи велики број скраћених и оштећених влакана, што је и практично било доказано приликом пребирања добивене целулозе, поставља се питање, каква је просечна дужина и ширина влакана тако добивене и пребране целулозе. То питање је од нарочитог значаја за механичке особине те целулозе, јер оне, као што је познато, зависе много од морфолошке грађе влакана целулозе Под оптималним, раније описаним условима, добивена и пребрана целулоза употребљена је за та испитивања тј. одређена је дужина и ширина влакана у тој целулози ослањајући се на познате методе (6), а да би се добиле што тачније просечне вредности премерено је тако око 800 влакана. Добивене вредности распоређене су у групе према разлици у дужини за 0 2 *mm*, а према разлици у ширини за 0,005 *mm* Сума добивених вредности за целокупну дужину, односно ширину у појединој групи, подељена бројем премерених влакана у истој групи, изражена је као просечна вредност за дужину, односно за ширину влакана у тој групи, а сума вредности од свих група, подељена бројем свих премерених влакана, изражена је као просечна вредност за дужину, односно за ширину влакна.

Број влакана у појединој групи у односу према целокупном броју свих премерених влакана изражен је у процентима учестаности, те је на тај начин одређен максимум учестаности како за дужину тако и за ширину влакана, а све тако добивене вредности наведене су у таблицама 8 и 9 (страна 438) и дијаграму 2 (страна 439).

Вредности за дужину влакана крећу се од 0,52 — 2,14 *mm*, а за ширину од 0,005 — 0,040 *mm*, а просечна вредност за дужину износи 1,07 *mm*, и за ширину 0 015 *mm*; максимум за дужину лежи на 0 96 *mm* и за ширину на 0,015 *mm*.

Влакна у дужини испод 0,5 *mm*, као и она која су била скраћена и озлеђена при сецкању дрвета нису мерена, што се види у дијаграму 2, јер су била отстрањена при пребирању целулозе.

Добивене вредности леже, као што се види, у границама одговарајућих вредности за дрво лишћара, које се код нас

Таблица 8

Расподела влакана у групе по дужини и њихова учестаност

Дужина влакана у *mm*	Просечно *mm*	Учестаност %
< 0,5	—	—
0,5 — 0,7	0,70	16,03
0,8 — 1,0	0,96	39,52
1,1 — 1,3	1,23	34,82
1,4 — 1,6	1,51	8,43
1,7 — 1,9	1,76	1,08
2,0 — 2,2	2,14	0,12

Просечна дужина влакна = 1,07 *mm*
Максимум учестаности за дужину влакна = 0,96 *mm*

Таблица 9

Расподела влакана у групе по ширини и њихова учестаност

Ширина влакана у *mm*	Просечно *mm*	Учестаност %
< 0,013	0,010	29,52
0,013 — 0,018	0,015	46,39
0,019 — 0,024	0,020	21,56
0,025 — 0,030	0,026	2,29
0,031 — 0,035	0,035	0,12
> 0,036	0,040	0,12

Просечна ширина влакна = 0,015 *mm*
Максимум учестаности за ширину влакна = 0,015 *mm*

употребљава за производњу целулозе, али тиме још није речено да морају и механичке особине ове целулозе одговарати особинама тих лишћара, јер, као што је познато, оне не зависе само од физичких, него и од хемиских особина целулозе.

С тим у вези испитани су у механичком погледу узорци целулозе који су добивени по сулфатном поступку са различитим садржајем Na_2S у сулфатном лугу. Испитивање је било извршено по шведској стандардној методи, а добивене вредности, прерачунате за степен млевења од 45° *SR* наведене су у таблици 10 (страна 440).

Дијаграм 2

Просечне вредности за дужину и ширину влакана сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја

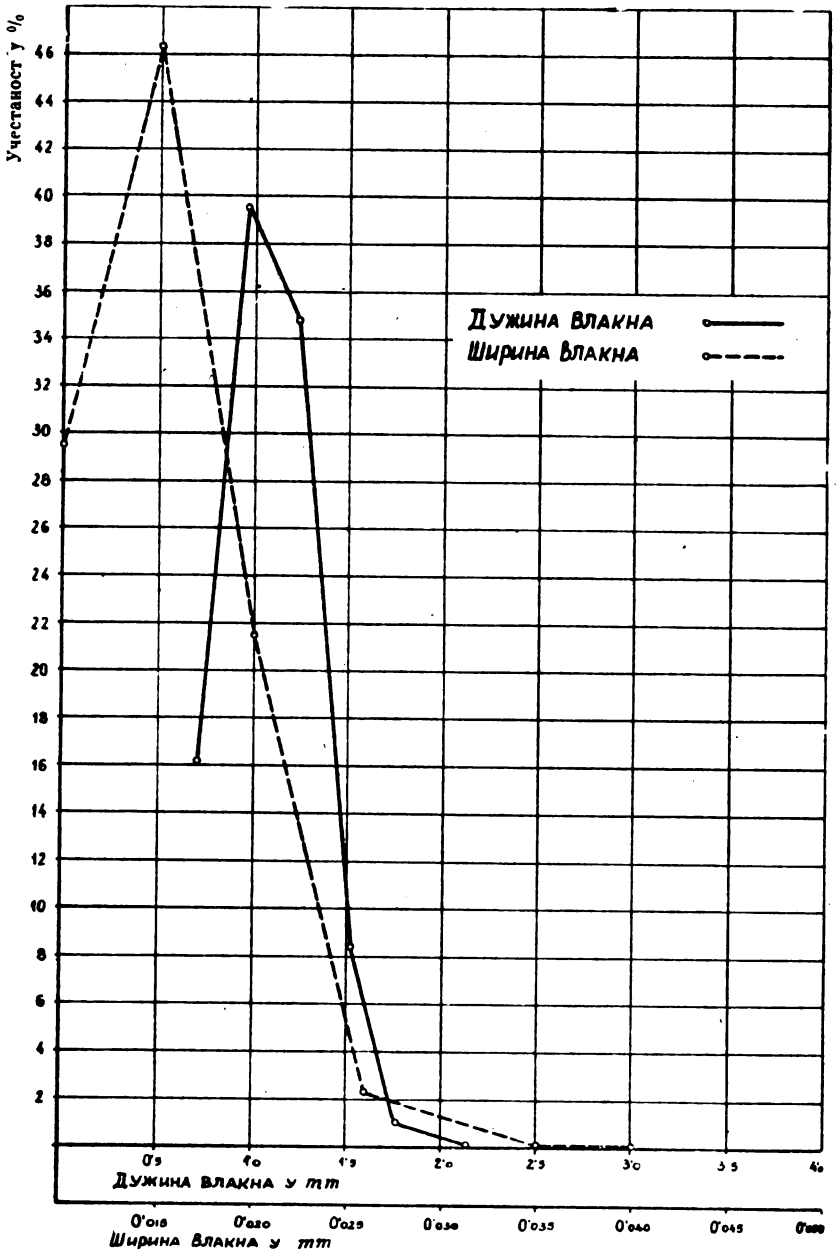


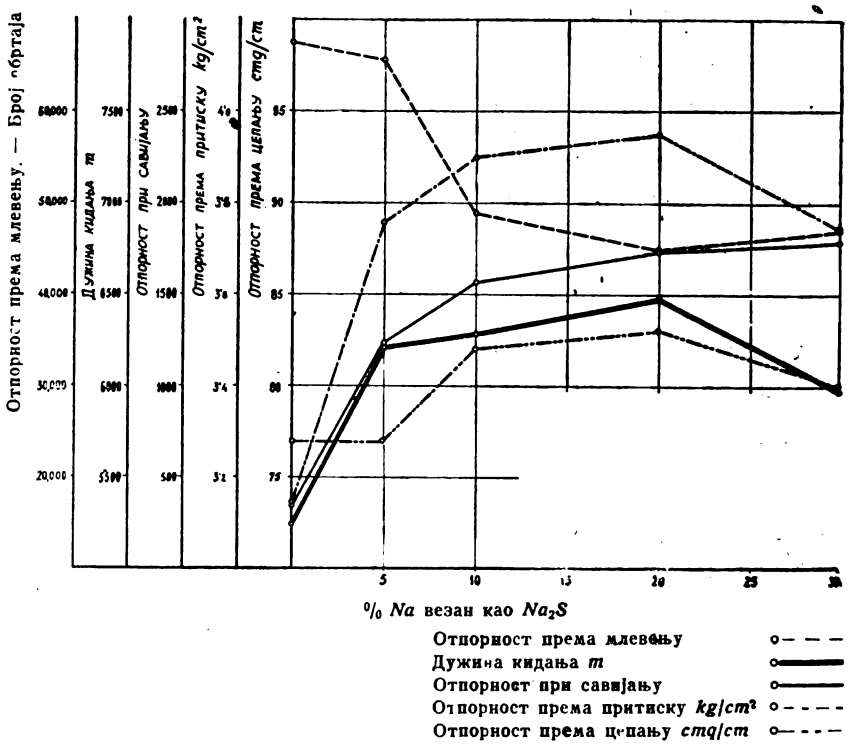
Таблица 10

Механичке особине сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од количине Na_2S у употребљеном лугу Интерполисане вредности за 45° *SR*

% *Na* везан као Na_2S	0,0	5	10	20	30
Отпорност према млевењу (број обртаја)	67700	65700	49000	45000	47000
Запреминска тежина kg/dm^3	0,804	0,810	0,826	0,848	0,820
Дужина кидања *m*	5240	6230	6290	6480	5980
Отпорност при савијању	350	1235	1560	1730	1795
Отпорност прма притиску kg/cm^2	3,14	3,76	3,90	3,95	3,74
Отпорност према цепању *cmg.cm*	77	77	82	83	80

Дијаграм 3

Механичке особине сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја у зависности од количине Na_2S у употребљеном лугу Интерполисане вредности за 45°*SR*



Са повећањем садржаја Na_2S до 20 % а под истим технолошким условима кувања умањује се отпорност добивене целулозе према млевењу, а увећавају се вредности за механичке особине; при садржају Na_2S од 30 % имамо већ обрнути случај, тј. отпорност према млевењу расте, а вредности за механичке особине опадају.

Видимо дакле да се ове вредности слажу са раније добивеним вредностима за хемиске особине те целулозе тј. да се оптималне вредности могу добити употребом сулфатног луга у коме је од целокупне количине *Na*, која износи 3 %, везано као Na_2S у количини од 20 %.

Поменуто је било раније да лужина лоше утиче на особине целулозе уколико има директан додир са њом, што се обично дешава на свршетку кувања у котлу који ротира, ако се скувана маса потпуно дефибрује. Пошто је у нашем случају та могућност била дата, а уз то, пошто је употребљени материјал већ по својој природи много приступачнији утицају лужине, извршени су били огледи кувања у лужини оптималног састава при температури од 150, 160 и 170° *C* у аутоклаву који је ротирао само толико времена, док није била постигнута највиша предвиђена температура. Под тим условима, а с обзиром на употребљену температуру добивени производи целулозе не разликују се много међусобно у погледу механичких особина, као што се види из таблице 11. Опажа се међутим знатна разлика у поређењу са особи-

Таблица 11

Механичке особине сулфатне целулозе од излуженог храстовог иверја добивене под оптималним технолошким условима а у зависности од употребљене температуре кувања

Интерполисане вредности за 45° *SR*

Температура кувања $t^0 C$	150	160	170
Отпорност према млевењу (број обртаја)	32000	30000	26000
Запреминска тежина kg/dm^3	0,810	0,807	0,797
Дужина кидања *m*	7340	7320	7290
Отпорност при савијању	2005	2360	2586
Отпорност према притиску kg/cm^2	4,75	4,70	4,55
Отпорност према цепању *cmg/cm*	90	94	101

нама целулозе која је добивена у аутоклаву који је ротирао цело време кувања. Спречавањем директног утицаја лужине на влакна целулозе, тј. спречавањем дефиброваља целулозе за време кувања, постизава се мањи отпор добивене целулозе према млевењу, а знатно веће вредности у погледу њених механичких особина.

Нарочито се то види на вредностима за дужину кидања и за отпорност при савијању, које су, истина, ниже од одговарајућих вредности за сулфатну целулозу од четинара, али још увек леже у границама техничких прописа.

Видимо дакле да се и од тако лошег материјала, као што је излужено храстово иверје, може добити целулоза, која се може употребљавати у индустрији хартије као замена за целулозу од смрче.

Примена претходне хидролизе у комбинацији са сулфатним поступком за делигнификацију излуженог храстовог иверја у циљу добивања оплемењене целулозе

Ако је у питању производња оплемењене целулозе са високим садржајем алфа целулозе и што нижим садржајем њених пратилаца, тада се обично траже за ту производњу одговарајуће сировине које по свом хемиском саставу за то највише одговарају. Треба дакле имати довољно сигурности при преради такве сировине да ће се прописана каквоћа производа моћи постићи без нарочитих тешкоћа.

Према томе доћи на идеју да би се излужено иверје од храстовог и кестеновог дрвета употребило као сировина за производњу оплемењене целулозе изгледало би можда чудно, али ниже наведени резултати доказују да се применом нарочитих технолошких поступака може добити позитиван резултат и у томе случају.

Ови лабораториски огледи, дакле, нису били предузети само у циљу тражења могућности за искоришћавање тога материјала, него и у циљу развијања и испитивања осетљивости хемиско-технолошких поступака за добивање оплемењене целулозе.

С обзиром на високи садржај пратилаца целулозе, и то нарочито на високи садржај пентозана који се налазе у том излуженом иверју, била је примењена при преради тог материјала комбинација претходне хидролизе са процесом делигнификације по сулфатном поступку; кување је дакле било извршено у два раздела.

Применом претходне хидролизе постизава се, као што је то већ одавно познато (7), низак садржај пентозана у произведеној целулози, па иако је она била изолована из сировине која има висок садржај пентозана. Обично се то постизава помоћу разблажених неорганских или јаких органских киселина при нижој или вишој температури. При том процесу врши се парцијална сахарификација хемицелулоза које се налазе у сировини, тако, да прелазе у раствор који се на то може посебно искористити према врсти употребљене сировине.

На тај начин третирано дрво не може се делигнификовати по обичном сулфитном поступку, јер се лигнин не може више сулфонирати пошто је делимично прешао у високо кондензовани нерастворљиви лигнин (8), те се због тога такав материјал обично делигнификује само по сулфатном поступку.

Добивена целулоза по тако комбинованом поступку кувања садржи мало пратилаца, те се у тако оплемењеном стању може употребљавати као полазна суцстанца за даљу хемиску прераду.

У новије време (9, 10) препоручује се и употреба воде место раније поменутих киселина за процес претходне хидролизе, јер у том случају, према литературним подацима, тај процес има извесна преимућства, као например: хумифицирање полиоза настаје у много мањој мери него што је то случај при употреби киселине, а делимична кондензација лигнина која и при том процесу настаје, практично не утиче на процес делигнификације по алкалном поступку. Пошто је ацидитет тако добивеног хидролизата веома низак то се може тај процес вршити у гвозденом неизолованом котлу, дакле у оном истом у коме се врши накнадно кување по алкалном поступку.

Под утицајем високе температуре одвајају се при том процесу из сировине биљног порекла сирћетна и мрављa киселина, које на то проузрокују хидролизу, односно растварање хемицелулоза а, пошто су те органске киселине много мање дисоциране него што су оне раније поменуте, то је обично потребно да се при том процесу употребе интензивнији услови, како у погледу температуре тако и у погледу трајања тог процеса.

С обзиром на нарочите особине излуженог храстовог иверја потребно је дакле било да се то питање детаљније испита, те су у том циљу извршени следећи лабораториски огледи. Испитан је био утицај висине употребљене температуре при истом трајању претходне хидролизе, као и дужина трајања при истој, тј. оптималној температури.

Излужено иверје од храстовог дрвета, употребљено је и за ове огледе у истој каквоћи, као што је била она у раније описаним огледима.

Процес претходне хидролизе извршен је у води при различитим температурама од 125 – 175°C, а трајање загревања до предвиђене, тј. највише температуре, као и на тој температури износило је за све огледе исто време. Температура је контролисана сваких 15 минута по одговарајућем дијаграму који је припремљен по следећој схеми:

Степен загревања $t°C$	Трајање загревања часова
од 20°C до највише темп.	2
на највишој температури	2

Загревање је извршено електричним уређајем са аутоматским одржавањем температуре у истом, раније описаном аутоклаву. Употребљена количина излуженог иверја и уз то додата количина воде била је код свих огледа у истом односу, тј. као 1:5

После одређеног трајања загревања отпуштен је кроз сито добивени хидролизат, тако да се није могло изгубити ништа од употребљеног дрвета, а на место тога раствора, додата је одговарајућа количина сулфатног луга у односу 1 : 4.

Састав сулфатног луга био је исти за све огледе кувања; целокупна концентрација натријума у томе лугу износила је само 2,80 %, а од тога је било 65 % *Na* везано као *NaOH*, 20 % као Na_2CO_3 и 15 % као Na_2S, према томе употребљени луг је садржао *NaOH* 31,7 гр/л, Na_2CO_3 12,9 гр/л и Na_2S 7,1 гр/л. Употребљено је дакле било само 11,2 %, *Na*, односно 19,5 % *NaOH* рачунато на количину полазне супстанце.

Сви огледи кувања извршени су тачно по следећој схеми:

Степен загревања t °C	Трајање загревања часова
20 — 170	2
на 170	2

а загревање, контролисање температуре у аутоклаву, као и прерада добивене целулозе било је извршено према раније описаном начину.

Аналитичке вредности за принос и особине тако добивене целулозе наведене су у табл. 12, а у сврху поређења, наведене су

Таблица 12

Утицај различите температуре при процесу претходне хидролизе а под истим условима кувања по сулфатном поступку на принос и особине добивене целулозе од излуженог храстовог иверја

Степен загревања при претходној хидролизи t°C		125	155	170	175	Без претходне хидролизе
Принос целулозе	%	37,76	31,35	29,04	27,06	45,54
Принос иверака	%	0,07	0,00	0,00	0,00	0,08
Принос ситних и оштећених влакана	%	1,82	1,83	1,85	1,88	2,92
Целокупни принос	%	39,65	33,18	30,89	28,94	48,54
Roe-ов број		2,65	1,57	1,46	1,25	2,63
Екстракт (метанол-бензен)	%	1,07	1,00	0,94	0,92	0,94
Пепео	%	0,43	0,46	0,45	0,46	0,54
Дрвена гума	%	9,51	1,69	1,17	0,86	13,15
Фурфурол	%	8,56	1,38	1,09	0,85	11,79
Пентозани	%	13,27	2,14	1,69	1,32	18,27
Нерастворљиво у 17,5%-ном *NaOH*	%	83,36	94,62	94,82	95,04	79,92
Вискозитет	*cP*	111,4	56,5	34,5	29,0	125,2

у истој таблици још и одговарајуће вредности за целулозу која је добивена под истим условима кувања по сулфатном поступку, али без претходне хидролизе.

Принос пребране небељене целулозе нагло пада са повишењем температуре, тако видимо да се обичним кувањем без претходне хидролизе постизава принос у износу од око 45,4 % рачунато на полазну супстанцу, а да су одговарајуће вредности знатно ниже после примене претходне хидролизе, те износе од око 37,7 — 27,0%.

Тврдоћа целулозе изражена *Roe*-овим бројем опада, а вредности за екстракт и пепео много се не мењају.

Садржај нерастворљиве супстанце у 17 5%-ном *NaOH* нагло расте до температуре од 150°*C*, а при вишој температури тј. од 155 – 175°*C*, је тај успон много мањи.

Вредности за пратиоце целулозе у истом смислу опадају, те ако узмемо у обзир само садржај пентозана, видећемо да вредност од 18,27% у обичној целулози, пада на 1,32% у оплемењеној целулози.

Вискозитет нагло пада услед деполимеризације целулозе при вишој температури.

Видимо дакле да је висина температуре при претходној хидролизи најподеснија између 155 175°*C*, јер је садржај алфа целулозе веома висок, а садржај пратилаца целулозе релативно низак. Оптимална температура може се изабрати у том интервалу по потреби, с обзиром на прописану вредност за вискозитет. Ако узмемо да је оптимална температура при процесу претходне хидролизе за овај материјал 175°*C*, тиме још није утврђено потребно трајање тог процеса, те је у томе циљу извршена друга серија огледа, да би се и то одредило.

Технолошки услови под којима су били извршени ови огледи разликовали су се од раније описаних само у томе, што је трајање процеса претходне хидролизе било различито, тј. трајање загревања у води при 175°*C* износило је од 0.5 до 4 часа.

На основу аналитичких вредности за тако добивену целулозу које су наведене у таблици 13 (страна 446) видимо да продужење процеса претходне хидролизе знатно утиче на особине целулозе.

Тврдоћа целулозе изражена *Roe*-овим бројем расте са трајањем загревања, а то значи да и при употреби воде у сврху одвајања хемицелулоза настаје кондензација лигнина у толикој мери, да утиче на процес делигнификације дрвета по сулфатном поступку.

Садржај пентозана опада са продужењем загревања, а садржај нерастворљиве супстанце у 17,5%-ном *NaOH* (алфа целулоза) расте до извесне мере, а на то нагло пада.

Вискозитет нагло пада са продужењем загревања, тако да се мора одредити оптимум за трајање загревања према потреби у погледу прописане вредности за вискозитет.

Таблица 13

Утицај трајања претходне хидролизе при истој температури а под истим условима кувања по сулфатном поступку на особине добивене целулозе од излуженог храстовог иверја

Трајање претходне хидролизе при 170°C часова		0,5	1	2	4
Roe-ов број		0,98	1,13	1,25	2,02
Фурфурол	%	1,44	1,07	0,85	0,63
Пентозани	%	2,23	1,67	1,32	0,98
Нерастворљиво у 17,5%-ном *NaOH*	%	93,67	94,39	91,82	92,38
Вискозитет	*cP*	55,40	42,74	34,50	19,62

Бељење оплемењене сулфатне целулозе од излуженог храстовог и кестеновог иверја

Да би се одредила способност бељења добивене оплемењене сулфатне целулозе припремљена је у ту сврху већа количина те целулозе како од излуженог храстовог тако и од излуженог кестеновог иверја. На основу раније добивених резултата примењени су за обе врсте дрва исти, и то оптимални технолошки услови како за процес претходне хидролизе, тако и за процес делигнификације по сулфатном поступку и то:

Претходна хидролиза:

гр а. с. дрвета : мл воде = 1:5
до 170°C 2 часа
на 170°C 2 часа

при том процесу прелази у раствор просечно око 30% од полазне супстанце.

Сулфатни поступак:

Сулфатни луг са 2,80% *Na* од тога:
65% везано као *NaOH*
20% везано као Na_2CO_3
15% везано као Na_2S
гр а. с. дрвета (као полазна супстанца) : мл луга = 1 : 4

Кување:

до 170° *C* 2 часа
на 170° *C* 2 часа

Добивена целулоза је опрана, дефиброваиа, пребрана и на то испитана на исти, раније описани начин, а тако добивене аналитичке вредности су наведене у таблици 14.

Таблица 14

Принос и особине оплемењене небељене целулозе од излуженог храстовог и кестеновог иверја

Целулоза од		храста	кестена
Принос целулозе % од полаз. супст.		29,2	32,2
Roe-ов број		1,50	1,45
Нерастворљиво у 17,5 %-ном *NaOH*	%	94,60	95,40
Фурфурол	%	1,20	1,04
Пентозани	%	1,86	1,58
Вискозитет	*cP*	34,51	31,80

На основу тих резултата видимо, да је принос целулозе, при практично истом степену делигнификације за 3% већи при кестеновом дрвету, те да су и вредности за садржај алфа целулозе и пентозана исто тако боље од те врсте дрвета. Вредности за особине целулозе од храстовог дрвета стварно не заостају много, тако да и тај производ потпуно одговара постављеним захтевима.

Обе врсте добивене целулозе бељене су под истим условима у више раздела према следећој схеми.

1) Хлоровање са 1,5% активног хлора као хлорна вода; трајање процеса 45 минута при 170° *C* у 3%-ној концентрацији масе.
2) Алкализовање са 1% *NaOH* при 170° *C* у 5%-ној концентрацији масе за време од 30 минута.
3) Хлоровање са 1,0% активног хлора, као хлорна вода; трајање процеса 30 минута при 170° *C* у 3%-ној концентрацији масе.
4) Друго алкализовање извршено је под истим условима као прво.
5) Бељење са 1,0% активног хлора као калцијум хипохлорит при *pH* 8,5 - 9; трајање процеса 4 часа при 35° *C* у 7%-ној концентрацији масе.
6) Испирање са 0,5% SO_2 у воденом раствору; трајање процеса 30 мин при 170° *C* у 5%-ној концентрацији масе.

После сваког раздела у описаном процесу бељења, целулоза је добро опрана хладном водом, а коначно је осушена у струји топлог ваздуха при 65° *C*.

Целокупна потрошња активног хлора износила је просечно 2,80%, а принос бељене целулозе 97,0% од употребљене небељене целулозе.

Резултат овако изведених огледа бељења види се у аналитичким вредностима, које су наведене за обе врсте целулозе у таблици 15 (страна 448).

На основу тих вредности можемо закључити да се добивени производи, с обзиром на високи садржај алфа целулозе у износу од преко 94% а веома низак садржај њених пратилаца, могу употребити као полазне супстанце у

Таблица 15

Особине оплемењене и бељене сулфатне целулозе од излуженог храстовог и кестеновог иверја

Целулоза од		храста	кестена
Алфа целулоза	%	94,23	95,87
Бета целулоза	%	4,93	3,79
Гама целулоза	%	0,84	0,79
Дрвена гума	%	1,34	1,03
Фурфурол	%	1,01	0,99
Пентозани	%	1,57	1,54
Бакров број		0,81	0,80
Екстракт етар	%	0,24	0,22
Екстракт бензен	%	0,25	0,15
Пепео	%	0,10	0,08
Вискозитит	*cP*	16,36	22,24

индустрији целулозних деривата, али до које мере би тако добивена целулоза од излуженог храстовог и кестеновог иверја могла заменити целулозу од смрче у тој индустрији, то се мора још практично одредити.

Извод

Иверје од храстовог и кестеновог дрвета из кога су излужене штавне материје спаљује се у великим количинама у нашим фабрикама танина, као неупотребљив отпадни материјал. Као сировина за производњу целулозе, има тај материјал много недостатака, но ипак се може искористити у тој индустрији применом нарочитих поступака. Сулфитни поступак није подесан за тај материјал, али по сулфатном поступку и то под нарочитим условима може се добити целулоза која одговара захтевима индустрије хартије. Применом претходне хидролизе и накнадним кувањем по сулфатном поступку може се добити и оплемењена целулоза, која с обзиром на свој хемиски састав може служити као полазна супстанца за даљу хемиску прераду.

Централни лабораторијум
Индустрије целулозе и папира
Љубљана — Вевче

Примљено 7 децембра 1953

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgelaugte Späne aus Eichen- und Kastanienholz als Rohstoff zur Zellstofferzeugung

von

Djordje Maširević

Späne aus Eichen- und Kastanienholz aus welchen die Gerbstoffe ausgelaugt wurden, werden in grossen Mengen in unseren Tanninfabriken als unverwendbares Abfallholz verbrannt. Als Rohstoff zur Erzeugung von Zellstoff hat dieses Abfallholz viele Mängel, kann aber trotzdem in dieser Industrie Verwendung finden nach besonderen Verfahren. Das Sulfitkochverfahren ist nicht geeignet für dieses Material, wenn man aber das Sulfatkochverfahren unter geeigneten Bedingungen anwendet, kann Zellstoff erzeugt werden, welcher den Anforderungen der Papierindustrie voll entspricht Nach Vorhydrolyse — Sulfatverfahren kann sogar Edelzellstoff erzeugt werden, welchen man in Anbetracht seiner chemischen Zusammensetzung als Ausgangssubstanz zur weiteren chemischen Verarbeitung verwenden kann.

Zentral-Laboratorium der
Zellstof- und Papier-Industrie
Ljubljana — Vevče

Eingegangen 7. Dezember 1953

Литература

1) Саопштење Gozd. inst, LRS
2) *Ullmann, F.:* Enzyklopädie d. techn. Chemie, књ. 5, стр. 668
3) *Ost-Rassow*, Chem. Technologie, 1938, стр. 247
4) *Hägglund E.:* Zellstoff und Papier *1941*, No 6, Ref.
5) *Jayme, G.* und *Licht W.*: Das Papier *6*, 450 (952)
6) *Hägglund E.:* Holzchemie, Springer *1939*, 319
7) *Jayme, G.* und *Harders Steinhäuser M.:* Papierfabrikant *39*, 89 (1941)
8) *Jayme, G.:* Zellstoff *1939 – 1946*, стр. 43
9) *Overbeck W.* und *Mueller F. H.*: Ber. *75*, 247 (1942)
10) *Dörr E. R.:* Papierfabrikant *39*, 297 (1941)
11) *Müller H. F.:* Papierfabrikant *40*, 136 (1942)

Температурна зависност елуитивних способности растварача у хроматографији

од

Б. Милићевића*) и С. Јанковића

Од знатног практичног интереса у хроматографији на колони, нарочито за методу течног хроматограма[1]), фронталне анализе[2]) и за поступак потискивања, уобичајен код измењивача јонова[3]), је температурна зависност елуитивних способности супстанци које се употребљавају као растварачи, развијачи и потискивачи. С друге стране, испитивање ове појаве могло би да доведе до интересантних прилога самој теорији атсорпције и теорији течности.

Температурни утицај на *R*-вредност испитивао је *Le Rosen*[4]) и нашао је да те вредности расту с порастом температуре. *Lie Tien Chang*[5]) делимично потврђује горњи налаз. До истих закључака долазе и *Burma*[6]), *Jirgensons*[7]) и *Seifer* и *Oreskes*[8]) за R_f-вредности.

Експериментални подаци

1) *Термостатски уређај.* Да би температура могла да се одржи константном за дужи период времена нису могли да буду употребљени уређаји, као што је на пр. по *Schram—Primosigh*-у[9]), него је склопљен термостат са термоелектричном регулацијом (в. сл. на стр. 452).

Постигнута константност температуре у интервалу од 10—90° *C* била је $\pm$ 0,5° *C*.

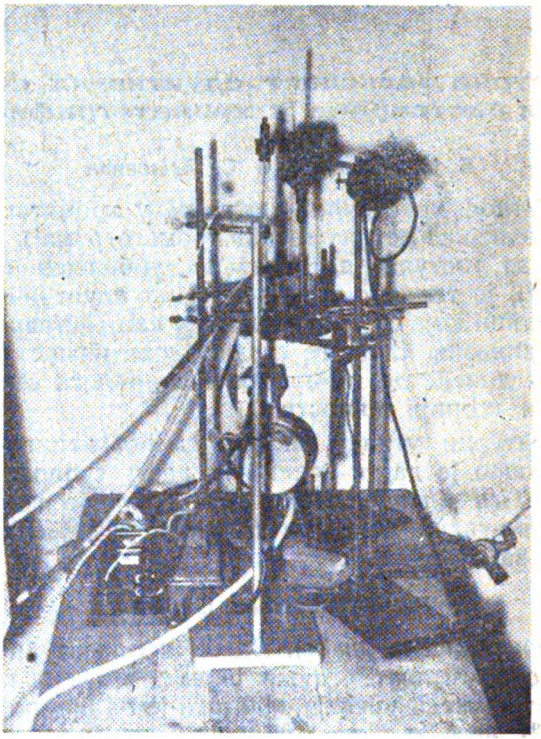
2) *Уређај за хроматографирање* је по *Б. Милићевићу*[10]), с тим што је смештен у термостат, тако да елуат истиче у градуисану епрувету која се налази у боци за цеђење испод термостата.

3) *Колона.* За колону је употребљена стаклена цев 3 x 32 *cm* Као филтар је служило „Non-absorbent cotton", при чему је узимана при свим огледима иста тежинска количина (0,8 *g*). Да се не би пореметио горњи слој атсорбенса, употребљен је покривач од „Pyrex brand wool". На колону је стављен ваздушни кондензатор да би се што више спречило испаравање растварача током огледа.

---

*) Садашња адреса: Центар за заштиту од корозије, Београд

4) *Атсорбенс и атсорптив*. Као атсорбенс је употребљен силика гел добивен по методи *Harris*-а и *Wick*-а[11]), при чему је увек одмеравано 6,5 *g* Као атсорптив је служио дифенил-аминоазо-*p*-бензол *Na*-сулфонат (Tropaeolin OO), који је изабран из више разлога: добра растворљивост у води, погодност за атсорпцију и елуцију, као и за колориметрисање, постоја-



Сл. 1
Термостат са термоелектричним уређајем за хроматографисање

ност на температури, и отсутност секундарних реакција са атсорбенсом. Ова последња појава је доста честа код извесног броја бојених супстанци (напр. Бизмарковог мрког, малахитног зеленог, метил зеленог, азо кармина B и др.). Концентрација воденог раствора атсорптива је била 100 *mg*/1 *l*, при чему је за сваку пробу узимано по 3 *ml* раствора.

5) *Елуент*. У ову сврху је употребљена дестилована вода. Пре сваког огледа је колона овлажена са 35 *ml* воде и извучено 20 *ml* воде. Спирање атсорбата је вршено с количинама од по 4 *ml* воде. Водени раствор боје, као и вода за спирање, држани су у термостату до заузимања радне температуре.

6) *Колориметар*. За одређивање количине елуираног атсорптива употребљен је „Spencer Direct Result Colorimeter"

усавршеног „*Duboscq*"-овог типа фирме American Optical Comp. Колориметрирање је вршено на основу претходно израђене стандардне криве. Резултати су срачунавани на тежинску количину атсорптива у свакој фракцији елуата.

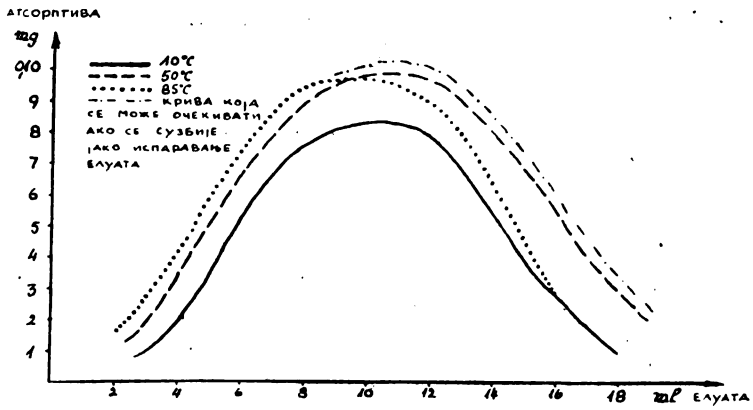
Резултати и закључци

При овим експериментима обухваћен је температурни интервал од 10-85° *C*, који је довољно широк да би се температурни утицај уочио, при чему се водило рачуна да се експериментална техника не компликује даљим снижењем одн. повишењем температуре. За сваку дату температуру вршено је по неколико паралелних огледа и њихова средња вредност је уношена у дијаграм, при чему су се вредности пробе разликовале максимално за 10^{-2} *mg*. Као што се из приложеног дијаграма види, интензитет елуирања расте с температуром, што је нарочито уочљиво за вредности добивене на температури од 10° *C*, с једне стране, и вредности добивене на 50° одн. 85° *C*, с друге стране.

На вишим радним температурама (85° *C* и више) због интензивног испаравања растварача настају знатне флуктуације у мереним концентрацијам , што се јасно види из тока криве за 85° *C*.

Спречавање ове појаве би знатно компликовало експерименталну технику, а то нисмо били у могућноси да материјално остваримо.

Дијаграм — Криве расподеле атсорптива у елуату



Овај резултат је у сагласности с цитираним радовима о повећању *R*- одн. R_f-вредности с повишењем температуре. Насупрот идеји коју су истакли *Jacques* и *Mathieu*[12]) да је интензитет елуирања различитих органских растварача пропорционалан вредностима њихових диелектричних константи, тј. да интензитет расте с порастом ових вредности, из резултата изнетих у овом раду произлази да повишењем темпера-

туре, које повлачи опадање вредности диелектричне константе, интензитет елуирања расте.

У даљем разматрању овог питања било би од интереса проширити област проучавања и на друге растваваче, нарочито обзиром на елуотропне серије растварача, које су предложене од стране неколиких аутора.[12), 13), 14), 15)]

Сматрамо за пријатну дужност да се захвалимо проф. инж. *Сл. Петровићу* који нам је ставио на расположење потребан материјал и инструменте.

Извод

Испитана је температурна зависност елуитивне способности воде, у интервалу од 10—85° *C*, при чему је као атсорбенс служио силика гел, а као атсорптив дифениламиноазо-*p*-бензол *Na*-сулфонат у воденом раствору. Констатовано је да интензитет елуирања расте с температуром, насупрот гледишту извесних аутора да повећање вредности диелектричних константи растварача (које вредности опадају с повишењем температуре) повлачи и повећање њихових елуитивних способности.

Лабораторија Санитарне технике
Грађевинског факултета
Техничке велике школе, Београд

Примљено 1-III-1954

SUMMARY

The Influence of Temperature on the Eluation Properties of Solvents in Chromatography

by

B. Milićevic*) and S. Janković

The influence of temperature on the eluation property of water has been studied in the range of 10-85° C; silica gel was used as adsorbent and diphenyl-amino-azo-p-benzene-Na sulphonate (Tropaeolin 00) in water solution as adsorbtive. It has been stated that the intensity of eluation increases with temperature. This is not in accordance with the point of view of some authors, that the increase in the value of the dielectric constant of the solvent (which decrease with the rise of temperature) is followed by the increase of their eluation properties.

Laboratory of Sanitary Engineering
Faculty of Civil Engineering
Technical College, University in
Beograd.

Received March 1th, 1954.

*) Present adress: Center for Corrosion Protection, Beograd

Литература

1) *T. Reichstein* et *J. v. Euw*, Helv. Chim. Acta, **21**, 1197 (1938)
T. Reichstein et *C. Montigel*, ibid, **22**, 1212 (1939)
M. Steiger et *T. Reichstein*, ibid, **21**, 546 (1938)
2) *A. Tiselius*, Advances in Colloid Science, **1**, 81 (1941)
3) Низ чланака објављен у J. Am. Chem. Soc., **69** (1947)
4) *Le Rosen A. L.* and *C. A. Rivet*, Anal. Chem.,**20**, 1093 (1948)
5) *Lie Tien Chang*, Anal. Chem., **25**, 1235 (1953)
6) *D. P. Burma*, Nature, **168**, 565 (1951)
7) *B. Jirgensons*, Univ. Texas Pub., No. 5109, 56 (1951)
8) *A. Seifer* and *I. Oreskes*, Anal. Chem., **25**, 1539 (1953)
9) *G. Schram* und *J. Primosigh*, Ber., **76**, 373 (1943)
10) *Б. Милићевић*, Гласник хем. друштва, Београд, **15**, 167 (1950)
11) *R. Harris* and *A. N. Wick*, Ind. Eng. Chem., An. Ed., **18**, 276 (1946)
12) *J. Jacques* et *J. P. Mathieu*, Bull. Soc. chim. France, **13**, 94 (1946)
13) *W. Treppe*, Biochem. Z., **305**, 150 (1940)
14) *H. H. Strain*, Chromatographic Adsorption Analysis, Interscience Pub. Inc N. Y. 1942
15) *E. M. Bickoff*, Anal. Chem., **20**, 51 (1948)

Монофазна хроматографија на хартији P_H-индикатора

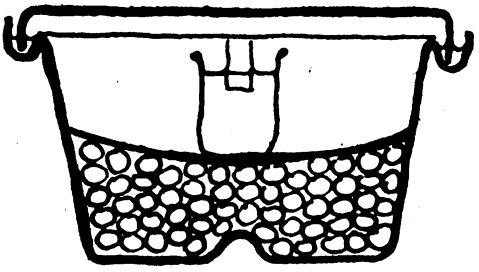
од

Б. Милићевића*) и С. Јанковића

Током последњих двеју година хроматографија на хартији, као и хроматографија уопште, необично се брзо развила, како у погледу технике рада, тако и с обзиром на ширину подручја коју је обухватила. Најбољу слику распрострањености хроматографске методе пружа обилност цитираних чланака у „Chemical Abstracts" последњих година. Што се тиче метода хроматографирања на хартији, оне су засноване углавном на три принципа, изузимајући електро-миграционе методе, и то силазног [1,2] одн. узлазног [3,4,5] и хоризонталног [6] тока Хроматографија на хартији користи углавном расподелу растворка између двеју фаза које се међусобно не мешају [1,2], а понекипут је хроматографско раздвајање могуће применом само једне течне фазе [7]. Ова методика рада је обично примењена и у области најразличитијих врста бојених супстанци [8-14], ради њиховог одвајања и идентификације.

Експериментални подаци

1) *Уређај за хроматографирање.* Пошто је рађено методом циркуларне хроматографије [6], употребљен је као суд „Anaerobic Culture Dish, Fisher" на дну кога су се налазиле стаклене куглице, преко њих сахатно стакло а на њему пехар



Уређај за хроматографирање

за развијач. Овај уређај је нарочито погодан пошто омогућава врло лако мењање димензија самог пехара. У циљу обезбеђења засићења атмосфере, у горњи олук сипана је вода (cf. сл), а уређај је затворен одговарајућим поклопцем.

*) Садашња адреса: Центар за заштиту од корозије, Београд

2) *Материјал за хроматографирање.* а) *Развијач*: Употребљен је *N*/44 *HCl*, који се у ову сврху показао као погодан. б) *Хартија:* Употребљена је Whatman №. 2 хартија, пречника 9,0 *ст*. Исецан је реп константне ширине од 1,0 *ст*, да би се водило рачуна о утицају геометриских фактора на резултат хроматограма [15]. в) *P_H-индикатори*: узимани су из тек отворених оригиналних паковања и растварани су у дестилованој води одн. етил алкохолу. Уз помоћ једне микропипете ови раствори су наношени у центар хартије. При томе је вођено рачуна о томе да растојање од површине развијача до центра филтар хартије буде увек исто [16]. Уколико је раствор индикатора због његове мале растворљивости био слабо обојен, операција наношења је била понављана више пута. Обзиром да су боје неких индикатора у употребљеној киселости средине биле бледе и тешко уочљиве, интензивирање одн. промена боје је вршена парама концентрованог раствора амонијака. г) *Утицај температуре:* Огледи су вршени при собној температури, без нарочитог одржавања исте на константној вредности, обзиром да је утицај температуре на R_f-вредности, у интервалу од 20—30° *C*, занемарљиво мали [17,18].

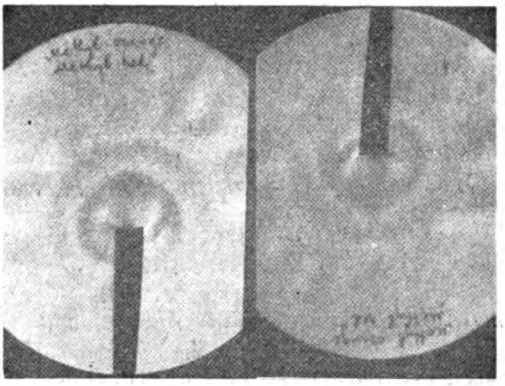
Резултати

R_f-вредности одређиване су директним одмеравањем, не употребљујући при том помоћне уређаје описане од стране неколиких аутора [19,20,21]. Из приложене таблице се виде R_f-вредности испитиваних индикатора, упоређене с вредностима *Lederer*-а [9], који је до њих дошао применом друге технике рада [5] а као развијаче је употребио изопронил-, бутил- и амилалкохол.

	рад. $R_f^{22)}$ (*N*/44 *HCl*)	$R_f^{5)}$ (бутилалкохол)	$R_f^{5)}$ (амилалкохол)
1) Bromocresol Purple	0,82	0,43	0,10
2) Cresol Purple . . .	0,79	—	—
3) Phenol Red	0,78	0,18	0,01
4) Methyl Orange . .	0,78	0,55	0,26
5) Cresol Red	0,69	0,41	0,12
6) Chlorophenol Red .	0,65	0,17	0,01
7) Bromocresol Green	0,63	0.47	0,24
8) Phenolphthalein . .	0,62	0,92	0,89
9) Dimethyl Yellow .	0,59	—	—
10) Methyl Red	0,51	0,59	0,33
11) Thymol Blue	0,43	0,90	0,75
12) Bromothymol Blue	0,38	0,79	0,63
13) Neutral Red . . .	0,28	0,66	0,53
14) Tropaeolin 00 . .	0,25	—	—
15) Thymolphthalein .	0,19	0,92	0,92
16) α-naphtholphthalein	0,17	—	—
17) Alizarin Yellow G	0,14	—	—
18) Congo Red	0,00	0,00	0,00

Из ове серије индикатора вршено је њихово издвајање из смеша од двеју до пет компонената. Такође је хромато-

графиран „Universal Indicator *BTL*" из кога су идентификоване следеће компоненте: метил-црвено, α-нафтол-фталеин,



Хроматограм смеше метилоранж и метил-црвено

бром-тимол-плаво, *о*-крезол црвено (слабије уочљив) и фенолфталеин (видљив тек после интензивирања амонијаком)

Извод

Техником монофазне циркуларне хроматографије на хартији одређене су *rad.* R_f-вредности неколиких P_H-индикатора и извршена њихова издвајања из смеше више њих.

Лабораторија Санитарне технике
Грађевинског факултета
Техничке велике школе, Београд

Примљено 3 марта 1954

SUMMARY

Single Phase Paper Chromatography of P_H-Indicators

by
B. Milićević*) and S. Janković

By means of the technique of single-phase circular paper chromatography the rad. R_f-values of several P_H-indicators has been determined and their separation from mixtures of two to five components have been carried out.

Laboratory of Sanitary Engineering
Faculty of Civil Engineering
Technical College University in
Beograd.

Received March 3th, 1954.

*) Present adress: Center for Corrosion Protection, Beograd.

Литература

1) *A. H. Gordon, A. J. P. Martin* and *R. L. M. Synge*, Biochem J., **37**, XIII (1943)
2) *R. Consdan, A. H. Gordon* and *A. J. P. Martin*, ibid, **38**, 224 (1944)
3) *R. E. Liesegang*, Z. anal. Chem., **126**, 172 (1943/44)
4) *R. A. Horne* and *A. L. Pollard*, J. Bact., **55**, 231 (1948)
5) *R. J. Williams* and *H. Kirby*, Science, **107**, 481 (1948)
6) *L. Rutter*, Nature, **161**, 435 (1948)
7) *Б. Милићевић*, Гласник хем. друштва, Београд, **16**, 101 (1951)
8) *N. R. Rao, K. H. Shah* and *K. Vemkataraman*, Current Sci. (India), **19**, 149 (1950)
9) *M. Lederer*, Science, **112**, 504 (1950)
10) *H. Zahn*, Textil-Praxis, **6**, 127 (1951)
11) *A. Fouassin*, J. Pharm. Belg., **6**, 3 (1951)
12) *J. Shott* and *H. Heine*, J. Chem. Education, **28**, 39 (1951)
13) *D. H. Tilden*, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **35**, 423 (1953)
14) *G. Séris*, Ann. Fals. et fraudes, **45**, 110 (1952)
15) *R. H. Müller* and *D. L. Clegg*, Anal. Chem., **23**, 396 (1951)
16) *G. N. Kowkabany* and *H. G. Cassidy*, Anal. Chem., **24**, 643 (1952)
17) *D. P. Burma*, Nature, **168**, 565 (1951)
18) *B. Jirgensons*, Univ. Texas Pub. No. 5109, 56 (1951)
19) *D. M. P. Philips*, Nature, **162**, 29 (1948)
20) *L. B. Rockland* and *M. S. Dunn*, Science, **111**, 332 (1950)
21) *R. M. Nettleton Jr.*, and *R. B. Mefferd Jr*, Anal. Chem., **24**, 1687 (1952)
22) *H. H. Strain*, Anal. Chem., **26**, 90 (1954)

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 7

Књига 19 1954 Свеска 8

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 | 1954 | Свеска 8

Михаил Рашковић

први професор хемије и технологије на Лицеуму и Великој школи у Београду

од
Олге Ђурковић

Хемија и технологија, као засебне науке, почеле су први пут да се предају на Лицеуму у Београду тек 1853 године. Прво предавање из хемије и технологије одржао је професор *Михаил Рашковић* са новоосноване катедре Лицеума 20 октобра 1853 године.

О овом нашем првом професору хемије и технологије знамо веома мало. Њега помињу само укратко проф. *Коста Бранковић* у својој беседи „Развитак Велике школе",[1]) коју је он као ректор Велике школе одржао поводом двадесетпетогодишњице Лицеума 1864 године, проф. *Сима Лозанић* у својој споменици „Доживљаји и радови проф. Д-р *С. М. Лозанића*", проф. *Панта Тутунџић* у свом чланку „Прилог историји наставе из хемије у Србији"[2]) и у свом реферату[3]) који је он као декан Технолошког факултета одржао 1950 године поводом двадесетпетогодишњице оснивања технолошког отсека Техничког факултета Универзитета и проф. *Вукић Мићовић* у свом чланку „О настави хемије на Универзитету.[4])

На иницијативу и настојања проф. *П. Тутунџића* покушали смо да прикупимо још постојеће податке и да дамо бар извесну слику живота и рада човека који је у Србији већ 1853 године поставио основе хемије и технологије, основе на којима су кроз сто година израсле две наше важне просветне и научне установе: хемиска група Природно-математичког факултета и Технолошки факултет.

Предузети посао није био лак, јер су протеклих сто година избрисали многе трагове и однели људе, који су лично познавали *Михаила Рашковића*. Ипак, на основу мало-

[1]) Гласник Српског ученог друштва XVIII, 11 (1865).
[2]) Гласник Хемиског друштва, XIV, 55 (1949).
[3]) Споменица „Од технолошког отсека до Технолошког факултета".
[4]) Хемиски преглед IV, 73 (1953).

бројних преосталих докумената добили смо низ података и утврдили чињенице које, повезане, дају извесну, иако непотпуну, слику живота и рада професора *Михаила Рашковића.*

Највећи број докумената и података пронашли смо у Државној архиви НР Србије. Низ података добили смо из матичних књига у Београду, Тителу, Белој Цркви и Панчеву. Податке о раду у Српском ученом друштву узели смо из Гласника српског ученог друштва.

Михаил Рашковић држао је катедру хемије и технологије на београдском Лицеуму од 1853 до 1863 године, а када је извршена реорганизација Лицеума у Велику школу он је наставио свој рад као професор Велике школе. Сматрамо за потребно, пошто је *Михаил Рашковић* био професор хемије и технологије и на Лицеуму и на Великој школи, да изнесемо извесне интересантне податке у вези с тим нашим двема просветним установама.

Педесетих година прошлог века у ослобођеној Србији почела је да се осећа велика потреба за реорганизацијом наставе у постојећим школама и Лицеуму. Имајући у виду ту реорганизацију Попечителство просвештења већ почетком 1853 године упутило је Државном Савету претставку да „Попечителство просвештенія неоходиму потребу увиђа да се старанѣ о отечественнымъ учебнымъ заведеніяма опетъ особитомъ, наученномъ и у народномъ и вышемъ просвештенію искусномъ лицу повѣри, кое ѣе своимъ совѣтима и знанѣмъ Попечителству просвештенія одъ помоћи быти. Попечителство просвештенія моли Высокославни Совѣтъ да изволи званіе врховногъ Надзирателя училишта установити и исто судећи по тегоби и важности послова съ пристойномъ платомъ коя бы морала већа быти него плата началника оделѣнія снабдећи“[1]).

Попечителство просвештења већ је имало свог кандидата за врховног надзиратеља училишта, а то је био *Платон Симоновић* који је 1852 године, на позив Попечителства просвештења, из Русије дошао у Србију.

Попечителство просвештења је 1851 године сазнало да *Платон Симоновић* „Императорско-русскій Статскій Совѣтникъ, бывшій редовный професоръ Ришелѣвскогъ политехническогъ Заведенія у Одесси, рођеный Србинъ изъ Каменице у Срему, после 25 годишнѣ службе свое пре две године у станѣ покоя съ обичномъ пензіомъ поставлѣнъ и да се садъ на свомъ добру близу Одессе безъ свакогъ званичногъ заниманія налази“ и сматрајући да именовани *Симоновић* као „многостручно наученъ, способанъ и про-

[1]) Сматрамо да није без интереса да се извесна документа изнесу онако како гласе у оригиналу.

страногъ искуства пунъ, отечеству нашемъ у разномъ смотренію полезенъ быти могао“ и „пошто е већу часть живота свогъ служивши сродной му великой Руссіи провео, остале дане доживота свогъ ползи едноплемене браће своє посвети“ предузело је потребне мере преко „Попечителства иностранны дѣла“ и 1852 године *Платон Симоновић* долази у Србију, где 1853 године буде постављен за Главног инспектора училишта са платом од 1200 талира годишње.

По свом доласку у Србију нови инспектор почиње активно да ради на реорганизацији наставе постојећих школа и Лицеума. Већ маја 1853 године он подноси школској комисији „Устроеніє Лицеума на увиђанѣ са обясненіемъ“.

У свом пројекту „Устроенія Лицеума“ инспектор *Симоновић* предлаже да се на београдском Лицеуму поред правословног оснује и естествословно-техничко оделење дајући за то следеће образложење: „Раздѣленѣ ученя у Лицеуму на два главна одѣленя, правословно и естествословно-техничко условлява се великимъ пространствомъ и разнообразіемъ наука у данашнѣ време. Особыто се прошире садъ разнобразіє наука до такогъ степена, да ій никакавъ умъ човеческій обузети и усвоити не може; о чему се можемо увѣрити узевши у вниманіє индивидуалне способности човека, чинеѣи едне већма склонѣне къ одлучнымъ (абстрактивнымъ) а друге къ практическимъ наукама. У убеђеню о овой безсумнѣной истине сва су Европейска правителства раздѣлила предаваня у вышимъ учебнымъ заведеніяма науке на вышеили манѣ одѣленя“.

Даље инспектор *Симоновић* пише: „Я самъ мисліо увести у Лицеуму особито одѣленѣ Естествословно-техничко; узимаюћи у вниманіє да науке коима обвладава данашнѣ човечанство обузимаю не само знаня коя показую отношеня човека къ самомъ себи и одношенѣ нѣгово къ правителству и сограђанима, него и отношеня наша къ окружаваюћой насъ природи и къ стварима необходимымъ за нашѣ матеріялно суштествованѣ. У Лицеуму се приобрѣтаваю садъ само прва два рода наука, последны пакъ готово нема, а међутимъ су башъ на тимъ наукама основани сви огромни успѣси садашньи изображеня држава у народномъ богатству а чрезъ то и у цивилизаціи, даваюћи имъ тако велику превагу надъ народима неупознавшимъ се съ овима наукама. Осимъ тога, науке естествословне-техничке су науке савремене, коє показую велика открітія учинѣна у најновіє време у области ова наука, и тако великій интересъ кои оне свуда возбуждаваю. Родъ човеческій видеѣи своє безсиліє у далѣмъ разработаваню теоріє наука баціо се у наручје природе, тражеѣи кодъ нѣ подпору за далій свой развитакъ. Заръ само едни ми Срби да неразумемо духъ времена показиваюћи онай путъ, коимъ надлежи ићи свимъ савременимъ народима да би могли достићи степенъ савршенства“.

По расмотрењу пројекта новог Устроења Лицеума инспектора *Симоновића* Попечителство просвештења спроводи га Државном савету уз следеће образложење: „Попечителство просвештенія увиђа да су досадашня устроеня гимназіе и Лицеума већъ за садашню потребу отечества у многоме оскудна, и желећи да се явно наставленіе у свима нашимъ учебнымъ заведеніяма, и вышимъ и нижимъ, одъ дана на данъ све већма и већма усавршава и потребе земљѣ у духу времена као и станю наука сходно дотерує и попунява, примило є са особитимъ задовољствомъ ово предложенѣ Главногъ Инспектора као добру и угодну прилику у смислу напретка выша учебна заведенія престроити“.

За преглед пројекта новог устроења Лицеума била је одређена нарочита комисија која је требала детаљно да проучи пројекат и да о њему поднесе Савету своје мишљење. У комисију су ушли: митрополит српски *Петар Јовановић*, председник Савета *Стефан Стефановић*, попечитељ просвештења *Лазар Арсенијевић*, члан Савета *Алекса Јанковић*, главни инспектор училишта *Платон Симоновић*, начелник одељења попечителства иностраних посла *Јован Марановић* и први секретар Савета *Јаков Живановић*.

Комисија, по расмотрењу пројекта устроења Лицеума подноси га Државном савету на одобрење и најзад „са согласіемъ Совѣта“ кнез српски *Александар Карађорђевић* потписује 15 септембра 1853 године ново „Устроеніе Княжевско-Србскогъ Лицея“.

Ректор Велике школе проф. *Коста Бранковић* у својој беседи одржаној поводом двадесетпетогодишњице оснивања Лицеума даје следеће образложење новог устроења: „Устроењем од 1853 године заведено је на Лицеуму уз правно јоште и јестаствено-техничко оделење, кога, као што је име двоструко било, имало је оно у неколико обработавати и две струке знања, т. ј. познавање природе, и — ако и у мањем обиму — технику, која је на математици основана. Оно је било зато тако устројено да ученици, по своме личном расположењу и способности, могу се дати или више на јестаствене науке или више на техничке“.

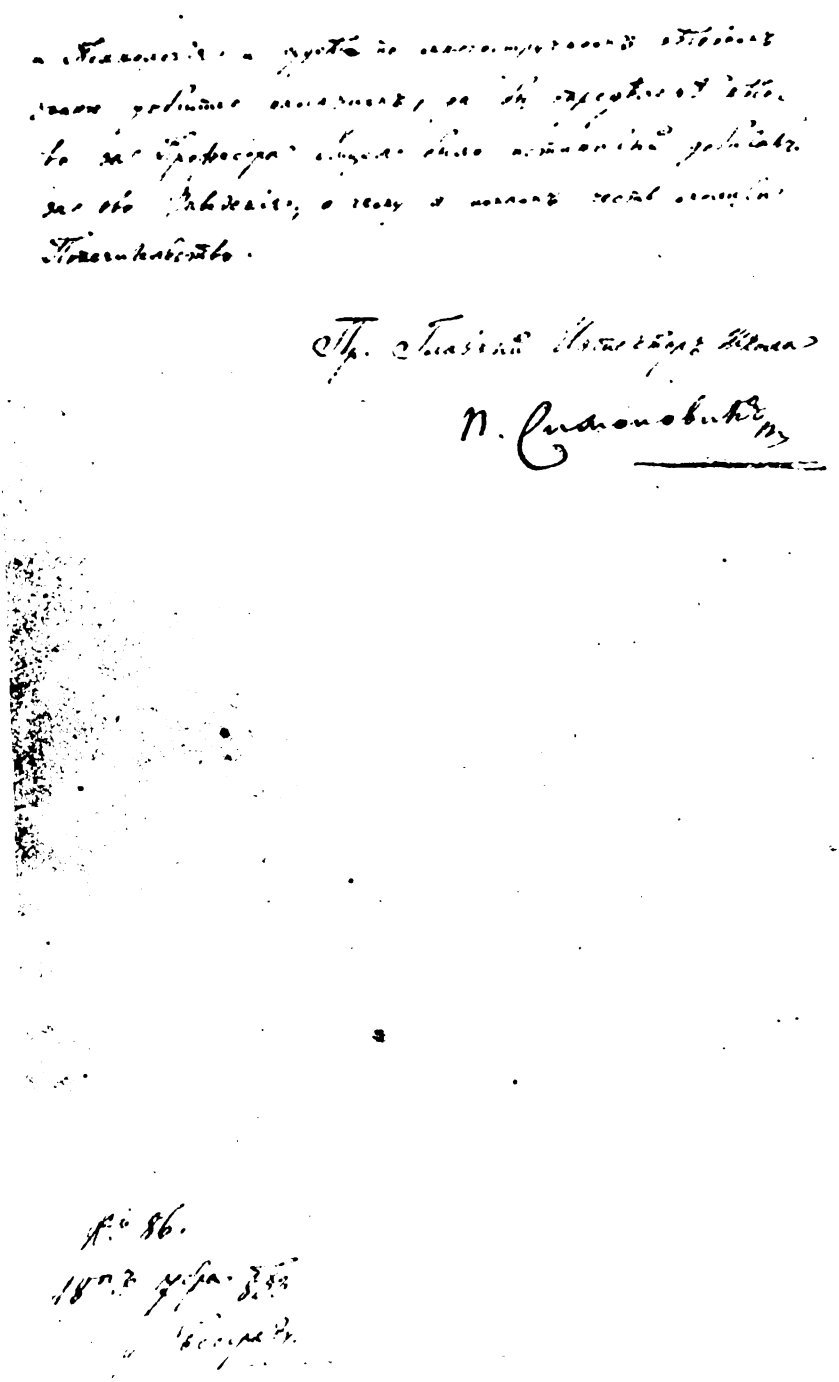
У првом параграфу новог устроења стоји да: „Садашнѣ устроеніе Лицея преображава се изъ привреніія на садашнѣ станѣ наука' уобште на различне посебне способности учећи' се и на потребу Правителства у способнымъ чиновницима за све гране земальскогъ правлѣнія“.

Према новом устроењу „Лицеј се састоји изъ три оддѣленія наука': Правословногъ, Естествословно-Техничкогъ и Обштегъ.

У Обште оддѣљеніе спадаю ове науке: Наука Христіянска, Психологія, Логика, Теорія Словесности, т. ј.

Высокославному Попечительству Просвѣщенія,

Михаилъ Ранковитъ рударскій академикъ дво-
е лѣтнія пратскія за новоразведену при лицеи Природо-
сноу Лекіи и Технологіи. А самъ сходно новому
Устроству истоку Заведенія трегодишнію Совѣту
цех, да онъ послѣдствомъ тайнотъ гласованю
изрекъ свое мнѣніе, желаю ли Ранковитъ стоя-
ти за ову катедру, на кои сами а двѣ отво-
стія отъ Ректора до су исти гласова члена
Совѣта Лицейскогъ бран у тому отсеку провели
единогъ. Простовавши при овомъ подъ бр. А) На
отлично свидѣтелство свршенъ съ добрымъ
успѣхомъ философски наука, а свршу естествоиз-
ны и математичнѣ одно подъ В) отъ Шемничке
рударске академіи, друго подъ Г) отъ Химичнѣ
Института у Прагу, третѣ подъ Д) отъ трговско
ческо-техничкогъ Института и четврто подъ Е)
отъ Шимбранске рударске академіи. Сви ови
свидѣтелства доказуу да е онъ присвоиъ подпуно
знанія, кои су потребна за успѣшно предавати



Сл. 1 — Предлог главног инспектора Платона Симоновића Попечитељству просвештења о постављању Михаила Рашковића на новооснована Катедру хемије и технологије при лицеуму у Београду

Филологія, Естетика, Исторія Словесности, Србске, Славенске и најглавніи' народа Европейски, Свеобшта Исторія, Исторія Народа Србскогъ, Статистика, Државна Економія, Финансія, Политическа Рачуница, Французскій и Нѣмачкій єзыкъ".

У Правословномъ Оддѣленію предаю се: Енциклопедія Права и Исторія законознања, Римско Право, Административно Право, Међународно Право, Явно Право Србіє, Грађанско Право, Криминално Право, Грађанскій и Криминалній Судейскій Поступакъ Србіє.

Къ Естествословно-Техничкомъ Оддѣленію принадлеже: Фисика, Фисическа Географія и Метеорологія, Естественна Исторія, Минералогія съ Геогнозіомъ, Ботаника, Зоологія, Химія, Технологія, Грађанска Архитектура, Наука о трговини съ књиговодствомъ, Агрономія, т. ј. Наука о землѣдѣлію, краткій преглед права административногъ и явногъ права Србіє".

Према § 10 Устроења Лицеума: „къ овимъ предметима ученя прибавлю се за ученике оба оддѣленія Правословногъ и Естествословно-Техничкогъ, као ванредни предмети, коє не мораю сви ученици учити, Вышша Математика, Практическа Геометрія, Механика и Педагогія, и то овай последный предметъ учиће само они, кои се желе оддати раду учитељскомъ".

Према § 26, 4 и 5: „Сваки професоръ мора предавати свой предметъ не манѣ одъ 6 часова на недѣлю и мора израдити свой предметъ и давати ученицима да га преписују; а диктиранѣ у школи сасвимъ забранює се".

Интересантно је поменути да је предвиђени годишњи расход Лицеума на „Библіотеку, Фисическій кабинетъ, Кабинетъ Естественне Исторіє, Химическу Лабораторію, Собраніе орудія за Практическу Геометрію, Собраніе Агрономически' и Технологически' модела" износио свега 500 талира годишње, док је плата једног професора Лицеума износила 600 талира годишње.

Према новом Устроењу на београдском Лицеуму била је предвиђена нова катедра за хемију и технологију. Стварање ове нове катедре било је наметнуто потребама земље, која је пошла путем напретка и која је тражила од Лицеума стручну помоћ и стварање одговарајућих кадрова универзитетски образованих људи.

Ново устроење Лицеума било је потписано 15 септембра 1853 године, а већ 18 септембра исте године главни инспектор за школе *Платон Симоновић* шаље Попечителству просвештења свој предлог о постављењу *Михаила Рашковића* на новоосновану катедру при Лицеуму хемије и технологије. Наводимо овај предлог у оригиналу (в. сл. 1).

„Высокославномъ Попечителству Просвѣштенія

Михаилъ Рашковићъ рударскій Академикъ дао є мени прошеніє на новозаведену при Лицею Професуру Хеміє и Технологіє. Я самъ сходно новомъ Устроенію истогъ Заведенія препоручіо Совѣту Лицея, да онъ посредствомъ тайногъ гласованя изяви свое мнѣніє, налази Рашковића способнимъ за ову катедру, на кое самъ и добіо извѣстіе одъ Ректора, да су осамъ гласова членова Совѣта Лицейскогъ были у ползу нѣгову противу єдногъ. Представлямъ при овомъ подъ А) и Б) два нѣгова свидѣтельства свр'у свршены съ добримъ успѣхомъ философски наука, а свр'у естествословны и математичны єдно подъ В) одъ Шемничке рударске Академіє, друго подъ Г) одъ политехничкогъ Института у Прагу, треће подъ Д) одъ прагскогъ ческо-техничкогъ Института и четврто подъ Е) одъ пшибрамске рударске Академіє. Сва ова свидѣтельства доказую, да є онъ приобрѣо подпуно сва знаня, коя су потребна за успешно предаванѣ Хеміє и Технологіє и судећи по многостручномъ нѣговомъ знаню уобште налазимъ, да бы опредѣленѣ нѣгово за Професора Лицея было истинитый добитакъ за ово Заведеніє; о чему я имамъ честь молити Попечителство.

No 86
18ог septembra 853
у Београду

Пр. Главный Инспекторъ Школа
П. Симоновићъ"

Из ове претставке Главног инспектора за школе *Платона Симоновића* види се да је *Михаил Рашковић* имао сведочанства о завршетку студија из философских наука, Рударске академије у Кемницу, Политехничког института у Прагу, пражског Ческо-техничког института и Рударске академије у Пшибраму. Ова сведочанства показују високу научну и стручну спрему *Михаила Рашковића*, као и то да су, пре сто година, квалификације професора београдског Лицеума биле на завидној висини.

Проф. *В. Мићовић* у свом чланку „О настави хемије на Универзитету"[1]) наводи да је „први наставник хемије, *Михаил Рашковић*, имао троструко образовање: свршио је Философски факултет у Пешти, технику у Прагу, а рударске науке у Кемницу, Пшибраму и Фрајбургу".

По пријему претставке Главног инспектора за школе *Платона Симоновића*, Попечителство просвештења упућује Савету књажества србског свој предлог да се *Михаил Рашковић*, постави за контрактуалног професора новоосно-

[1]) Хемиски преглед IV, 73 (1953).

Почитаемству Просвештенія.

Да би се новоаведена при Лицеуму нашему Катедра Хемије и Технологије попунила, ја сам согласно мнѣнію Совѣта одъ 23. тек. № 1022. одобрио представленіе Почитаемства Просвештенія одъ 24. тек. № 1154. да се за професора речене Катедре Михаилъ Рашковић, редовни Академикъ подъ обичнимъ условіима за стране податке прими.

Оному Почитаемству Просвештенія радилотомъ употребленія ради, исвештавамъ.

С. № 914.

26. Септемврија 1853 год.

Београдъ.

Мих. Ђорђевић

ване катедре за хемију и технологију при београдском Лицеуму, на основу својих школских сведочанстава и пошто је изабран великом већином гласова у Савету Лицеума. Овај предлог гласи:

„Высокославномъ Совѣту,

Главный Инспекторъ Школа писмомъ своимъ одъ 18 тек. No 86 доставля Попечителству Просвѣштенія, како се Михаилъ Рашковићъ, рударски академикъ нѣму прошеніемъ за новозаведену при Лицеуму Катедру Хеміє и Технологіє обратіо, и како по нѣговой препоруци Совѣтъ Лицеума истогъ Рашковића на основу школски свидѣтелства овога вишиномъ гласова изабрао.

Попечителство Просвѣштенія сагласно съ мнѣніемъ Главногъ Инспектора моли Высокославный Совѣтъ, да изволи реченогъ Рашковића као страногъ поданика подъ обичнимъ условіяма за Лицеумскогъ професора одобрити.

No 1154
21 септембра 1853 год.
у Београду

Привр. Попечитељ
Правосудія и Просвете,
Кавалѣръ,

Л. Арсениевићъ“

На предлог Попечителства просвештења и на основу мишљења Савета Кнез српски *Александар Карађорђевић* потписује у Крагујевцу 26 септембра 1853 године указ о постављењу *Михаила Рашковића* за првог професора хемије и технологије на београдском Лицеуму.

„Попечителству просвештенія

Да бы се новозаведена при Лицеуму нашемъ Катедра Хеміє и Технологіє попунила, я самъ сагласно мнѣнію Совѣта одъ 23 тек. No 1023 одобріо представленіє Попечителства Просвештенія одъ 21 тек. No 1154 да се за професора речене Катедре Михаилъ Рашковићъ, рударски Академикъ подъ обичнымъ условіяма за стране поданике прими.

О чему Попечителство Просвештенія надлежногъ употребленія ради, извештавамъ

в. No 914
26 септемврія 1853 год.
у Крагујевцу

А. Карађорђевићъ“

Одмах после потписивања указа о постављењу, 15 октобра 1853 године био је закључен уговор између Попечителства просвештења с једне стране и *Михаила Рашковића* са друге. Тај уговор је сачуван у Државној архиви НР Србије. Наводимо га у оригиналу.

„Уговоръ

Између Попечителства Просвештенія у име Правителства Србскогъ съ едне и Г. Михаила Рашковића съ друге стране слѣдуюћимъ начиномъ утврђенъ.

1. По высочайшемъ одобреню Нѣгове Свѣтлости одъ 26 Септембра тек. године в.No 914 прима Попечителство Просвештенія Г. Міяйла Рашковића, да дужности професора Хеміе и Технологіе при Лицею Княжевско-Србскомъ одправля съ платомъ одъ шестъ стотина талира годишнѣ, кою ће онъ подобно осталимъ чиновницима примати.

2. Г. Михаилъ Рашковићъ узима на себе дужности ове, и обећава се не само предписане му науке по постоећемъ училиштномъ редоставу тачно, ревностно и прилѣжно ученицима своимъ предавати, него и иначе свимъ налозима Попечителства Просвештенія у смотреню реченогъ училишта изданимъ по свима точкама саображавати се.

3. Ако би Правителство Србско Г. Михаила Рашковића одпустити хтело, или ако би и онъ самъ службу свою оставити желіо, то е дужна една страна другой увекъ на три месеца напредъ съ концемъ училиштне године одказати.

Болѣгъ ради вѣрованя, овай е уговоръ у два равногласна образца сочинѣнъ и утврђенъ.

Къ П. No 1260
13 октобра 1853 године у Београду

Секретаръ
Попеч. Просвештенія
К. Цукићъ

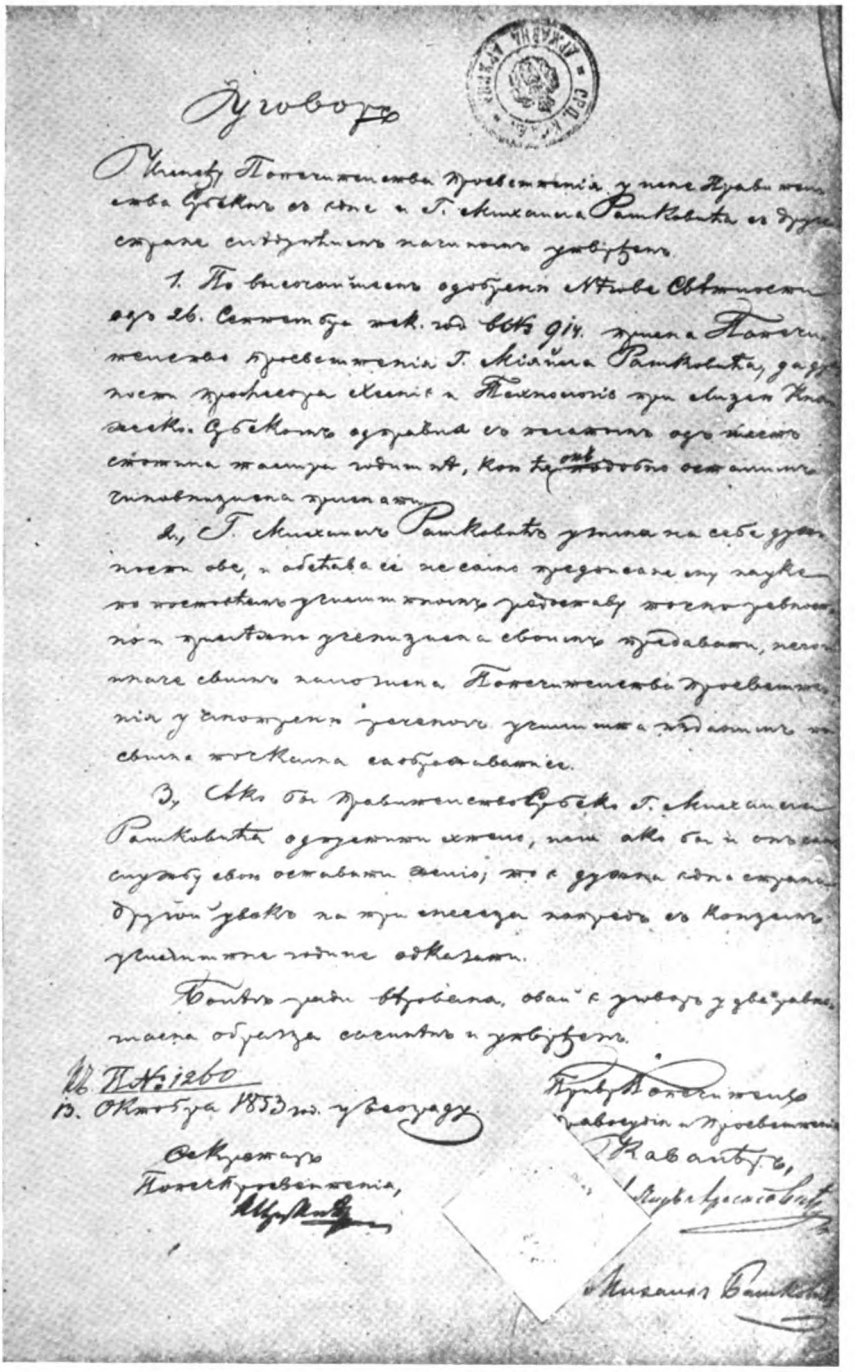
Прив. Попечитель
Правосудія и Просвештенія
Кавалѣръ
Лазаръ Арсеніевићъ

Михаилъ Рашковићъ“

Тако је 13 октобра 1853 године *Михаил Рашковић* постављен за првог професора хемије и технологије на београдском Лицеуму, а 20 октобра он је већ одржао своје прво предавање.

Михаил Рашковић рођен је 8 маја 1827 године у Тителу Шајкашког Батаљона у угледној војвођанској породици оберлајтнанта аудитора *Василија Рашковића*. Кумовао му је генерал-мајор *Михаил Михајловић* из Панчева. *Василије Рашковић* буде затим премештен службено у Белу Цркву. О његовом службовању нисмо могли да нађемо никакве податке. У матичним књигама општине Беле Цркве налази се само да је он умро 1870 године у Белој Цркви, као пензионер, у својој седамдесетдругој години.

Поред свих наших трагања нисмо могли да нађемо никакве податке о младим годинама и о првом школовању



Уговор

Између Попечитељства просвештења у земаљској Србији с стране с Г. Михаила Рашковића с друге стране закључен је овај уговор.

1. По вишеграђанској одлуци Високе Порте од 26. Септембра год. 1853 бр. 914. земаљска Попечитељства просвештења Г. Михаила Рашковића, да у њој предаје српски и француски при лицеју Кнежевског Србијанског одређена с месечним од њеног стожера тајнија годишњ, коју ће ова добити остатак чиновничка прилагања.

2. Г. Михаило Рашковић узима на себе дужност ову, и обећава се да ће предавати науке по земаљском уговору предавају школској и вештаке предавати, неки мере своје наношења Попечитељства просвештења у Кнежевској земаљској уговорима предавати на своје школе школска саобраћајности.

3. Ако би Правительство Високо Г. Михаила Рашковића одузетом остане, или ако би и отсада случају свог остављати хотео; то с друга страна другом једно на три месеца унапред с Кнежевом уговорне одмах.

Контра овог вторена, овај с уговор у двојном маса обрезе сачинио и потписао.

У Београду
13. Октобра 1853 год. у Београду.

Попечитељ просвештења
Кнежевског,

Попечитељ просвештења
Кнежевског,

Михаило Рашковић

Digitized by Google

Сл. 3 — Уговор између Попечителства просвештења и Михаила Рашковића

Михаила Рашковића. Из преосталих докумената видимо само да је он своје даље школовање наставио у Прагу, тадашњем културном центру у Аустро-Угарској монархији, према коме је у то време гравитирала Војводина, а одакле је понео са собом сведочанства о завршеним студијама.

Како се *Михаил Рашковић* нашао у Београду и где се срео са главним инспектором школа *Платоном Симоновићем* не знамо; сигурно је само то, да инспектор *Симоновић* већ три дана после потписивања указа о новом устројењу Лицеума подноси претставку Попечителству просвештења о постављењу *Рашковића* као професора на новоосновану катедру хемије и технологије.

Михаил Рашковић је био постављен 1853 године за контрактуалног професора на Београдском Лицеуму, јер је био аустриски поданик. Из протокола „Попечителства внутреньи дѣла" се види, да се он већ 9 маја 1855 године обраћа том Попечителству с молбом, да буде примљен у српско поданство. Како *Рашковић* није провео у Србији законом прописано време Попечителство внутреньи дела упућује следећу преставку Државном Савету:

„Высокославномъ Совѣту

Г. Михаилъ Рашковићъ професоръ Хеміе и Технологіе при овдашнѣмъ Лицеуму, родомъ изъ Тителя Шајкашкогъ Баталіона, Цезаро-Краљевскій Аустрійскій поданникъ, молбомъ своемъ одъ 3гъ Маія обратіо се Попечителству внутреньи Дѣла да му оно уверенѣ изда, да ће га у поданство Србско пріймити, кадъ одпустъ изъ доскорашнѣгъ своГъ поданства узме и поднесе.

Управителство ово варошко извѣстіемъ своимъ одъ 9 маія т. г. No 2620 доставля Попечителству внутреньи Дѣла да реченный г. Рашковићъ одъ године и 9 месеціи као професоръ при Лицеуму овдашнѣмъ служи.

Почемъ г. Рашковићъ уреданъ начинъ живлѣня има, а и доброгъ е владаня, Попечителство внутреньи Дѣла было бы мнѣня, да се молба просителя удовлетвори и захтевано уверенѣ изда. Но како г. Рашковићъ ніе закономъ прописано време у отечеству нашемъ провео, то Попечителство внутреньи Дѣла на основу § 44 Законика Грађанскогъ има честь стваръ ову высокославномъ Совѣту поднети съ томъ молбомъ да бы се у овомъ предмету высочайше рѣшеніе одпустити благоволѣло.

П. No 2215
1 юнія 1855 год.
у Београду

Попечит. вн. Дѣла
Подполковникъ, кавалѣръ
С. Маринковићъ"

У деловодном протоколу Попечителства внутреньи дела за 1855 годину стоји, да проф. *Михаил Рашковић* на захтев тог Попечителства подноси одпуст од Цезаро-Краљевског аустријског поданства, да 7 септембра 1855 године полаже заклетву код Управителства вароши Београда и да 28 септембра добија сведочанство да је он од 15 септембра т. г. „правый и природјенъ Србіе остае“.

Одмах после ступања у српско поданство *Михаил Рашковић* на тражење Попечителства просвештења, буде постављен за „дејствитељног“ професора на београдском Лицеуму и после положене заклетве добија и декрет о постављењу.

Пошто је даљи развитак и напредак земље тражио све више универзитетски образованих људи, и то нарочито оних инжењерске струке, јавила се, као неопходна потреба, реорганизација Лицеума у Велику школу. Заступник министра просвете и црквени дела и министар финансија *Коста Цукић* 30 августа 1863 године шаље Државном савету пројекат реорганизације Лицеума уз следеће образложење:

„Имаући предъ очима, да е понайближа цель наше гимназіе и найвишегъ училишта та да спрема земльи способне кандидате за државну службу я самъ се сходно томе управляо и у избору наука и у одредби времена ученя живимъ потребама землѣ“.

За поделу Велике школе у три факултета он даје следеће образложење:

„Изъ правнога факултета ће излазити довольно спремни правослови за судску струку, а изъ техничкога способни кандидати за грађевинску и финансійску службу и едни и други пакъ могу се употребити и у осталой државной администраціи а биће и уопште научно изображени; почемъ е обоима поставлѣно у дужностъ и обштимъ наукама — из философійскогъ факултета занимати се. Слушаоци найпосле, овога философійскога факултета биће способни за сву колико просветну струку, то учећи по неколико предмета и изо друга два факултета могу употреблѣны быти при оскудици нашой иначе у администраціи. Уобште изученѣ ма кога факултета осимъ што ће према нашимъ потребама дати довольно спремлѣне кандидате за државну службу образоваће такође младиће и у основима науке толико, да се положенимъ приватнимъ трудомъ, могу усавршавати до найвећегъ степена учености или сваковрсно ученѣ на европскимъ найвишимъ заведењима са лакоћомъ продужити, наравно, свакъ у своіой струци.

Овде имамъ да нарочито поменемъ техничкій факултетъ коіи овимъ преустроенѣмъ постае одъ великогъ значеня за животъ што се у нѣму младићи у едной струци потпуно

могу спремити, а досада су у томе оделеню были само спремни за далѣ ученѣ неке струке безъ да су се у животу могли съ ползомъ окренути".

Пројекат реорганизације Лицеума био је прочитан на седници Државног савета и била је одређена комисија која је морала расмотрити пројекат и поднети о њему своје мишљење Савету. У комисију су ушли: *В. Христић, Ј. Гавриловић, С. Петровић* и главни секретар Савета *Д. Матић*. Тадашњи ректор Лицеума професор *Коста Бранковић* такође је ставио своје примедбе и допуне. Најзад, после дужег расматрања, 21 септембра 1863 године Државни савет усваја Закон о устројству Велике школе, који је ступио на снагу 24 септембра 1863 године.

Према овом Закону: „Велика школа је научно заведење за вишу и стручну изображаемост. Велика школа има три факултета или одељења: филозофијски, технички и правни.

Науке на филозофијском факултету свршаваће се за три године; напротив течај наука у правном, а исто тако и у техничком факултету трајаће по четири године.

Науке које се у Великој школи предају, јесу:

У филозофијском факултету: филозофија (све части), филологија, општа историја с особитим обзиром на Славене, историја Срба, општа историја литературе с нарочитим погледом на литературу Славена и Срба, објасњавање латинских класика, литература и објасњавање француских класика, народна економија, финансија и политичка рачуница (с државним књиговодством).

Осим набројаних предмета слушаоци филозофијског факултета дужни су учити још ове науке из друга два факултета: елементарну математику, физику, зоологију, ботанику, минералогију с геогнозијом, административно право и јавно право Србије.

У техничком факултету предаваће се: елементарна математика, физика, зоологија, ботаника, минералогија с геогнозијом, пољска економија, *хемија*, дескриптивна и практична геометрија, виша математика, механика, наука о грађевини на суву и на води и *технологија хемиска*.

Слушаоци техничког факултета осим изложених предмета дужни су учити још ове науке из друга два факултета: логику, народну економију, финансију, политичку рачуницу (с државним књиговодством), административно право и литературу и објасњавање француских класика.

У правном факултету предаваће се: римско право, (јустинијанове институције), грађански законик, грађански

судски поступак, трговачки законик, криминални законик, криминални судски поступак, судска медицина, административно право, јавно право Србије и међународно право.

Слушаоци правног факултета дужни су, поред наука свог одељења, учити још и ове предмете: логику, психологију, философију права, народну економију, финансију, објасњење латинских класика, литературу и објасњење француских класика, зоологију, ботанику, минералогију с геогнозијом и *хемију*".

По ступању на снагу Закона о устројству Велике школе *Михаил Рашковић* је заједно са другим професорима Лицеума био постављен за професора Велике школе. Указ о њиховом постављењу потписао је кнез српски *Михаил Обреновић* 26 септембра 1863 године.

„Михаилъ М. Обреновићъ III^кій
по милости божіой и вольи народа
Князъ србскій

На предлогъ Нашегъ Министра просвете и црквены дела поставлямо за професоре велике школе:

Косту Бранковића, у єдно и за овогодишнѣгъ ректора истогъ заведеня, Игнята Станимировића, Сергію Николића, Јосифа Панчића, Михаила Рашковића, Стояна Вельковића, Панту Срећковића, Ђорђа Даничића, Стояна Марковића, Косту Алковића и Димитрія Нешића, а Владимира Јовановића за привременогъ професора исте школе.

Препоручуємо Нашему Министру просвете и црквены дела да овай указъ удѣйствує.

26 септембра 1863
у Београду

заступникъ Министра
просвете и црквены дела
Министеръ финансіе
К. Цукићъ

М. М. Обреновићъ"

Пошто је навршио десет година нрофесорске службе *Михаил Рашковић* подноси 1 октобра 1863 године молбу о првој периодској повишици плате од 150 талира годишње, а 1868 године на тражење ректора Велике школе *Стојана Марковића* следује и друга периодска повишица плате.

О школском раду *Михаила Рашковића* знамо веома мало. Проф. *С. Лозанић* у споменици „Доживљаји и радови проф. Д-р *С. М. Лозанића*" издатој 1927 године пише следеће: „*Рашковић* је држао иста предавања на В. Школи, која је држао и у Лицеју. То се види на поабаном рукопису (по Штехарду), по коме је предавао. Правницима и техничарима предавао је неорганску хемију целе године, а овима

Милошъ М. Обреновићъ III

по милости божіой и вольи народа

Кнежъ српскій.

На предлогъ Вашегъ министра просвете и црквени дела оставляемо за професоре велике школе:

Косту Ђорђевића, у исто и за овогодишњегъ ректора истогъ заведенія, Игњата Станимировића, Сергіа Никшића, Досифа Панчића, Михаила Рашковића, Стојана Стојковића, Петра Срећковића, Ђорђа Ранчића, Стојана Марковића, Косту Анђелковића, и Димитрија Нешића, а Владимира Јовановића за привременогъ професора исте школе.

Препоручујемо Вашему министру просвете и црквени дела да свој указъ удвојствуе.

26. Септембра 1863 у Београду.

Заступникъ Министра просвете и црквени дела Министръ Финансије,

Обреновић

Сл. 4 — Указ о постављању Михаила Рашковића и других професора Лицеума за професоре Велике школе

последњим предавао је и хемиску технологију један семестар, где је металургији, као топионичар, нарочиту пажњу указивао. Сем тога, техничари су помоћу дувањке и нека вежбања по који пут у лабораторији изводили. Кад сам ја код *Рашковића* хемију слушао, нас правника било је преко шесет а техничара само два. Предавања је држао *Рашковић* у лабораторији седећи за једним дугачким столом, на коме је и огледе седећи изводио, а слушаоци су пред њим у гомили стајали, јер седишта није било. Предавао је сваког радног дана од 9 до 10 ч., сем понедеоника, када је један ученик понављао оно, што је минуле недеље предавано. У мом разреду ја сам то целе године радио. Предавања су похађана врло неуредно. Једном нас је било на часу само тројица, од шесет редовних слушалаца. Испити су полагани на В. Школи о Петровом Дану по питањима, која су била дата раније; и тако су ученици учили само одговоре на та питања које су њихови вредни другови написали. И ја сам такве одговоре саставио на хемиска питања који су служили као уџбеник до мог доласка на В. Школу. То ми је казао сам *Рашковић;* а један ученик питао ме као професора, да ли по тим мојим одговорима може и код мене испит полагати. *Рашковић* се чврсто еквивалената држао, јер су позитивне аналитичке вредности, а атомске тежине сматрао је као прост замишљај. Тако је гледао на атомске тежине, и ако су атомске топлоте већ биле показале значај тих вредности". То је све што је проф. *С. Лозаниħ* написао о првом професору хемије и технологије на Лицеуму и на Великој школи, и о свом првом учитељу хемије, кога је он после његове смрти наследио.

Интересантно је поменути један извештај нашег познатог научника д-р *Јанка Шафарика*, који је маја 1868 године био одређен да присуствује на испиту код проф. *Михаила Рашковића*, јер је Академски савет *Рашковићу* одобрио, због државних потреба, да одржи испит из хемије изузетно 15 маја. Наводимо тај извештај у оригиналу:

„Господине Министеръ!

По наредби Господина Министра присуствовао самъ при испиту, коиі є Професоръ велике школе Госп. Михаило Рашковићъ држао дана 15 мая тек. год. пре и после подне, са своима слушательима изъ предавате іимъ ове школске године обште и анорганске Хемиє. Одъ 56 уписанихъ ђака, само су њи троица изостала одъ испита, и то двоица збогъ слабости здравля, а єданъ што є отишао у Бечъ, да тамо продужи науке, а 53 положили су испитъ и то три техничара и 50 правника I^ве^ године. Успехъ коіи су ови слушательи своимъ одговорима показали, био є у обште узимаући средњи; найбољу оцену то естъ – 5, заслужила су само два

правника Лаб. Баићъ и Тодоръ Константиновићъ; добру оцену = 4 добили су два техничара и 12 правника, а остали 37, одговорили су за средню оцену = 3.

Испитивани су изъ теоріе и обштимъ законима хемійске науке, а потомъ изъ поособне и практичне Хеміе, анорганске, тако да е готово сваки одговарао на три питаня, едно теорійско а два поособна и практична.

О методу предаваня и питаня, и о начину поступаня са слушаоцима у обште Господина Професора М. Рашковића, држимъ за свою дужностъ изрећи моју похвалу предъ Господиномъ Министромъ.

Дана 16ог Мая 1868 год.
у Београду

Дръ Янко Шафарикъ"

Ректор Велике школе проф. *Коста Бранковић* у својој беседи коју је одржао 1864 године помиње међу осталим професорима и име *Михаила Рашковића* када говори „сад ћу с топлим чувством благодарности да споменем имена они добротвора, који су разним, већим или мањим приносцима: у књигама, сувом биљу, испуњеним или у шпиритусу животињама, минералима или у другим производима природе и вештине показали учешће у напретку Лицеја. Ова свако поштовање заслужујућа имена јесу: ..... и *Михаил Рашковић*".

Године 1859, после смрти професора физике *Вука Маринковића*, Савет Лицеума одлучује да „катедру физике сходно § 23, 3 Устроєня Лицеума заступе професори Лицеума г. г. *Панчићъ* и *Рашковићъ* и то тако, да *Панчићъ* предає Метеорологію и физикалну Географію, а *Рашковићъ* физику". У току 1859—1862 године *Михаил Рашковић* је осим својих предмета држао и предавања из физике, пошто нису били постављени професори на упражњене лицејске катедре.

По свом доласку на београдски Лицеум *Михаил Рашковић* је морао да оснује и прву хемиску лабораторију. У споменици „Доживљаји и радови проф. Д-р *С. М. Лозанића*" налазимо следеће: „Лицеј је био смештен у оној старинској кући близу Саборне цркве, у којој су се глувонема деца васпитавала, а која је раније била двор кнеза *Милоша*. Ту је *Рашковић* у једној соби засновао своју Хемиску Радионицу, како ју је он звао. Кад је 1863 године Лицеј био претворен у Велику Школу, а ова је у нову зграду нашег великог добротвора *Мише Анастасијевића* била пренесена, добила је Хемиска Лабораторија, како је на Великој Школи звана, цело залеђе те зграде, а то је приземље данашњег Хемиског Института, како се та лабораторија на Универзитету зове. Хемиска Лабораторија тиме је знатно повећана и боље уређена од лицејске Хемиске Радионице; а све је то о трошку

Господине Министре!

По наредби Господина Министра присуствовао сам при испиту, који е професор велике школе Јоца Михаило Рашковић држао дана 15 Маја тек. год. пре и после подне, на испита слушалаца из предавања ито ове школске године Опште и неорганске Хемије. — Од 56 уписаних ђака, само су они бројем испитала од испита, и то двојица због слабости здравља, а један зато е отишао у Београд, да тамо продужи студије, а 53 попунили су испитах, и то три техничара и 50 правника. Резултат: — Ученици који су сви слушаоци својих одговарајућих факултета, сво е у области учитељске средње; имадоше одлично е осам - 5, задовољна су само два правника, Лоб. Танић и Ђорђе Константиновић, добру оцену - 4 добили су два техничара и 12 правника, — а остали 37, оцењени су са средњу оцену - 3.

Испитивани су из Теорије и области разлога хемијске науке, и затим из основа и практичне Хемије, неорганске, тако да е испит свакако одговарао на три питања како теоретско а два особито и практично.

О методу предавања и питања, и о начину поступања са слушаоцима у области Господина Професора М. Рашковића, имаћа са своје службене изјаве моћи поднети моју покорну молбу Господину Министру.

Дато 16-ог Маја 1888 год.
у Београду.

Др. Јанко Шафарик
Технолошки - Хемијски институт.

Сл. 5 — Извештај д-р Јанка Шафарика о одржаном испиту из хемије коме је присуствовао по наредби министра просвете

добротвора урађено. Тако, лабораторија за рад имала је двоспратну висину, и имала је велику капелу за одвођење гасова. То залеђе те зграде било је за стаје и оставу намењено, али је и за хемиску лабораторију добро послужило".

„У доба кад је *Рашковић* учио топионичарство, докимастика и дувањка беху главна хемиска оруђа, којима су сва рударска питања решавана; зато је и своју лабораторију поглавито тим оруђем био снабдео; а све остало, што је било у њој, само је за огледе на предавању служило. Чак истинитост или лажност сумњивог новца није хемиским путем утврђивао, већ је то из њихове специфичне тежине изводио. Али је та *Рашковићева* лабораторија велике услуге указивала тадашњем истраживању руда, које је у великом јеку било. Ту услугу чинио је *Рашковић* свакоме радо и бесплатно а то је рађено и после њега".

У актима Попечителства просвештења налази се претставка Главног инспектора школа *Платона Симоновића* од 5 септембра 1855 године којом он извештава Попечителство да ће „нужно быти да г. Професоръ Рашковићъ иде у Бечъ ради набавке хемичны апарата, за кое пакъ нужданъ му е одпустъ на 20 дана, но у кои се има урачунати и одморъ о берби, кои ће скоримъ наступити, како да што манѣ часова одъ свои предаваня пропусти". О том путовању и набавкама нисмо могли да нађемо никаквих података. Али вероватно да је *Рашковић* путовао у Беч и да је набавио за своју лабораторију потребне „хемичне апарате", јер већ у априлу 1856 године ректор Лицеума извештава Попечителство просвештења да „професору хеміе нуждна е у лицейскомъ зданію една соба, да може сместити куплѣне за хемическій лабораторіумъ апарате. Тимъ поводомъ показало се нужда, да се изпразни соба у коіой се књиге Славногъ Друштва Словесности налазе. Истомъ професору нуждна е и една часть подрума, да смести матеріалъ за свой лабораторіумъ. Лицейскій Совѣтъ у слѣдству тога моли хвалѣно Попечителство, да изволи опредѣлити собу, куда ће се у речи стоеће књиге Друштва Словесности изъ Лицейскогъ Заведенія изнеѣи и сместити, а уедно учинити наредбу, да се у Лицейскомъ зданію едно одѣленіе подрума Лицейскомъ Совѣту на расположеніе уступи". У одговору Попечителства просвештења стоји „да је оно наредило да се соба где е Друштво Српске Словесности држало засѣданя одма испразни и професору за смештай набављени хемичны апарата уступи, а тако исто уступи му се и подрумъ да у нѣму смести матеріалъ за свой лабораторіум".

Хемиска лабораторија Лицеума је већ од 1853 године имала и свог лаборанта, јер 1855 године професори Лицеума *Михаил Рашковић* и *Јосиф Панчић* извештавају лицеумски Савет да „послужитель Лицейски и лаборантъ Димитріе Тодоровићъ оће да остави Лицей ако му се плата на 120

талира не повыси, збогъ тога, што онъ, као лаборантъ и правећи екскурсіе съ Професорима альине и обућу цепа, што му више пута у Лабораторіуму альине изгоре и покваре". Поменути професори „подпомажући нѣгову молбу држе да е просителѣва молба праведна, придодаюћи при томъ да е овай човекъ, кои већъ две године у Лабораторіуму ради, врло се извештіо и да е за ньи необходимо нужданъ, да би нови лаборантъ за професоре одъ велике сметнѣ и одъ штете быти могао; да збогъ нуждногъ кваренья альина у Лабораторіуму ниеданъ момакъ неби са 7 талира месечно обстати могао".

Између аката Попечителства просвештења за 1856 годину налази се и једна претставка професора *Константина Бранковића*, који је онда вршио дужност ректора Лицеума, од 29 марта 1856 године о куповини „хемичны апарата одъ хемикера Клеменса". У претставци стоји: „Заключеніемъ лицейскогъ Совѣта одъ 11 октобера No 38 пр. год. куплѣни су одъ хемикера Клеменса за хемичный лицейскій кабинетъ неки апарати евтиніомъ ценомъ, него што се новы продаю; а апарати су, по известію Професора Хеміе Рашковића сасвимъ добры. Сума куплѣны апарата износи четрдесетъ и осамъ форинтій и две крайцере у банкама; а ову е суму изплатіо професоръ Рашковићъ зато, што се новцы, кои су за набавку научны за кабинете средства определѣны, онда подићи нису могли. Лицейскій Совѣтъ подносећій о овоме известіе ово свое хвалѣномъ Попечителству, моли, да именованомъ Професору Рашковићу изъ определѣне за набавку хемичны апарата сума одъ 3699 фор. и 3 кр., назначену суму 48 фор. и 2 кр. издати изволи, на основу конте, коя се овде прилаже".

Уз ову претставку професора *Константина Бранковића* налази се и оригинална признаница *Јозефа Клеменса*[1]) на немачком језику од 25 октобра 1856 године, издата професору хемије *Михаилу Рашковићу* за следеће „хемичне апарате": 8 реторти, 37 балона, 2 луле, 26 пехара, 1 Вулфову боцу, 72 боце за реагенсе, 15 левкова, 10 цилиндара, 2 шпиритус лампе, 1 Либигов апсорпциони апарат, 1 хлоркалцијумова цев, 63 боце за прашкове, 28 миш-цилиндара, 21 порцелански аван, 1 велики гвоздени аван са тучком и 3 рударске дуваљке, који су купљени за лабораторију кнежевско-српског Лицеума у износу од 48 форинти и 2 крајцаре.

Михаил Рашковић није припадао срећној генерацији универзитетских професора, који су у тишини својих кабинета и добро опремљених лабораторија могли на миру да се посвете решавању научних проблема који су њих интересовали. На своја млада леђа *Михаил Рашковић* је примио тежак задатак стварања потпуно новог предмета на Лицеуму, оснивања прве лабораторије и стварања нових традиција у

[1]) *Joseph B. Klemens*, Akademischer Maler und Chemicker.

једној доста заосталој средини, у којој је с тешком муком наилазио на разумевање и материјалну помоћ, без које није било могуће стварање једне лабораторије. Осим тога, земља која је тек пошла путем напретка тражила је стално његово стручно мишљење, помоћ и активну сарадњу при решавању различитих проблема. *Михаил Рашковић* није могао да се посвети само настави и науци; из преосталих оскудних података види се да је он скоро сваки свој годишњи одмор проводио на терену ради упознавања и испитивања рудног богатства своје земље. Тако, већ следеће године по свом постављењу за професора хемије и технологије на Лицеуму *Михаил Рашковић* за време школског одмора предузима путовање по „Кнежевству и Војводству Србије" у циљу испитивања рудних налазишта своје земље. На његову молбу Главни инспектор школа *Платон Симоновић* упућује Попечителству просвештења следећу претставку:

„Высокославномъ Попечителству Просвѣштенія

Поднешену ми одъ Ректора Лицея молбу Професора Рашковића, да му се допусти путовати одсадъ до 14 августа т. г. по Княжеству и Войводству Србіи, доставлямъ до знаня Попечителству, молећи, да му, почемъ е, свршивши испыте, до поменутогъ времена одъ званичне дужности слободанъ, за исто одпустъ дати изволи, чимъ пре што реченый професоръ намѣрава у путу своемъ геогностическо-рударска одношеня овы земаля испытивати.

No 205
21 юнія 1854 год.
у Београду

Гл. Инспекторъ школа
П. Симоновићъ"

На молбу Главног инспектора стиже повољан одговор да *Михаил Рашковић* може да иде на пут и да на том путу може да се задржи до краја школског одмора.

Идуће, 1955 године Главни инспектор за школе јавља Попечителству просвештења, да професор *Рашковић* жели пре завршетка јуна месеца „одъ дужности одсуствовати на ту цѣль, да може по Србіи путовати и разне у естествену науку спадаюће редкости испитивати и по могућству сабрати", и предлаже да му Попечителство просвештења одобри ово отсуство због „обштеполезны цѣли".

Михаил Рашковић није се само бавио педагошким радом на Лицеуму и испитивањем рудног богатства своје земље, већ је и активно сарађивао на решавању других проблема, при чему је био често тражен од стране других министарстава. Тако, године 1856 Попечителство внутрењи дела подноси Државном савету претставку о потреби испитивања

„отечествены минералны вода“, а фебруара 1857 године Попечителство просвештења добија решење кнеза српског *А. Карађорђевића*, да се за анализирање минералних вода у Србији одреде професор Лицеума *Михаил Рашковић* и правителствени апотекар *Павле Иљић*. Наводимо ово решење у оригиналу:

„Попечителству просвештенія

У слѣдству представленія Попечителства внутреньи Дѣла ков є оно по предмету анализираня наши отечествены минералны вода Совѣту учинило, — я самъ сагласно са заключеніемъ овога одъ 14 юнія пр. год. № 821 и 26 януара т. г. № 1948 одъ пр. год. рѣшіо: да Професоръ хеміє у Лицею Михаилъ Рашковићъ и Правитељственый Апотекаръ Павле Илићъ наше отечествене минералне воде испитаю коима да се за времена ньиногъ путованя по дѣлу анализираня вопросны минералны вода по 1 # ц свакоме у име діюрне, двоя безплатна кола, єдна на подвозъ ньіовъ а друга на ношенѣ инструмената, и єданъ безплатный момакъ поради ньине послуге да; да се ово путованѣ чини месеца Юнія и Августа као у време школски одмора, у ков само могуће є Професору Рашковићу одъ званичне дужности одсуствовати, будући є препятство ков Апотекаръ Илићъ о своме у ово време путованю наводи слабіє одъ обстоятельства, на ков се према Професору Рашковићу у томъ обзиру пазити мора, и найпосле да се одъ Илића и Рашковића као за анализиранѣ овы вода необходимо потребни назначени инструменти и то благовремено набаве.

Што се пакъ тиче награде кою именованый Рашковићъ и Илићъ захтѣваю, после свршене анализе сваке поєдине воде, то да се предостави разсуђеню правительства и овога рѣшенію онда, кадъ они ове анализе правительству поднесу.

Рѣшеніє ово саопштавамъ настоєћимъ Попечителству Просвештенія подъ кога вѣдомствомъ честопоменутый Професоръ Рашковићъ стои на надлежно употребленѣ нѣгово.

в. No 178
4 фебруара 1857 год.
у Београду

А. Карађорђевићъ“

По пријему горе наведеног решења Попечителство просвештења одмах извештава ректора Лицеума *Вука Маринковића* да су професор Лицеума *Михаил Рашковић* и правителствени апотекар *Павле Иљић* одређени за анализирање минералних вода у Србији, с тим да се поменути професор о томе извести.

Испитивање минералних вода у Србији није било извршено 1857 године, јер је *Михаил Рашковић* био хитно тражен и одмах стављен на расположење министру финансија због важних државних потреба; ради „устроења мајданпекског рудника". Због тога, већ маја месеца 1958 године, попечитељ внутреньи дела *И. Гарашанин* упућује Попечителству просвештења акт у вези са горе наведеним решењем. У акту стоји да „како се пакъ време скоро приближує, у ков се овай посао анализираня вода предузети има, то Попечителство внутреньи Дѣла узимаюћи честь пріобштити предложено высочайшее решеніе Похвалѣномъ Попечителству, молити га долази, да оно изволи о истомъ надлежно у свѣденіе и Професора Рашковића поставити, и у исто време одъ своє стране препоручити му, да се онъ у споразумленію заедно са Правителственымъ Апотекаромъ Г. Павломъ Илићемъ, комъ є за то већъ сходный налогъ одавде подъ данашньимъ одпуштенъ, договори, и за овай путъ и предузеће спреми; да даду потребне имъ инструменте, а иначе нуждне за тай задатакъ предмете, набавити, и рачунъ коштованя исты да овамо ради исплате, поднесу. А кадъ ова речена Комисія све іой потребно спремила буде, то некъ достави Попечителству внутреньи Дѣла, ради полученя издати се іой имаюћегъ наставленя; у исто време да яви и о томъ: є су ли каквогъ потребногъ имъ послужителя, и подъ коимъ то начиномъ, нашли. Па тако у свему готови и спремни за благовремено да буду, како ће одма идућегъ месеца юлія на путованѣ кренути се моћи".

Попечителство просвештења одмах извештава *Михаила Рашковића* о предстојећем путовању, али добија од њега изјашњење у коме он јавља да не може због извесних разлога овог лета да врши испитивање минералних вода, већ предлаже да се ово одложи до идућег лета. Ово изјашњење је једини оригинални документ писан руком *Михаила Рашковића*, па према томе наводимо га у оригиналу.

„Высокославно Попечителство Просвештенія

Колико ми позивъ Высокославногъ Попечителства Внутреньи Дѣла одъ 25 пр. м. С. No 227 одъ пр. год. чрезъ Предхвалѣно Попечителство саобштеный у смотреню анализираня отечествены минералны вода причинява велику радостъ, почемъ се ньиме удостоявамъ высокогъ повереня Правителства и колико бы моя желя была ползовати се томъ приликомъ ради познаня отечества нашегъ у одношеню естествословномъ, толико ми є већма тешко у понизности изявити хвалѣномъ Попечителству, да ми ніє могуће засадъ предузети овай задатакъ.

Ради успѣшногъ резултата овогъ предузећа необходимо су нуждне неке предуготовителне раднѣ, а

имено испитъ чистоће реагенса, и уопште ислѣдованѣ оштрине инструмената и ньіови међусобни одношеня.

Овай є посао требало предузети прошле године по истекшемъ Высочайшемъ рѣшенію од 11 февруара 857 в. No 178 чимъ су инструменти и реагенси надлежни одчасти чрезъ правителственогъ Апотекара набавлѣны, и то се могло учинити у Априлу, Маю и Юнію пр. год.; али є долеподписаный међутимъ рѣшеніемъ Высокославногъ Попечителства Финансіє одъ 5 мая пр. год. Р. No 727 одређенъ у Майданпекъ на друго опредѣленѣ, и тако се горенапоменутый посао безъ мене овде извршити ніє могао; а тай є посао тако важанъ и деликатанъ, да се за истый потребує дуже времена, него што намъ Попечителство оставля; зато би моє покорно мнѣніє было, да се предузеће, анализиранѣ минералны отечествены вода до идућегъ лета одложи тимъ пре што іоштъ нису набавлѣни ни сви инструменти, коіи се такође кадъ се набаве поменутимъ начиномъ за вопросну цѣль удесити имаю.

Осимъ тога немогавши лане ползовати се феріяма я самъ неке моє важне фамиліярне послове одложіо за ову годину, и то є такође єдна одъ причина збогъ коє неби у станю быо идућегъ Юлія и Августа реченый посао предузети.

Ово у понизности доставляюћи Хвалѣномъ Попечителству молимъ да бы изволило то своимъ путемъ саопштити Высокославномъ Попечителству Внутреньи Дѣла.

у Београду
11 юнія 1858

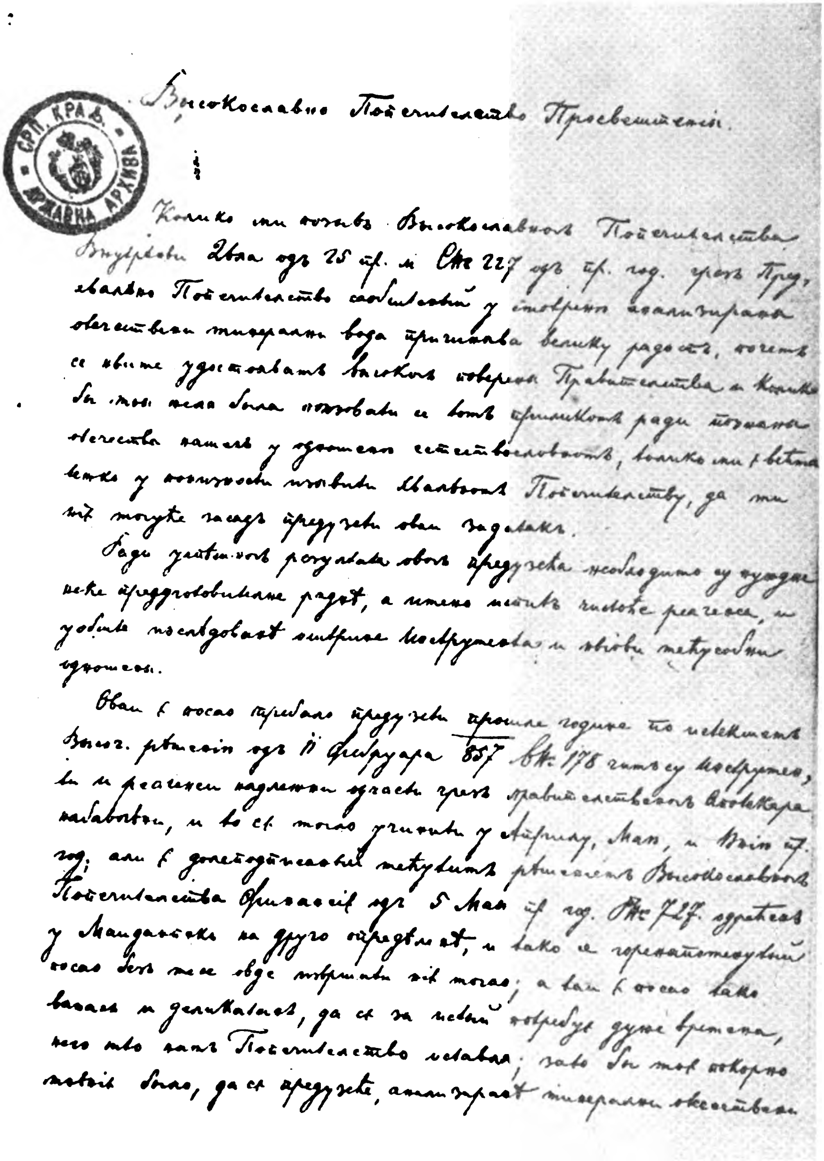
Покорни
Михаилъ Рашковићъ
Професоръ Лицея"

Нисмо могли да нађемо никаквих података да ли је *Михаил Рашковић* ишао касније на испитивање минералних вода Србије.

Када су 1857 године *Михаил Рашковић* и *Павле Илић* били одређени да изврше испитивање минералних вода, добило је Попечителство просвештења од Попечителства финансија 18 априла акт у коме стоји:

„На основу усменогъ споразумлѣнія долеподписаногъ Попечителя са г. Попечителѣмъ Просвештенія, у слѣдству єдне службене потребе, Попечителство финансіє умольава Попечителство просвештенія, да би изволило учинити наредбу, да се Професоръ Лицеума, г. Рашковићъ, колико є могуће скоріє постави на расположеніє овогъ Попечителства".

Колико је ствар била хитна види се по томе да Попечителство просвештења већ 19 априла извештава ректора Лицеума *Вука Маринковића* да се професор Лицеума *Михаил*

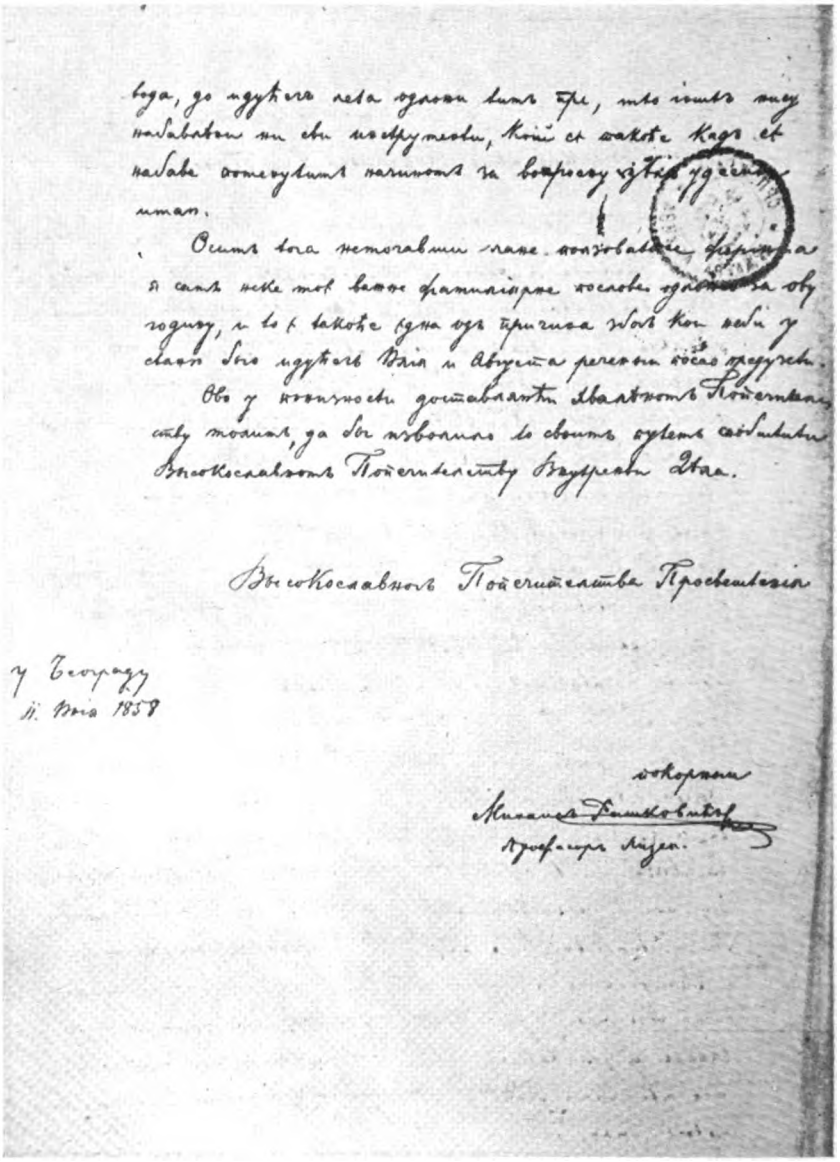


Високославно Попечителство Просвещенія.

Колико ми позивъ Високославног Попечителства Внутрени Дѣла од 25 пр. и № 227 од пр. год. чрезъ Просвѣтно Попечителство саобштени у погледу анализирања отечествени минерални вода причињава велику радость, почемъ се овим удостојавамъ високог повѣренія Правителства, и колико би мој жела била одазвати се томъ пријатномъ ради познанія отечества нашегъ у здравном естествословномъ, толико ми је врло тешко у невозможности објавити Славном Попечителству, да ми није могуће засадъ предузети овај задатакъ.

Ради успѣшног резултата овог предузећа неопходимо су нужде неке предуготовителне радњe, а именно некихъ чистоће реагенса, и добити неопходимих физичне инструмената, и њихови међусобни односи.

Овај је посао требало предузети прошле године по налогу Висог. рѣшенія од 11 Фебруара 857 № 178 чимъ су инструменти би и реагенси надлежно издати чрезъ правителственог апотекара набавити, и то се могло учинити у Априлу, Мају, и Јуну пр. год.; али је доцније дошавшим међутим рѣшенијемъ Високославног Попечителства Просвѣщенія од 5 Маја пр. год. № 727 одређен сам у Мајданпеку на други предмет, и тако је горенапоменути посао без мене овде одржати сам могао; а сад је посао тако важан и деликатан, да се за њега потребује дуже времена, него што сам Попечителство усваја; зато би мој покорно молит било, да се предузете анализирање минерални отечествени



Сл. 6 — Акт Попечителству просвештења писан руком Михаила Рашковића поводом испитивања минералних вода

Рашковић што пре стави на расположење Попечителству финансија и препоручује му „да одма настойте да се изъ наука ков г. Рашковићъ предав испитъ што є пре могуће положи, и по томъ да истогъ г. Рашковића Попечителству финансія упутите, а ово Попечителство о томе известите“.

Ректор Лицеума већ 25 априла извештава Попечителство просвештења да ће професор *Михаил Рашковић* одржати 22 априла испит из хемије и технологије, после чега се ставља на расположење Попечителства финансија.

Из других аката видимо да се *Михаил Рашковић* у току школског одмора 1857 године налазио у Мајданпеку, али нисмо могли добити никаквих података зашто је он био тако хитно стављен на расположење Попечителству финансија и чиме се он бавио у Мајданпеку. Само се из писма ректора Лицеума од 11 септембра исте године види да је посао у Мајданпеку трајао више од предвиђеног времена, јер ректор Лицеума упућује Попечителству просвештења писмо којим тражи, да се *Михаил Рашковић* што пре врати у Београд, да би могао на време почети своја предавања.

„Высокославномъ Попечителству просвештенія

Будући да се време предаваня у Лицеуму приближило, професоръ пакъ хемів Михаилъ Рашковићъ іошъ се у Майданпеку по правительственомъ налогу бива, то покорно молимъ да Высокославно Попечителство изволи учинити наредбу да се речени Професоръ на своє место што пре врати.

у Београду
11 септембра 1857 год.

Вукъ Маринковићъ
К. С. Лицеума Ректоръ“

Следеће, 1858 године Попечителство финансија одређује једну комисију, која треба да проучи питање „рударског заведења мајданпекског“ и да поднесе о томе своје мишљење Попечителству финансија. У састав те комисије требало је да уђу професори Лицеума *Михаил Рашковић* и *Владимир Јакшић*. Попечителство финансија упућује Попечителству просвештења следећу претставку:

„Попечителству Просвештенія

Да би Попечителство финансія Высокославномъ Совѣту о рударскомъ заведеніи майданпекскомъ мнѣнія своя поднети могло, нашло є за нужно саставити комисію єдну, коя ће предметъ овай свестрано претрести и мнѣнія своя Попечителству овомъ поднети.

На конацъ овай одредило є Попечителство ово одъ свое стране за председателя комисіє Начелника Оддѣленія Промышлѣности г. Јована Гавриловића, а за

членове: Начелника Оддѣл. Рударскогъ г. Хермана Брайтхаупта и про Секретара Оддѣл. Рударскогъ г. Ђорђа Бранковића а за дѣловодителя Панту Јовановића Секретара.

О предизложеномъ извештаваюћи хвалѣно Попеч., Попечит. Финансія честь молити га, да би оно имало доброту професорима овдашњегъ Лицея г. г. Мияйлу Рашковићу и Владимиру Якшићу заказати, да се они у идућій вторникъ т. г. 13 ов. м. у 8 сати пре подне Попечителству овомъ яве, како би іймъ се казати могло, где ће се заседанія држати и са гореодређенимъ лицама као чланови комисіе дѣйствовати.

Р. No 479
10 маія 1858

Начелникъ
Оддѣл. Рударскогъ
Х. Брайтхауптъ

Попечитель Финансія
Подполк. Кавалѣръ
Ј. Вељковићъ"

По пријему ове претставке Попечителство просвештења шаље ректору Лицеја *Вуку Маринковићу* акт у коме препоручује, да се г. *Михаилу Рашковићу* и г. *Владимиру Јакшићу*, професорима Лицеја, закаже да се они одмах јаве Попечителству финансија, које ће их известити где и када ће комисија држати своје седнице.

Из ове преписке се види да је професор *Михаил Рашковић* био питан за мишљење и учествовао јер у тако важном питању као што је — устројење Мајданпекског рудника.

Из деловодног протокола Попечителства просвештења видимо, да је 1860 године професор *Михаил Рашковић* одређен у комисију, којој је стављено у задатак да у Београду изврши контролу извесних реагенса, уместо да их шаљу на испитивање у Минхен. Поводом тога Попечитељ внутрењи дела шаље Попечитељству просвете следећи акт:

„Попечителству Просвете

Апотекаръ овдашньи г. Андрія Делини кога є Апотека по наредби Попечителства овогъ єдномъ Комисіомъ визитирана, изразіо є предъ томъ Комисіомъ да онъ у реагенціє коима су нѣгови лекови испитани, повереня нема, и збогъ тога захтевао є, да се те реагенціє у Минхенъ на испитъ качества пошлю.

На ово решило є Попечителство внут. дела, да се єдна Комисія састави одъ Начелника Санитета г. Др. Стевана Милосавлѣвића, Професора хеміє у Лицею г. Михаила Рашковића и Професора хеміє школе артилѣрійске г. Никифора Јовановића — са задаткомъ, да анализиранѣ поменути реагенція учини у лабораторіуму

Лицейскомъ и по окончанію дѣла своє известіе Попечителству внутреньи дела поднесе.

Зато Попечителство ово моли Попечителство Просвете, да изволи порадити, да Професоръ г. Михаилъ Рашковићъ у садъ идући петакъ т. є. 13 ов. м. у 3 сати по подне у лабораторіумъ лицейски дође, где ћеду и остали членови доћи и ка делу приступити.

С. No 184
10 маія 1860 год.
у Београду

За привр. Попечителя
внутреньи дела
Маіоръ
Полковникъ

Поповићъ"

Попечителство просвете извештава ректора Лицеума, *Косту Бранковића*, да је професор *Михаил Рашковић* одређен у комисију за испитивање реактива и препоручује му, да се *Рашковић* о томе извести.

Маја 1865 године министарство финансија јавља министарству просвете, да је *Михаил Рашковић* одређен у комисију, која ће прегледати састављени пројекат рударског законика, и моли Министарство да омогући професору *Рашковићу* да се одазове позиву председника ове комисије.

Министар финансија *Коста Цекић* спроводи 28 новембра 1865 године тај пројекат Државном савету, при чему даје следеће образложење:

„Одъ дужегъ времена потреба се показала, да се рударскій законикъ у Отечеству нашемъ изда, коимъ ће се истраживанѣ и обдѣлованѣ руда и копова у редъ довести, а и већъ є више проекта за рударскій законикъ израђивано и Државномъ Совѣту на расмотренѣ поднешено.

Алъ како су сви ови проекти или на страни правлѣни, као одъ Барона Хердера у Саксонской и одъ Ловиха у Банату, или су овде но ипакъ одъ страны овамо доведены бывши рударскіи началника, Господе Сойке, Фукса и Брайтхаупта на страномъ єзику составляни и на странимъ искуствама основани безъ обзира на наше околности, а притомъ су недопуни, застарели а неки и недовршени, то су се морали они на страну оставити, и садъ самъ изнова проектъ рударскогъ законика по найновіимъ европскимъ законима помоћу едне стручне комисіе, ползуући се досадашньимъ искуствомъ, о овой радньи у Србіи, израдіо съ нарочитимъ обзиромъ на станѣ и потребе наше землѣ и на сагласность отъ проекта съ нашимъ грађанскимъ, криминалнимъ и трговачкимъ законима".

Из ових оскудних података јасно се намеће закључак да је *Михаил Рашковић* у оно доба у Србији претстављао једино стручно лице, коме се обраћало при решавању таквих

важних питања, као што је устројење мајданпекског рудника, састављање пројекта првог нашег рударског законика, за чије се мишљење питало и водило о њему рачуна.

Године 1868 *Михаил Рашковић* се поново ставља на расположење министру финансија, јер је био одређен за комесара, који ће присуствовати изради бакарног новца у Бечкој царској ковници. Поводом тога министар финансија упућује министру просвете и црквени дела следећи акт:

„Господине,

Г. Михаил Рашковић, професор Хемије у Вел. Школи, потребан ми је, да га са концем маја ове године и то пре истека истог месеца употребим за комисара, који ће у Бечкој царској ковници при изради бакарних новаца за Отечество наше, имати присуствовати до конца месеца јулија.

За то имам чест, Господине, сходно нашем споразумењу, молити вас за наредбу, по којој би исти професор свршивши испите своје пре конца месеца маја тада се мени на расположење ставити, како би га одмах пре истека истог месеца могао употребити на предречену циљ.

Примите, Господине, уверење мога поштовања.

Е. No 1074 Министар финансија
9 априла 1868 год.
К. Цекић“

У вези са указаном потребом Академиски савет Велике школе решава на својој седници од 19 т. м. да се ове године изузетно испит из хемије одржи 15 маја и да се д-р *Јанко Шафарик* одреди да присуствује том испиту. По завршеном испиту д-р *Шафарик* извештава министра просвете и црквени дела о резултатима испита и даје најповољније мишљење о методу предавања професора *Рашковића*, као и о начину поступања са ђацима (види стр. 15).

Међу старим актима Министарства просвете нашли смо, да је 1870 године професор *Михаил Рашковић* на захтев министра војног, одређен у комисију, која треба да дâ своје мишљење о томе, „да ли и колико пута више гори петролеум од луфт гаса“. Министар војни шаље министру просвете и црквени дела акт следеће садржине:

„Господине,

Нужно ми је да знам да ли и колико пута више гори петролеум од луфт-гаса, па с тога сам одредио комисију из г. г. Нићифора Јовановића, мајора, Стевана Пантелијћа, артилеријског капетана и Мијајла Рашковића, професора Велике школе, да они ово изнађу и извештај ми поднесу.

С тога, достављајући вам ово, част ми је молити вас да изволити наложити г. Рашковићу да са осталим члановима ове комисије на дан 26 ов. м. изјутру у 9 сати овај хемијски извештај у Великој школи предузму, и извештај ми овај пошљу.

Примите Господине Министре уверење мога особеног поштовања.

Е. No 3023
23 новембра 1870 год.
у Београду

Министар војни
Полковник
Б. Марковић"

Истог дана министар просвете и црквени дела извештава ректора Велике школе о одређеној комисији и препоручује да се 26 новембра т. г. изврше потребна испитивања у лабораторији Велике школе.

Године 1371 председник Министарског савета, министар унутрашњих дела, јавља министру просвете и црквени дела, да је именовао професора *Рашковића* за члана комисије, која ће испитивати сведочанства лица која су се пријавила за конкурс апотекара. У акту стоји:

„Господине,

Министарству унутрашњих дела потребно је једно лице, које је свршило науку апотекарску и има на то прописану диплому, а осим тога се са вишом хемијом занимало. Према томе расписало је конкурс, у следству кога се више њих обратило молбама и поднели своје доказе.

Пре него би се чинио избор, ја сам нашао за добро поменуте молбенице и прилоге предати једној стручној комисији, да их прегледа и изјави своје мишљење, који је од пријављених према доказима најбољи.

У ову комисију одредио сам и г. Михајла Рашковића, професора хемије у Великој школи. С тога чест имам молити вас, Господине Министре, за наредбу, да г. Рашковић следује позиву, када се буде позвао ради наведене цељи. О наредби вашој имајте доброту и мене ускоро известите.

Примите, Господине, уверење мог поштовања.

С. No 540
8 априла 1871 год.
Београд

Председник
Министарског Савета
Министар унутрашњих дела
Рад. Милојковић"

Министар просвете и црквени дела одмах обавештава ректора Велике школе, да је професор *Рашковић* одређен у ту комисију и препоручује му да о томе извести профе-

сора *Рашковића* и да му „закаже да следује позиву када зато позван буде".[1])

У актима министарства просвете за 1871 годину налази се и један оригиналан телеграм *Михаила Рашковића*, у коме он моли министра просвете за дозволу да остане на послу до 6 септембра, због „ограничења мајдана Сењског". Наводимо га у оригиналу:

„Господину Министру Просвете
Београд

За ограничење мајдана Сењског молим за дозволење да могу до 6 септембра од дужности отсуствовати. Одговор плаћен. Рашковић"

По пријему телеграма министар просвете јавља ректору Велике школе, да је професору *Михаилу Рашковићу* одобрено отсутство до 6 септембра према државној потреби. Тако из ових случајно пронађених докумената видимо, да је *Рашковић* узимао активно учешће и у „ограничењу мајдана Сењског".

Професор *Михаил Рашковић* осим своје редовне дужности вршио је још и извесне функције у јавном друштвеном животу. Тако, 1867 године он је изабран за заменика члана дисциплинског суда. У акту министра правде од 8 марта 1867 године послатом министру просвете и црквени дела стоји:

„Господине,

На предлог мој благоволила е Нѣгова Светлост указом од 7 тек. месеца поставити за члана дисциплинарног суда архимандрита Теодосія, а за заменике Михаила Рашковића и Стояна Марковића, професоре Велике школе, и Стояна Бошковића, професора гимназіе београдске.

Являюћи вам ово, имам чест молити вас, Господине, да изволите то саопштити именованой господи, и приложене овде декрете предати им. Примите, Господине, уверенѣ мог поштованя

No 911
8ог Марта 1867 год.
у Београду

Министер правде
Р. Лешянин"

---

[1]) У Гласнику хемиског друштва за 1949 годину (књ. 14, стр. 208) дати су биографски подаци о *Алоизу Хелиху* и налазе се неколико редова које можемо да доведемо у везу са *Рашковићем*, и то: „1871 године распише се конкурс од стране српског Министарства унутрашњих дела за судског хемичара и *Хелих* се одлучи да се јави и тако је он дошао у Србију". Како је *Рашковић* био 1871 године одређен од стране Министарства унутрашњих дела у комисију која је имала да прегледа дипломе лица пријављених на конкурс за судског хемичара, то је он са осталим члановима комисије изабрао на том конкурсу *Хелиха* као „лице које је свршило науку апотекарску и има на то прописану диплому, а осим тога се са вишом хемијом занимало".

У деловодном протоколу Министарства просвете за 1871 годину налазимо само неколико речи да је „*Михаил Рашковић*, професор Велике школе, постављен за члана Академиског суда“.

Михаил Рашковић је узимао активно учешће у раду Друштва српске словесности, касније Српског ученог друштва, чији је он члан био од 1857 године па све до саме своје смрти.

У „Известію о радньи и станю Друштва Српске словесности године 1857“ читаном на главној седници 12 јануара 1858 године стоји:

„Јошъ е Друштво за добро нашло подкрепити себе неколициномъ новихъ чланова, изабравши у главной седници за редовне чланове господу: Михаила Рашковића, Јована Илића, Николу Новаковића, Милана Миличевића, Стояна Вельковића, Ефтимія Аврамовића, Дамяна Маринковића и Михаила Панића“.

Друштво српске словесности, које је постајало од 1841 године, било је 1864 године реорганизовано у Српско учено друштво. Указ о преустројству друштва био је потписан 1 августа 1864 године од стране кнеза српског *Михаила Обреновића* и обнародован је у Српским новинама бр. 90.

Задатак који је себи поставило Српско учено друштво био је: „занимати се наукама и вѣштинама, у колико се оне понайближе тичу српства“.

Према устројењу друштва „за редовне чланове Српскогъ ученогъ друштва могу бити узети само они учени српски грађани, кои су списомъ каквимъ свою способность за друштвене цѣли засведочнли, и о коима друштво пре избора има увереня, да желе за члана примлѣни буду“.

„Ради удесніегъ одправляня послова друштво е подеслѣно на одсѣке: а) за науке моралне, езикословне и литерарне, б) за науке природословне и математичне, с) за науке историйске и државне и д) за вѣштине“.

Из списка чланова Српског ученог друштва видимо, да је 1864 године одсек за науке природословне и математичне имао следеће чланове: „г. г. Валента Јован, др. мед. и хир. варошки лекар у Београду, Јосимовић Емилијан, професор више математике у војеној школи, Ковач Јован, др. мед. и хир. војени лекар, Машин Јован, др. мед. и хир. практич. лекар, Медовић Аћим, др. мед., секретар одјел. санитета у министарству унут. дела, Панић Мијајло, професор физике и математике у војеној школи, Панчић Јосиф, др. мед. професор велике школе и Рашковић Мијајло, професор велике школе“.

Према устројству Српског ученог друштва „пословима друштва управля одборъ, кои сачиняваю предсѣдатель друштва и предсѣдательи поедины одсѣка. Сваке године мора найстарій членъ изъ одбора иступити и новъ се избор учинити“.

Одсѣкъ предлаже изъ своє средине три кандидата министру просвете и црквены дѣла преко одбора, а министаръ изъ ньи назначава єдногъ као предсѣдателя одсѣка за ону годину“.

На четрнајстој седници одбора Српског ученог друштва, која је одржана 19 децембра 1866 године, члан одбора д-р J. Панчић јавља „да су у одсеку за науке природословне и математичне изабрани за кандидате председништва истог одсека г. г. Е. Јосимовић, А. Медовић и М. Рашковић; на којој би закључено да се предложе г. министру просвете и црквених дела, да једног из њих за председника реченог одсека одобри“.

Министар просвете и црквени дела јавља 17 децембра 1866 године Српском ученом друштву да „од предложены ми кандидата за председателя одсека за науке природословне и математичне на основу § 21 Устройства Српског ученог друштва назначивамо за наступајућу годину г. Михаила Рашковића, професора Велике школе“.

Из извештаја Српског ученог друштва види се, да у току 1867 и 1868 године професор *Михаил Рашковић* редовно присуствује седницама одбора друштва и заједно са осталим члановима одбора руководи културним радом друштва.

Осим рада у одбору професор *Рашковић* редовно посећује и седнице одсека за науке природословне и математичне, чији је он био претседник у току 1867 и 1868 године. На седници од 16 јануара 1869 године претседник одсека Михаил Рашковић предлаже, да одсек изабере себи новог претседника. Отсек бира д-р *Медовића,* који је већ заступао у Одбору свој одсек.

Михаил Рашковић н даље редовно долази на седнице свог одсека. Тако, из извештаја одсека, видимо да је 5 новембра 1870 године он одређен као референт, заједно са *Ђ. Радићем,* да прегледа чланак *А. Спасића* „Три студије из агрикултуре“ и да о њему да своје мишљење одсеку.

Последњи пут име *Михаила Рашковића* налазимо у извештају са скупштине Српског ученог друштва од 30 јануара 1873 године. У њему стоји: „Осим тога овде је место да с тугом поменемо имена умрлих чланова, којих је ове године друштво наше лишено, људи знатних и заслужених“. Међу њима „*Михаил Рашковић* толикогодишњи професор хемије на великој школи нашој“.

Господину Министру просвете и црквених дела.

Г. Мијаило Рашковић, професор Велике школе, после кратког болевања, умро је 3. т. м. у 1. час по подне.

Бр. N 321.
4. Октобра 1872 г.
у Београду
Декан,
Сп. Поповић.

Ректор вел. школе
Д. Панчић

О смрти професора *Михаила Рашковића* нашли смо само неколико редака.

У регистру деловодног протокола министарства просвете за 1872 годину стоји само неколико речи: „да је *Михаил Рашковић*, професор Велике школе умро". У актима истог министарства нашли смо један кратак извештај ректора Велике школе следеће садржине:

„Господину Министру просвете и црквв. дела

Г. Мијаило Рашковић, професор велике школе, после кратког боловања, умро је 3 т. м. у 1 час по подне.

Р. No 321
4 октобра 1872 год.
у Београду

Декан — Ректор вел. школе

Ст. Поповић — Др. J. Панчић"

У једном приватном писму ректора велике школе писаном истог дана, које он упућује министру просвете и црквени дела у вези са постављењем *С. Лозанића* на упражњено место, стоји: „Јуче сахранисмо Професора велике школе, М. Рашковића, који по боловању од не пуних десет дана 3 ов. м. умре".

Најзад, у матичним књигама Саборне цркве стоји да „Михаил Рашковић, професор велике школе, умро је 3 октобра 1872 год., у 46 години живота. Сахрањен је 4 октобра 1872 године".

То је све што смо досада могли да прикупимо о *Михаилу Рашковићу*, нашем првом професору хемије и технологије.

Објављујући ове податке о *Михаилу Рашковићу* сматрамо, да смо бар донекле исправили једну неправду учињену човеку, који је са великом стручном спремом дошао пре сто година у нашу средину на новоосновану катедру хемије и технологије, који је створио нов предмет и прву хемиску лабораторију, који је поставио основе хемије и технологије у Србији, који је много радио на испитивању рудног богатства наше земље и који је својим знањем и стручношћу помагао решавању разних технолошких и рударских проблема и тиме дао велики допринос за развитак и напредак наше земље.

Користим прилику да се и овог пута захвалим професору д-р инж. *Панти Тутунџићу* на сталном интересовању које је показао за овај рад и на помоћи коју ми је пружио у току прикупљања и обраде података.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 8 јануара 1954

SUMMARY

Mihail Rašković

by
Olga Djurković

Mihail Rašković, first professor of chemistry and technology of Belgrade Liceum, was born on May 8, 1827 at Titel, Vojvodina, a Servian country belonging to Austria at that time. He studied in Praha, where he took his degrees of MA, Polytechnical and Ceskotecnical Institutes, then of the Mining Academy of Kemnic and Psibram.

On Septembar 26, 1853 *Mihail Rašković* was appointed first honorary professor of chemistry and technology to the newly established chair of the Liceum of Belgrade; he addressed his first lecture on October 20, 1853. In 1855 *Mihail Rašković* became Serbian citizen, and immediately after that he was appointed professor of the Liceum. When the Liceum was reorganised and became the University („Velika škola") of Belgrade in 1863 *Mihail Rašković*, with all the other professors of the Liceum, was appointed professor.

We are also indebted to *Mihail Rašković* for the formation of the first chemical laboratory in the Liceum. In 1859—63 *Mihail Rašković* taught physics in the Liceum, because the chair of physics was void during that period. Furthermore, *Mihail Rašković* was in charge of the investigation of the mineral deposits of Serbia. During the summer holidays he often travelled with the aim of the investigating ore deposits of Serbia and Vojvodina and of collecting interesting samples. *Mihail Rašković* took active part in resolving other important problems of Serbia. From the data we see that in 1857 *Mihail Rašković* was commissioned to investigate the mineral waters of Serbia. In 1860 he was in the Committee for the Control of certain reagents which was done in the laboratory of the Liceum. In 1865 he was in a committee whose duty it was to make a survey of the newly proposed Mines Law. In 1868 he was appointed to be present at the Mint in Vienna for the fabricating of Serbian coins. In 1870 *Mihail Rašković* was in the committee that investigated fluid fuel.

In 1867 *Mihail Rašković* was elected acting member of the Diciplinary Tribunal, and in 1871 member of the Academic Tribunal.

Mihail Rašković was member of the Serbian Learned Society, Department of Natural and Mathematical Sciences, from 1857; in 1867 and 1868 he was president of the Department.

Mihail Rašković died on October 3, 1872 in Belgrade, after a short illness.

Faculty of Technology, Beograd
Institute for Organic Chemistry.

Received 8 January, 1954.

О валентним стањима кисеоника

од

Александра М. Леко

Полазећи од ове три поставке:

1) да сваком оксидационом процесу одговара неки редукциони процес,

2) да оксидациони процес значи повишење валентног стања оксидисаног елемента, а редукција снижење валентног стања редукованог елемента,

3) да сваком ступњу повишења валентног стања једног атома одговара један ступањ снижења валентног стања другог атома

редукцију перманганата водониксупероксидом можемо најпростије објаснити претпоставком да се кисеоник у водониксупероксиду налази у негативно једновалентном стању.

Са оваквим схватањем о природи водониксупероксида постаје лако разумљива особина овог једињења да може да врши како редукцију тако и оксидацију. Наиме, негативно једновалентно стање кисеоника релативно је непостојано и кисеоник лако прелази у постојанија валентна стања, у негативно двовалентно (вршећи при том оксидацију) или у нулто (електронеутрално) валентно стање (вршећи при том редукцију).

Досадање објашњење о дејству водониксупероксида на перманганат, по коме како перманганат тако и водониксупероксид лако испуштају кисеоник у атомском стању, после чега се ослобођени атоми кисеоника везују у молекуле, и по коме би се ова појава имала тумачити као узајмна редукција[1], што звучи врло чудно, морало би се изменити тако, што би се перманганату морала приписати улога оксидационог средства, а водониксупероксиду улога редукционог средства. Тако би и ова, иначе на изглед изузетна појава, ушла у ред свих осталих оксидо-редукционих процеса. Ако би се овај процес претставио једначином, у коју би ушли само елементи који у реакцији мењају своја валентна стања, онда би једначина гласила

$$\overset{7+}{Mn} + \overset{1-}{5O} = \overset{2+}{Mn} + \overset{0}{5O}$$

перманганат водониксупероксид

Овакво објашњење процеса редукције перманганата водониксупероксидом повлачи за собом извесан, нов, неуо-

бичајен начин изражавања, који, изгледа ми, заслужује да се о њему расправља и који, можда, садржи у себи и више но само голу формалност.

Поменуто објашњење, пре свега, оксидациону моћ перманганата не приписује кисеониковим атомима који се у њему налазе, већ седмовалентном стању мангана, као непостојаном стању, које тежи да пређе у постојанија, нижевалентна стања. Кисеоникови атоми одиграли су раније своју улогу оксидационог средства, преводећи манган из нижевалентног стања у више, редукујући се при том у за кисеоник врло постојано негативно двовалентно стање. Како до сада нису позната нижа валентна стања кисеоника, то кисеоник у овом негативно двовалентном стању не може ни бити више оксидационо средство. Међутим, негативно једновалентно стање кисеоника врло је непостојано и зато кисеоник у том стању може да врши како редукцију тако и оксидацију.

Судећи по особинама водониксупероксида, који иако садржи преко 94% кисеоника претставља „једно од врло моћних редукционих средстава“[2]), рекло би се да је прелаз из негативно једновалентног стања у нултовалентно код кисеоника лакше од прелаза у негативно двовалентно стање. Водониксупероксид, наиме, није неко нарочито оксидационо средство (напр. злато се у сумпорној киселини, којој је додат водониксупероксид не раствара[3]).

Овај начин размишљања омогућује нам да објаснимо зашто озон не дејствује на перманганат[4]), што према ранијем објашњењу редукције перманганата водониксупероксидом није било разумљиво. Озон, слично водониксупероксиду, испушта кисеоник у насцентном стању и овај би се кисеоник са кисеониковим атомима перманганата могли везати у молекуле кисеоника. Међутим то се не дешава, што нас приморава да претпоставимо да се кисеоник у озону налази у највишем валентном стању, то ће рећи у нултовалентном стању и као такав он није у стању да врши редукцију перманганата или уопште редукцију, већ само оксидацију, редукујући се сам при томе до негативно двовалентног стања.

Да кисеоникови атоми у перманганату не учествују у реакцији с водониксупероксидом доказано је експериментално и на тај начин, што је помоћу изотопа кисеоника утврђено да гасовити кисеоник који се издваја при редукцији перманганата потиче *сав* од водониксупероксида[5]). Интересантно је да је већ много раније изречено мишљење да при редукцији оксида сребра водониксупероксидом слободни кисеоник потиче сав од водониксупероксида и да реакцију треба претставити једначином[6]):

$$Ag_2\,\boxed{O+H_2}\,O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

а не једначином:

$$Ag_2\,\overset{H}{\boxed{O+O}}\,OH = 2Ag + H_2O + O_2$$

Овакав начин схватања оксидационих и редукционих особина водониксупероксида захтева и нарочиту дискусију о структурној формули овог једињења. Досадашња испитивања намећу формулу: $H-O-O-H$[7] која по уобичајеном начину посматрања структурне формуле приказује кисеоник као двовалентан. Једновалентан кисеоник захтевао би формулу: $H—O$, а двострука формула имала би се замислити као димер хидроксила: $(HO)_2$. Задржавајући класичан начин тумачења формуле ми говоримо о различитим везама између водониковог атома и кисеониковог од везе између два кисеоникова атома. Ради избегавања сваког неспоразума ми овде не бисмо употребљавали досад уведене изразе за везе различите природе: ковалентне, семиполарне, јонске итд., са којима наша даља разматрања могу имати неке сличности или чак бити и идентичне, већ уводимо, привремено, нов термин и разликујемо код овог нашег примера везу која утиче на валентно стање елемената од везе која нема такав утицај. Тако је веза између водониковог и кисеониковог атома настала уз промену валентних стања ових елемената, а веза између кисеоникових атома није била од утицаја на промену валентних стања елемената.

Имајући на уму да су промене валентног стања нагле, тј. да нема поступности у прелажењу из једног валентног стања у друго, већ да у одређеном тренутку елемент из једног валентног стања „скаче" у друго, промене валентног стања могу се разумети само тако, ако се претпостави да код оваквих промена главну улогу играју прелази спољних електрона с једног елемента на други. Али овде постоји опасност да се јонска стања изједначе са валентним стањима и зато је потребна велика опрезност, да би се избегао сваки неспоразум.

Ми бисмо привремено валентна стања дефинисали као нарочито наелектрисана стања елемента и зато говоримо о негативним валентним стањима, позитивним валентним стањима и нултовалентним стањима. Ако нам се допусти извесно поређење, ми бисмо потсетили на *Soddy*-ево гледање[8] на хемиску карактеристику елемената, по коме ова карактеристика није његова маса (атомска тежина) већ наелектрисање његовог атомског језгра (редни број). Нама онда није тешко да разумемо да промена наелектрисаног стања, не језгра већ атома, као целине повлаче за собом донекле и промену у хемиском понашању елемента. Сваки хемичар осећа разлику између двовалентног и тровалентног гвожђа. Двовалентно гвожђе је редукционо средство, а тровалентно оксидационо. А ова два стања окарактерисана су одилажењем спољних електрона. Налазило се тровалентно гвожђе у молекулу које се у воденом раствору, евентуално, електролитички дисосује или не дисосује, оно је у сваком случају у наелектрисаном стању, па било да је веза чисто јонска или рецимо координативна, одн. ковалентна. У том смислу ми бисмо

хтели да схватимо везу за коју смо мало пре рекли да утиче на промену валентног стања.

У водониксупероксиду могло би се например узети да су све везе такве природе које не утичу на валентна стања ни водоника ни кисеоника, да је другим речима веза између водоника и кисеоника слична вези између два водоникова атома у молекулу водоника, или вези између два кисеоникова атома у молекулу кисеоника. Такве молекуле треба претставити формулама:

$$\overset{0}{O}\cdot\overset{0}{O}\ ,\ \overset{0}{H}\cdot\overset{0}{H}\ ,\ \overset{0}{H}\cdot\overset{0}{O}$$

У том би случају водоник у водониксупероксиду био редукциони агенс (јер може да пређе у више валентно стање), а кисеоник оксидациони агенс (јер може да пређе у нижа валентна стања). Међутим експериментална испитивања показала су да је редукциони агенс у водониксупероксиду кисеоник, а не водоник, да кисеоник при процесу са перманганатом прелази у вишевалентно стање (нултовалентно стање) и да према томе спајање водоника с кисеоником у водониксупероксид повлачи за собом и промену валентних стања ова два елемента. Формула хидроксила мора, дакле, да гласи:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}$$

Веза, пак, која држи две групе хидроксила везане у молекул водониксупероксида не повлачи за собим промену валентног стања и формула водониксупероксида може се претставити слично формулама молекула водоника, кисеоника или азоттетроксида:

$$HO\cdot OH\ ,\ H\cdot H\ ,\ O\cdot O\ ,\ O_2N\cdot NO_2$$

или са означавањем валентних стања:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\cdot\overset{1-}{O}\ \overset{1+}{H};\ \overset{0}{H}\cdot\overset{0}{H};\ \overset{0}{O}\cdot\overset{0}{O};\ {}^{2\times}\overset{2-}{O_2}\ \overset{4+}{N}\cdot\overset{4+}{N}\ {}^{2\times}\overset{2-}{O_2}$$

Везе о којима сад говоримо не могу се претстављати уобичајеним цртицама или електронским паровима. Једна цртица за једновалентност неког елемента није довољно прецизан знак, јер му недостаје карактеристика наелектрисања. Јадновалентни хлор у хлоридима хемиски се друкчије понаша но једновалентни хлор у хипохлоритима. Стрелице би могле довести до забуне, јер се њима служимо за приказивање донаторских и акцептроних појава, што није идентично са појмом валентног стања. Ако бисмо се ипак хтели послужити тим начином, разуме се уз нарочито наглашавање о чему се ради, онда би хидроксил требало претставити формулом $H\rightarrow O$, где стрелица показује да је водоников електрон прешао кисеонику.

Везе које не утичу на валентно стање не могу се ни у ком случају претстављати цртицама, јер се оне не могу прет-

ставити целим бројевима. Њих треба претстављати на сличан начин као што се претставља веза например између кристалне воде и молекула одговарајућег једињења: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Уобичајено је да се веза између атома водоника у молекулу водоника претстави са једном цртом, између кисеоникових атома у молекулу кисеоника са две црте и веза између азотових атома у молекулу азота са три црте, одн. са одговарајућим бројем електронских парова. Испитивања су показала да сем задовољења теорије октета ови парови одн. црте не претстављају никакав квантитативан израз јачине везе и да например три електронска пара између азотових атома у молекулу азота нису довољна да објасне јачину везе и да у том везивању атома азота у молекул азота учествује још и четврти електронски пар са 18% удела[9].

Се датим објашњењима знакова ми бисмо могли водониксупероксид да претставимо оваквом „структурном формулом“:

$$H \rightarrow O \cdot O \leftarrow N$$

или, што нам се чини јасније, овако:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O} \cdot \overset{1-}{O}\ \overset{1+}{H}$$

Што се тиче каталитичког распадања водониксупероксида на воду и кисеоник, ову појаву са постављеног становишта треба схватити као диспропорционирање између кисеоникових атома:

$$2\overset{1-}{O} = \overset{0}{O} + \overset{2-}{O}$$

после чега се позитивно наелектрисани водоникови атоми прикључују негативно двовалентном кисеонику, док електронеутрални кисеоник прелази у молекулско стање. Човек би овде био склон да везу између кисеоникових атома због ове појаве диспропорционирања схвати као осцилацију наелектрисања између кисеоникових атома. Ми бисмо за сада одустали од макаквог проширења појма везе која не утиче на валентно стање, да се претстава о негативно једновалентном стању кисеоника у водониксупероксиду не би замаглила.

О једновалентности кисеоника нашли смо у литератури само два податка. *Рајков*[10] набраја све дотле постављене структурне формуле водониксупероксида и између њих и *Houzeau*-ову формулу *HO*. *Calvert*[11], пак, на основу физичкохемиских испитивања особина водониксупероксида говори о анјону *O'*, коме приписује фурмулу O_2'.

Занимљиво је са овог гледишта размотрити реакције проузроковане дејством катодних и рендгенских зракова на воду.

Примарне се реакције обично претстављају једначинама[10]:

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e^- \qquad (1)$$
$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + OH \qquad (2)$$
$$H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^- \qquad (3)$$

Једначина (1) претставља оксидациони процес, а једначина (3) одговарајући редукциони процес. У првом, оксидационом процесу једино кисеоник може да повиси своје валентно стање и да пређе у негативно једновалентно стање:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{2-}{O}\ \overset{1+}{H} \longrightarrow \left(\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\ \overset{1+}{H}\right)^{+} + e^{-}$$

док у редукционом процесу (3) једино водоник може да снизи своје валентно стање:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{2-}{O}\ \overset{1+}{H} + e^{-} \longrightarrow \left(\overset{1+}{H}\ \overset{2-}{O}\ \overset{0}{H}\right)^{-} \longrightarrow \left(\overset{1+}{H}\ \overset{2-}{O}\right)^{-} + \overset{0}{H}$$

У првом процесу позитивно наелектрисана група H_2O^+ настала услед избијања једног електрона дејством зракова распада се на хидроксил и позитивно наелектрисани атом водоника. Веза између та два дела молекула врло је слаба. У редукционом процесу настаје негативно наелектрисана група H_2O^- која се састоји из слабо везаног неутралног атома водоника и негативно наелектрисане хидроксилне групе, а која се лако распада на хидроксилни јон и атом водоника. Сабирањем горњих трију једначина процес се показује као распадање воде на хидроксил и водоник, слично као што се молекул воде дејством топлоте може распасти на своје елементе дајући праскави гас.

Секундарне реакције при зрачењу рендгенским или катодним зрацима претстављене су овим једначинама:

$$HO + HO \longrightarrow H_2O_2 \quad (4)$$
$$H + H \longrightarrow H_2 \quad (5)$$
$$HO + HO \longrightarrow H_2O + O \quad (6)$$
$$2O \longrightarrow O_2 \quad (7)$$
$$H_2 + HO \longrightarrow H_2O + H \quad (8)$$
$$\left.\begin{array}{l} H_2O_2 + H \longrightarrow H_2O + HO \\ \qquad\qquad \longrightarrow H_2 + HO_2 \end{array}\right\} (9)$$

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2 \quad (10)$$
$$H_2O_2 + HO \longrightarrow H_2O + HO_2 \quad (11)$$
$$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (12)$$
$$HO_2 + HO \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (13)$$
$$H_2O_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + HO \quad (14)$$
$$H \longrightarrow + HO \longrightarrow H_2O \quad (15)$$

Од ових 12 једначина три једначине (4), (5) и (7) претстављају димеризацију мономера (атомски водоник у молекулски, атомски кисеоник у молекулски, хидроксил у водониксупероксид).

Једначине (8), (9) и (15) претстављају хемиско сједињавање хидроксила с водоником, дакле једну оксидоредукцију. Разликују се једино по томе што у једначини (8) учествује молекулски водоник, а у једначини (9) димер хидроксила, водониксупероксид, док у једначини (15) учествују мономери.

Друга варијанта једначине (9) уводи међупродукат редукције водониксупероксида водоником, састава HO_2, где је веза код водониксупероксида која не утиче на валентна стања елемената остала сачувана; цео процес може се схватити као дисоцијација („термичка") водониксупероксида на водоник и HO_2:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\cdot\overset{1-}{O} \vdots \overset{1+}{H} \longrightarrow \overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\cdot\overset{0}{O} + \overset{0}{H}$$

чему одговара „електролитичка“ дисоцијација:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\ \overset{1-}{O}\ \overset{1+}{H} \longrightarrow \left(\overset{1+}{H}\ \overset{1-}{O}\ \overset{1-}{O}\right)^{-} + \left(\overset{1+}{H}\right)^{+}$$

Једначине (13) и (14) претстављају исти хемиски процес, само што у једначини (13) учествује мономер, хидроксил, а у једначини (14) димер, водониксупероксид, чија једна половина остаје непромењена, те се тако стехиометриски изједначава са једначином (13).

Једначина (10) претставља стварање HO_2 парцијалном редукцијом молекулског кисеоника, а једначина (12) диспропорционирање HO_2 на водониксупероксид и кисеоник, што претставља међуступањ крајњег распадања водониксупероксида на воду и кисеоник.

Уводећи појам валентног стања, као стања које карактерише хемиско понашање елемента, а које стоји у вези са његовим наелектрисањем, ми можемо лакше да разумемо редукциону способност водониксупероксида и лакше да разумемо зашто молекулски кисеоник (био он у насцентном, молекулском, било у облику озона) не реагује с калијумперманганатом. Кисеоник се може, дакле, налазити у три валентна стања:

1) у негативно двовалентном стању напр. у оксидима (H_2O, M_2O, MO итд.);

2) у негативно једновалентном стању у супероксидима (HO, H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2 итд.);

3) у нулто валентном стању, у слободном стању (O, O_2, O_3).

Од „једињења“ (радикала) у којима би се кисеоникови атоми у једном истом молекулу налазили у разним валентним стањима помињемо HO_2, где се један атом кисеоника налази у негативно једновалентном стању, а други у нултовалентном. Слично је вероватно код K_2O_4[12].

Ако би се овај начин гледања на ствари уопштио онда редукција перманганата оксалном киселином захтева друго објашњење, различито од досадањег. Данас се замишља да се оксална киселина распада на смешу угљендиоксида и угљенмоноксида и да угљенмоноксид редукује перманганат. Подлога овом објашњењу лежи у чињеници да се оксална киселина загревањем доиста распада на смешу угљендиоксида и угљенмоноксида и воду. Међутим да ће и у воденом раствору настати такво распадање, није много вероватно, чак кад би се узело у обзир и неко специфично дејство перманганата. Међутим, руководећи се поставкама изнетим на почетку овог рада, најпростије објашњење би било, да се угљеник у оксалној киселини налази у позитивно тровалентном стању

и да се дејство перманганата састоји у повећању тровалентног стања угљеника у четворовалентно, те би једначина гласила:

$$\overset{7+}{Mn}+5\overset{3+}{C} = \overset{2+}{Mn}+5\overset{4+}{C}$$

Несумњиво је да би проширење оваквог схватања на остале оксидо-редукционе процесе угљеникових једињења наишло на многе тешкоће, али чини нам се, да би вредело позабавити се овим проблемом.

Слично је и са валентним стањима сумпора и азота у њиховим разним једињењима (код сумпора: у дитионској киселини, у политионским киселинама, тиосулфату, хидросулфиту, код азота: у хидразину, азотоводоничној киселини, аминима, цијановодоничној киселини итд.). Дискусију по овим случајевима одлажемо за доцније.

Технолошки факултет, Београд
Хемиско-технички завод

Примљено фебруара 1954

SUMMARY

On the Valence States of Oxygene

by

Alexander M. Lecco

If the following three rules are accepted:

1) An oxydation is always followed by a reduction;
2) The chemical meaning of an oxydation represents the increase of the valence state of an element; a reduction the corresponding decrease, and
3) A step of valence state increase of an atom corresponds to a step of valence state decrease of an other atom,

the reduction of permanganate by hydrogene peroxide can be explained in the simplest way by supposing that the oxygene in hydrogene peroxide is univalent. Accepting this, the property of hydrogene peroxide to be an oxidizing agent as well as a mighty reducing agent can be readly conceivable. Acting as an oxidizing agent the negatively univalent oxygene changes to the negatively bivalent state:

$$\overset{2\times 1-}{H_2O_2} + 2HCl = 2\overset{2-}{H_2O} + Cl_2$$

while acting as a reducing agent the negatively univalent oxygene changes to the zerovalent state:

$$5\overset{1-}{H_2O_2} + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5\overset{0}{O_2}$$

This way it is not necessary to suppose a „mutual reduction" between hydrogene peroxide and a permanganate. We could imagine the same „mutual reduction" to be able to happen between ozone and different oxidizing agents. Meanwhile,

ozone does not react with a permanganate. We explain this by supposing that the oxygene atoms in ozone are in zerovalent state and therefore cannot increase their valence state, i. e. they cannot be a reducing agent.

It is proved, that the free oxygene developed in the reaction between hydrogene peroxide and a permanganate originates entirely from hydrogene peroxide and not at all from the permanganate. The oxygene atoms of the permanganate have played out their role as oxidizing agent by increasing the valence state of manganeze and have changed to the negatively bivalent state, the lowest possible state of oxygene. In this state they cannot be an oxidizing agent, consequently they cannot increase the valence state of oxygene atoms in hydrogene peroxide. The actual oxidizing agent in the reaction mentioned is septavalent manganeze and the reaction could be represented by the equation:

$$5\overset{1-}{O} + \overset{7+}{Mn} = 5\overset{0}{O} + \overset{2+}{Mn}$$

The structural formula of hydrogene peroxide requires the bivalent oxygene. For this reason in this place there must be made a distinct differentiation between the various views on the valence, represented in the structural formulae of chemical compounds. In order to avoid every misunderstanding it is perhaps adventageous to introduce here new terms and to divide for our purposes the bonds into bonds that are caused by the change of valence state of the elements and such that do not cause this change. For instance, the bond between the hydrogene and oxygene atom in hydrogene peroxide is formed through the change of valence state of hydrogene as well as that of oxygene, while the bond between two oxygene atoms has no influence on the valence state of the element. The bond between the oxygene and hydrogene atom in hydrogene peroxide originates from the electron passage from hydrogene to oxygene. In this way the valence states of the two elements change:

$$\overset{0}{H} + \overset{0}{O} = \overset{1+}{H} + \overset{1-}{O}$$

The bond between the two oxygene atoms does not cange the electrical characteristics of the atoms; it can be represented by a point:

$$H\,O \cdot O\,H$$

We cannot use lines for representing valence states of elements. The formulae of the molecules of hydrogene, oxygene and nitrogene are usually represented in the following way:

$$H-H\ ,\ O=O\ ,\ N\equiv N$$

or by means of the corresponding number of electron pairs:

$$H:H \quad :\ddot{O}::\ddot{O}: \quad :N:::N:$$

what will say that hydrogene is univalent, oxygene bivalent and nitrogene tervalent in their molecular states. Contrary to this we consider their valence states as zerovalent and we consider their valence states as zerovalent and we must write:

$$\overset{0}{H}\cdot\overset{0}{H},\quad \overset{0}{O}\cdot\overset{0}{O},\quad \overset{0}{N}\cdot\overset{0}{N}$$

if we want to emphasize the valence states of these elements, when they are in their free state.

In radiation chemistry the primary reactions resulting from irradiation of aqueous solutions are represented by following equations:

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e^- \qquad (1)$$
$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + OH \qquad (2)$$
$$H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^- \qquad (3)$$

The first reaction represents an oxidizing process to which the reduction process (3) is correlated. In the oxidizing process only the oxygene atom can loose the electron, being so „oxydized" to the negatively univalent state:

$$\overset{2-}{O} \longrightarrow \overset{1-}{O}$$

The ion formed in this way can be considered as a „complex ion":

$$\left[\overset{1+}{(H}\ \overset{1-}{O)}\cdot H\right]^+$$

that readily dissociates into the hydroxyl and the hydrogene ion.

In the reducing process (3) only the hydrogene atom can attract the electron and become „reduced" to the zerovalent state:

$$\overset{1+}{H}\ \overset{2-}{O}\ \overset{1+}{H} + e^- \longrightarrow \overset{1}{H}\ \overset{2-}{O}\cdot\overset{0}{H}\ ;$$

the „complex ion"

$$[\overset{0}{H}\ (OH)]^-$$

dissociates readily into a hydroxyl ion and a hydrogene atom

The secondary reactions resulting from irradiation of water are represented by the following equations:

1) $OH + OH \longrightarrow H_2O_2$
2) $H + H \longrightarrow H_2$
3) $OH + OH \longrightarrow H_2O + O$
4) $2O \longrightarrow O_2$
5) $H_2 + OH \longrightarrow H_2O + H$
6) $H_2O_2 + H \longrightarrow H_2O + OH$
7) $H_2O_2 + H \longrightarrow H_2 + HO_2$
8) $H + O_2 \longrightarrow HO_2$
9) $H_2O_2 + OH \longrightarrow H_2O + HO_2$
10) $HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$
11) $HO_2 + H \longrightarrow H_2O_2$
12) $HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + O_2$
13) $H_2O_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + OH$
14) $H + OH \longrightarrow H_2O$

The equations (1), (2) and (5) represent the processes of dimerisation: atomic hydrogene and oxygene change into molecular ones; the hydroxyl becomes a dihydroxyl (hydrogene peroxide).

The equations (5), (6) and (14) are of the same chemical nature: they represent the reduction of hydroxyl (or hydrogen peroxide) by hydrogene to water; in (5) hydrogene is in a molecular state. in (6) in an atomic state. In (5) we have monomeric hydroxyl, in (6) it is dimeric. In (14) the hydrogene as well as the hydroxyl are monomeric.

The equation (8) represents the forming of HO_2 by reduction of oxygene with hydrogene. This compound contains the oxygene atoms in two different valence states; it should be represented by the formula:

$$H\,\overset{1-}{O}\,\overset{0}{O}$$

and the equation (8) by

$$\overset{0}{O}\cdot\overset{0}{O}+\overset{0}{H}\text{ — }\overset{0}{O}\cdot\overset{1-}{O}\,\overset{1+}{H}.$$

A further reduction would result in hydrogene peroxide and finally in water:

$$\overset{0}{O}\cdot\overset{0}{O}+\overset{0}{H}\longrightarrow\overset{0}{O}\cdot\overset{1-}{O}\,\overset{1+}{H}\ (8);\quad \overset{0}{O}\cdot\overset{1-}{O}\,\overset{1+}{H}+\overset{0}{H}\longrightarrow\overset{1+}{H}\,\overset{1-}{O}\cdot\overset{1-}{O}\,\overset{1+}{H}\qquad(11)$$

$$\overset{1+}{H}\,\overset{1-}{O}\cdot\overset{1-}{O}\,\overset{1+}{H}+2\overset{0}{H}\longrightarrow 2\overset{1+}{H}\,\overset{2-}{O}\,\overset{1+}{H}\text{ or }\overset{1+}{H}\,\overset{1-}{O}+\overset{0}{H}\longrightarrow\overset{1+}{H}\,\overset{2-}{O}\,\overset{1+}{H}\qquad(7)$$

Decomposition of hydroxyl and hydrogene peroxide by disproportion are represented by the equations (3) and (9). Equation (3) can be represented by;

$$2\overset{1-}{O}\longrightarrow\overset{0}{O}+\overset{2-}{O}$$

and (9) as an intermediate state:

$$3\overset{1-}{O}\longrightarrow\overset{2-}{O}+\overset{0}{O}\,\overset{1-}{O}$$

The compound HO_2 is now called hvdroperoxyl, but this name gives no account on the valence state of oxygene. It should be named oxygene hydroxyl. It is an intermediate in the process of reduction of oxygene or hydrogene peroxide [(7) and (8)], and can be reduced further with hydroxyl or hydrogene [(11)and (12)] to hydrogene peroxide which decomposes to water and oxygene.

Basing on the reaction of the reduction of the manganate by oxalic acid we could by similar reasoning assign to the carbon atoms in oxalic acid the tervalent state and the reaction should be represented by

$$5\overset{3+}{C}+\overset{7+}{Mn}\text{ — }5\overset{4+}{C}+\overset{2+}{Mn}$$

This calls out for a discussion on the valence states of carbon in organic compounds. The valence states of other elements, sulfur and nitrogene especiallv, are also to be reviewed. We delay this discussion for later.

Faculty of Technology, Beograd
Chemical technical Institute.

Received February, 1954.

Литература

1) в. *Em. Schöne*, Ann. 196, 58 (1879); *Tanatar*, B. 32, 1013 (1899); Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th Ed. Vol. IX (1949) pp 196.
2) *J. W. Brühl*, B. 28, 2848 (1895); *Tanatar*, B. 32, 1013 (1899).
3) *E. Salkowski*, Ch. Ztg. 40, 449 (1916).
4) Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry 4th Edl. Vol. IX (1949) pp 197.
5) *P. Baertschi*, Experientia VII, 215 (1951).
6) *J. W. Brühl*, B. 28, 2847 (1895).
7) в. *P. A. Giguere*, Bull. Soc. Chim. France 1954, p. 722
8) в. *A. Stewart* and *C. L. Wilson*, Recent Advences in Phys. & Inorg. Chemistry, 7th Ed., London, 1946, p. 51
9) в. *W. Ruske*, Chem. Technik. 5, 310 (1953).
10) Nucleonics, 10, 20 (1952). в. *J. P. O. Meara*,
11) в. *P. N. Raikow*, Z. anorg. Chem. 168, 298 (1928).
12) *H. T. Calvert*, Z. phys. Chem. 38, 542 (1901).
13) *Traube* n *Schultze*, B. 54, 1630 (1921).

Оксидовани и неоксидовани алексиначки шкриљци*)

од

М. Д. Митрашиновића и А. Б. Ђукановићеве

Процес оксидације код уљаних шкриљаца утиче на састав органске и неорганске материје, а такође и на његове физичке и хемиске особине. Промене које се при томе дешавају зависе како од услова под којима се оксидација врши тако и од састава шкриљаца.

При оксидацији шкриљаца повећава се процентуални садржај кисеоника у органској материји, а смањује се процентуални садржај угљеника, водоника и сумпора. Пошто се водоник брже оксидује од угљеника, то се током оксидације бројна вредност односа угљеника према водонику све више повећава и карактерише степен оксидације. Ово се увек јасно не види у самом почетку процеса оксидације. Повећање односа угљеника према водонику у току оксидације запажено је и код других горива.

Оксидација је основни узрок променљивог састава шкриљаца. Ма да се у лежиштима шкриљаца органска материја налази у изванредно очуваном стању и доста је стабилна према спољним утицајима, ипак на местима која су лако приступачна оксидационом дејству ваздуха и пролазних вода, она подлеже постепеном процесу оксидације. Што је шкриљац ближи површини и што је тањи слој кречњака који га покрива, оксидација је бржа. На местима где је покривен само земљом или песком, оксидација је најбржа. Вода са угљеном киселином испира из шкриљца калцијумкарбонат, а смањује и садржај сумпора. Некад воде наносе у слојеве песак и глину, који испуњавају пукотине и проузрокују повећање садржаја силицијумдиоксида у минералном делу шкриљца (1).

Фокин, као и *Winkler* запазили су да чиста органска материја кукерзита (естонски шкриљац) веома брзо потамни на ваздуху услед оксидације. Испитивања брзине оксидације спрашеног керогена на ваздуху и шкриљца који је био изложен утицају температуре од 150°*C*, дала су по *А. Кожевњиков*-у (2) следеће резултате:

---

*) Овај рад је саопштен на III Саветовању хемичара НР Србије које је одржано од 18—22 јануара 1954 у Београду

	%C	%H	%O+N+S+Cl	C/H
Кероген пре оксидације	76,6	9,2	14,1	8,33
Кероген после 4 год.	75,6	9,15	15,2	8,26
Шкриљац после 2—3 часа на 150°C	76,5	9,2	14,3	8,3
Шкриљац после 340 час. на 150°C	65,5	5,8	28,7	11,3
Шкриљац после 408 час. на 150°C	62,3	4,7	33,0	13,3

Услед смањења процента угљеника и водоника у органској материји долази и до опадања њене калоричне вредности. *К. Лутс* (3) предлаже, ради простијег одређивања, да се као мерило степена оксидације узме процентуално опадање калоричне вредности шкриљца. Он је вршио упоредна испитивања на спрашеном керогену који је чуван четири године у тегли запушеној плутаним запушачем, а други у суду покривеном ватом. Из добивених резултата установио је да је просечан годишњи губитак калоричне вредности износио 0,73% односно 1,02%. *К. Лутс* је такође дошао до закључка да брзина оксидације у великој мери зависи од величине површинског слоја. Он сматра да је неоправдана претерана бојазан да ће услед дејства ваздушног кисеоника доћи до брзе оксидације. Код шкриљаца у комаду оксидација се врши само на површинском слоју који је незнатан у односу на запремину, те не може доћи до озбиљнијих промена органског састава и његових других особина.

Оксидовани шкриљци дају мањи принос сировог уља и гаса тј. мање искоришћење органске материје.

У Алексиначком басену наслаге парафинских шкриљаца и угља пружају се паралелно, обично у већем броју наизменичних слојева. При експлоатацији угља стално се наилази на слојеве шкриљаца који ће све до индустриске прераде остати изложени дејству атмосферских утицаја. Откривени слојеви шкриљца у појединим окнима изложени су оваквом утицају већ дужи низ година.

Алексиначки рудник узео је у разматрање и проучавање могућност паралелне експлоатације угља и парафинских шкриљаца, што би имало утицаја на даљи перспективни развој рудника.

Да би се испитале промене на шкриљцима под атмосферским утицајем, ми смо прихватили предлог рудника да извршимо упоредна испитивања површинских и дубинских узорака, узетих из истих слојева шкриљца и то из окна које је експлоатисано пре 30 година.

Експериментални део

Испитивања су вршена на четири узорка. Они су извађени у трећем окну (други хоризонт, кота 120) на растојању 54 и 60 *m* од извозног окна. На тим местима направљени су усеци на самим површинским слојевима у дужини од 1 *m* и узети средњи узорци. Затим је вршено разбијање експлозивом и на дубини од 1 *m* понова су узети средњи узорци из истих слојева на горе поменути начин.

Узорке са површинских слојева обележаваћемо ознакама A_1 и B_1, а одговарајуће узорке са дубине од 1 *m* ознакама A_2 и B_2.

Са свим узорцима вршили смо следећа испитивања:

а) *Одређивање влаге*

Узорци шкриљаца су млевени у млину с куглама. Влага је, ради упоређења, одређена на два начина: сушењем у сушници на 105°*C* и дестилацијом с ксилолом (I).

Таблица I

Одређивање влаге

	A_1	A_2	B_1	B_2
Влага на 105°*C* %	3,67	2,68	3,45	3,30
Влага помоћу ксилола %	3,7	2,7	3,5	3,4

Пошто су даља испитивања вршена на влажном шкриљцу, а добивене вредности изражене у процентима на сув шкриљац, ми смо у обрачунима за количину влаге узели вредности добивене сушењем шкриљца на 105°*C*.

б) *Одређивање органске материје*

С. Љ. Јовановић и *Д. К. Виторовић* (4) описали су погодну методу за одређивање органске материје код шкриљаца који садрже карбонате и пирит. Ова метода се састоји у следећем: шкриљац се екстрахује хлороводоничном киселином 1 : 1 да би се удаљили карбонати и растворна једињења гвожђа. Осушен екстрахован шкриљац се жари и из губитка у тежини израчунава некоригована органска материја. Остатак после жарења раствара се у хлороводоничној киселини 1 : 1. Титрацијом помоћу калијумперманганата одређује се у раствору фериоксид који постаје оксидацијом пирита, на основу чега се уноси корекција за органску материју.

По овој методи извршено је одређивање органске и неорганске материје (II).

Таблица II

Одређивање органске и неорганске материје

	A_1	A_2	B_1	B_2
Губитак екстракцијом %	17,22	9,47	25,22	19,02
Пепео екстрахованог шкриљца %	37,60	45,90	25,93	29,88
Неорганска метерија, без корекције	54,82	55,37	51,15	48,90
Органска материја, без корекције	45,18	44,63	48,85	51,10
Fe_2O_3 из пирита %	3,02	3,81	5,71	7,16
Корекција за Fe_2O_3 из пирита %	1,52	1,92	2,87	3,60
Неорганска материја с корекцијом %	56,34	57,29	54,02	52,50
Органска материја с корекцијом %	43,66	42,71	45,98	47,50

в) *Одређивање угљеника и водоника у органској материји*

Угљеник и водоник смо одредили сагоревањем шкриљца у пећи за елементарну анализу. Цев смо пунили куприоксидом и топљеним олова хроматом, а на крај цеви стављана је бакарна спирала.

Пошто алексиначки шкриљци садрже карбонате, одређивали смо угљендиоксид из карбоната и вршили корекцију за угљеник из елементарне анализе (5). Угљендиоксид смо одредили по *Fresenius-Klassen*-овој методи (6). Шкриљац смо прелили хлороводоничном киселином 1 : 1, загревали и угљендиоксид апсорбовали у апарату за елементарну анализу. Да би се отстранио водониксулфид који би потицао од евентуалног присуства растворног сулфида у хлороводоничној киселини, гасови су прво пропуштани кроз испиралицу с раствором кадмијумацетата, затим сушени калцијумхлоридом, па тек потом апсорбовани. Присуство растворних сулфида није утврђено (III).

Таблица III

Угљеник и водоник из шкриљаца

	A_1	A_2	B_1	B_2
C на сув шкриљац %	33,82	32,66	35,78	36,34
CO_2 из шкриљца %	4,46	2,94	7,97	6,19
Корекција CO_2 %	1,22	0,80	2,18	1,70
C на сув шкриљац с корекцијом %	32,60	31,86	33,60	34,64
H на сув шкриљац %	4,65	4,77	4,70	5,28
C/H	7,01	6,68	7,15	6,56

Угљеник и водоник смо одредили и елементарном анализом екстракта шкриљца, код кога су уклоњени карбонати и влага. Тиме смо хтели да избегнемо корекцију и да проверимо резултате из таблице III (IV).

Таблица IV

Угљеник и водоник из екстрахованог шкриљца

	A_1	A_2	B_1	B_2
C на сув шкриљац %	32,90	32,15	33,81	34,94
H на сув шкриљац %	4,63	4,88	4,62	5,19
C/H	7,10	6,59	7,32	6,73

Упоређујући добивене вредности за угљеник и водоник из таблица III и IV, види се да се разлике крећу у границама експерименталних грешака.

г) одређивање сумпора

У алексиначким шкриљцима сумпор се јавља у облику сулфата, пирита и органског сумпора. Због присуства пирита, органски сумпор се не може одредити у калориметарској бомби, већ је стога израчунат одузимањем збира сулфатног и пиритног сумпора од укупног сумпора (7). Укупан сумпор је одређен по методи *Eschka*, а сулфатни из раствора шкриљца у хлороводоничној киселини 1 : 1 као баријум сулфат. Пиритни сумпор је одређен из пепела екстрахованог шкриљца тако што је фери оксид који постаје сагоревањем пирита (8) прерачунат како је раније наведено (видети таблицу II). Присуство растворних сулфида проверавано је при одређивању карбоната, али није доказано (V).

Таблица V

Одређивање сумпора

	A_1	A_2	B_1	B_2
S, укупни, на сув шкриљац %	3,26	3,56	5,61	6,47
S, сулфатни, на сув шкриљац %	0,16	0,10	0,22	0,06
S, пиритни, на сув шкриљац %	2,42	3,06	4,59	5,74
S, сулфидни. на сув шкриљац %	0,00	0,00	0,00	0,00
S, органски, на сув шкриљац %	0,68	0,40	0,80	0,67

д) Одређивање азота

Одређивање азота вршено је директно из шкриљца по *Kjeldahl*-овој методи (VI).

Таблица VI

Одређивање азота

	A_1	A_2	B_1	B_2
Азот на сув шкриљац %	0,96	1,17	0,91	1,01

ђ) Одређивање калоричне вредности шкриљца

Ради оријентације о променама које постају при оксидацији шкриљца, одређивали смо и његову калоричну вредност. Ова смо одређивања вршили у *Berthelot*-овој бомби. Од добивеног броја калорија одузели смо калоричну вредност за сумпор из пирита и тако кориговану вредност обрачунали на органску материју (VII)

Таблица VII

Калоричне вредности шкриљца и органске материје

	A_1	A_2	B_1	B_2
Калорична вредност, горња	3835	3793	4158	4336
Корекција за *S* из пирита	54	68	102	127
Калорична вредност, коригована	3781	3725	4056	4209
Калорична вред. органске материје	8640	8722	8821	8861

е) Састав органске материје

На основу напред изложених резултата дат је преглед састава органске материје шкриљца (VIII). Пошто је органска материја одређена из екстрахованог шкриљца, вредности за угљеник и водоник узете су из таблице IV. Обрачун је вршен на кориговану органску материју, а кисеоник је дат као разлика до 100.

Таблица VIII

Елементарни састав органске материје

	A_1	A_2	B_1	B_2
C на органску материју %	75,36	75,28	73,53	73,57
H „ „ „ %	10,61	11,43	10,05	10,93
N „ „ „ %	2,20	2,81	1,98	2,13
S орг. на „ „ %	1,56	0,94	1,74	1,41
O на „ „ % (разлика до 100)	10,27	9,54	12,70	11,96

ж) Дестилација шкриљца на 520°C

Дестилацијом шкриљца на 520°C у стандардној реторти, добивене су следеће вредности које су обрачунате на сув шкриљац (IX).

Таблица IX

Резултати дестилације шкриљца на 520°C

	A_1	A_2	B_1	B_2
Сирово уље %	24,0	24,0	23,2	24,6
Конституциона вода %	3,5	2,0	3,4	3,0
Полукокс %	66,8	67.6	65,4	63,4
Гас + губитак (допуна до 100)	5,7	6,4	8,0	9,0
Принос сиров. уља обрачунатог на орган. матер.	55,0	56,2	50,5	51,8
Принос гас + губитак обрачунатог на орг. матер.	13,1	15,0	17,4	18,9

з) Елементарни састав сировог уља

Ради упоређивања састава сировог уља оксидованог и неоксидованог шкриљца, извршена је елементарна анализа уља и одређена њихова калорична вредност. Угљеник и водоник су одређени сагоревањем уља у пећи за елементарну анализу, а сумпор у калориметриској бомби (X).

Таблица X

Елементарни састав сировог уља и калорична вредност

	A_1	A_2	B_1	B_2
C на сирово уље %	83,48	83,34	83,21	83,17
H „ „ „ %	12,98	12,81	12,01	12 01
S „ „ „ %	1,29	1,24	1,44	1,40
$O+N$ на „ „ разлика до 100	2,25	2,61	3,34	3,42
C/H	6,43	6,50	6,93	6,92
Калорична вредност (горње кал/кг)	10354	10486	10362	10356

Упоређивањем резултата наведених у таблицама за оксидоване (A_1, B_1) и неоксидоване (A_2, B_2) шкриљце запажају се извесне карактеристичне разлике. У органској материји садржај угљеника остаје скоро непромењен, али је нађено извесно смањење количине водоника у површинским оксидованим наслагама. Због тога је настало извесно повећање бројне вредности односа угљеника према водонику. Из величине бројног односа угљеника и водоника (9) види се да је процес оксидације вероватно текао веома споро и у току геолошких формација. Такође се запажа да су кисеоник и сумпор у органској материји оксидованог шкриљца нешто увећани.

Из величине наведених промена може се закључити да је код откривених површинских наслага под дејством ваздушног кисеоника у току од 30 година наступио процес оксидације, али да је та оксидација ипак незнатна, тако да процентуалне разлике појединих елемената које су утврђене указују само на почетан стадијум оксидације.

Нађене вредности за укупан сумпор показују да се он смањује код оксидованог шкриљца и то на рачун пиритног сумпора. Према резултатима за остале облике сумпора изгледало би да се распадањем пирита највећи део сумпора губи услед самог распадања, тј незнатан део прелази у сулфатни, а други део се на неки начин везује за органску материју или се издваја у елементарном стању.

Ако се упореде резултати добивени за органску материју (таблица II) изгледа да код првог слоја (A_1, A_2) њен садржај услед оксидације расте, а код другог слоја (B_1, B_2) опада. За ове разлике могла би се дати различита тумачења. По нашем мишљењу ове разлике потичу услед нехомогености слојева. Под геолошким условима при стварању шкриљаца различито су се преплитале неорганска и органска материја па су се у истом слоју могле вршити промене како у погледу садржаја органске материје тако и неорганске материје.

Принос сировог уља и гасовитих производа нешто је већи код неоксидованог шкриљца, а проценат елемената одређен елементарном анализом сирових уља показује да су уља из истих слојева истог процентног састава.

Извод

Вршена су упоредна испитивања површинских и дубинских узорака из два слоја алексиначког парафинског шкриљца. Једни узорци су узети с површине слојева који су били 30 година откривени и изложени атмосферском утицају у рударском окну, а други са дубине од 1 *m* из истих слојева. Шкриљац је био у компактним блоковима. При томе је утврђено следеће:

1) Површински и дубински узорци незнатно се разликују у саставу органске материје. Код површинских откривених наслага шкриљца нађено је да су бројне вредности односа угљеника према водонику нешто повећане, а исто тако и садржај кисеоника. Ове врло мале разлике указују да је процес оксидације код површинских наслага у окну у односу на дубинске незнатан. Према томе може се рећи да ни за дужи период времена неће бити битних промена у саставу компактних слојева откривеног шкриљца у рударским окнима.

2) Сирова уља испитаних узорака оксидованог и неоксидованог алексиначког шкриљца истог су елементарног састава.

3) Губици у приносу сировог уља и гасовитих производа код спољних наслага за евентуалну индустриску прераду практично немају значаја, јер су откривени слојеви незнатно оксидовани и то само по површини.

Завод за горива и мазива
Хемиског института Природно-математичког факултета,
Београд

Примљено 11 фебруара 1954

SUMMARY

Oxidized and Nonoxidized Oil Shales from Aleksinac

by

M. D. Mitrašinović and A. B. Djukanović

Correlating tests and analyses of surface and subsurface samples from two Aleksinac paraffinous oil shales stratas were performed.

Some samples were taken from the surface of oil shales stratas in pits excavated 30 years ago by mining and, since, having been exposed to weathering agents; others from one meter deep underlaying portions of same shales stratas.

The oil shales deposits are found in blocks having a massive appearance. Thereafter the following facts are evidenced:

1) The surface and subsurface samples do not show any significant difference in the organic matter composition. In the surface exposures of the shales the numeric values of the carbon to the hydrogen relationship were found somewhat increased, which is likewise evidenced for the oxygen.

These little differences indicate that the oxidation process on the oil shales exposures in the mine related to the underlaying buried stratas is insignificant.

Therefore no substantial changes are to be expected, within a longer period of time in the composition of the compact oil shales stratas exposed in the mining pits.

2) The raw oils of the tested samples from the oxidated and unoxidated Aleksinac oil shales are of the same elemental constitution,

3) Practically in case of an eventual industrial processing, the losses in raw oil and gas components yielding of the outcroping shales deposits may be disregarded, for the exposed stratas are slightly oxidated and only on their surface.

Institute for Fuel and Lubricants
of the Chemical Institute
of the Faculty of Science,
Beograd.

Received February 11th, 1954.

Литература

1) *П. И. Дубов* и *В. В. Челинцев*, Горучие сланци 245 (1932) Лењинград

2) *А. В. Кожевников*, Горучие сланци 53 (1947) Тарти

3) *К. Луйс*, Химиа естонских сланцев 135 (1934)

4) *С. Љ. Јовановић* и *Д. К. Вишоровић*, Гласник хем. др. 6, 347 (1952)

5) *Berl Lunge*, Chem. techn. Unters. II 14 (1982)

6) *F. P. Treadwel* и *W. T. Hall*, Lehrbuch anal. Chem, II 326 (1939) Wien

7) *M. Dolch*, Brennstofftechnisches Praktikum 35 (1931) Halle

8) *G. E, Marstone* и *B. Nartsissov*, Journal of applied chem. 2, 7 (1952)

9) *H, M. Thorne, W. K. Murphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield* и *I. W. Horne*, Ind. Chem, 43, 23 (1951).

О функцији γ/η*)

од

Бранимира Милићевића**)

Однос између површинског напона и коефицијента вискозности до сада је врло мало обрађиван. Познат нам је само један податак по том питању. *Charma* (1) је поставио један логаритамски однос између ове две величине

$$\log \gamma = M \log \eta + C$$

За H_2O $M = 0{,}2713$ и $C = 0{,}5102$

У једном нашем ранијем раду (2) уочили смо да количник из површинског напона и коефицијента вискозности поседује извесне интересантне особине. Прво он има димензију брзине

$$\frac{\gamma}{\eta} = \frac{gr\, sec^{-1}}{cm^{-1} gr\, sec^{-1}} = [cm\, sec^{-1}]$$

те може да се схвати као „покретљивост" течности. И друго тај количник има коначну вредност само за течно агрегатно стање, тј.

гасно стање $\lim\limits_{\gamma=0} \left(\frac{\gamma}{\eta}\right) = 0$

чврсто стање $\lim\limits_{\eta \to \infty} \left(\frac{\gamma}{\eta}\right) = 0$

течно стање $\left(\frac{\gamma}{\eta}\right) \neq 0$

тако да се функција $\left(\frac{\gamma}{\eta}\right) = f(T)$

може узети као карактеристична за течно агрегатно стање.

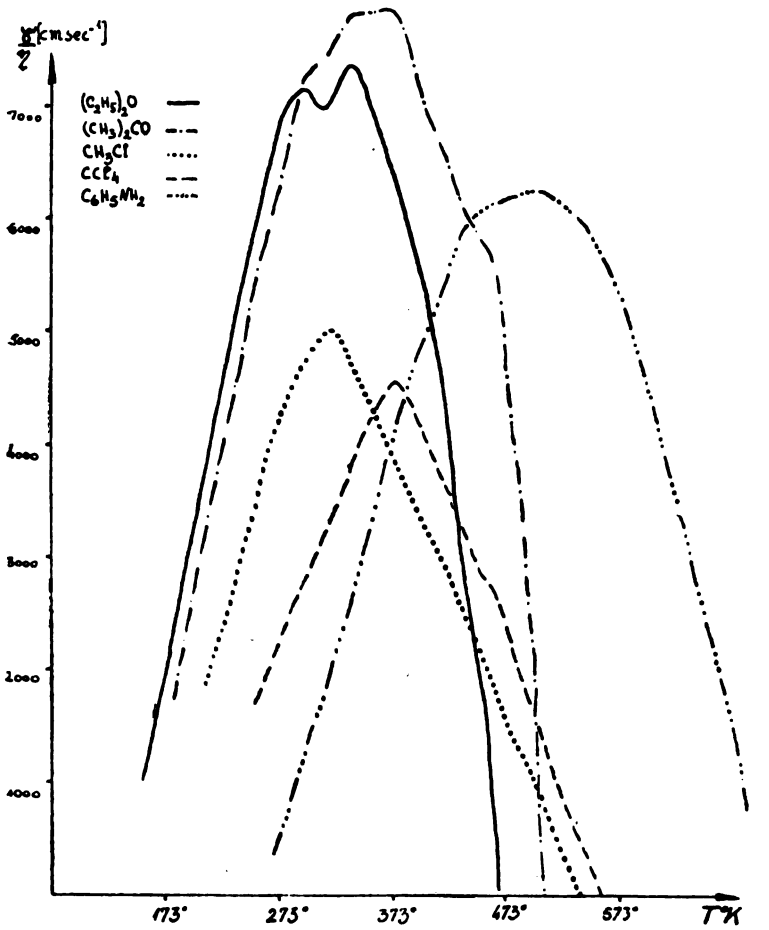
Овде смо на неколико примера показали дијаграме те функције за различите течности. Дијаграме смо добили узимајући вредности за површински напон и коефицијент вискозности при различитим температурама из таблица (3), при чему смо до вредности које не постоје у таблицама долазили графичком интерполацијом.

---

*) Приказано на III Саветовању хемичара НР Србије у Београду-18-22 јануара 1954

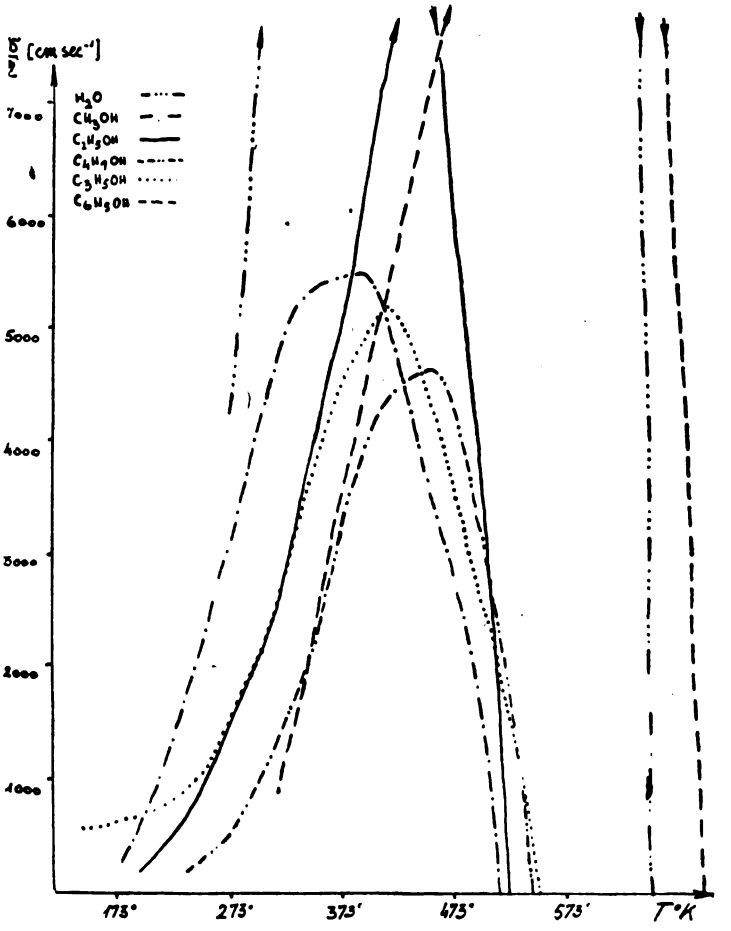
**) Садашња адреса: Центар за заштиту од корозије-Београд

Критична температура при томе претставља једну нулу функције, док би друга нула требало да буде хипотетична критична тачка, на којој би чврсто тело прелазило у течност по *Lenard-Jones*-у и *Devonshire*-у (4).



Као што се из дијаграма види тешко да је могућно пронаћи неку везу између поменуте функције и хемиског састава или структуре течности, уколико се померање максимума ка вишим температурама код метил-, етил- и бутил алкохола и код хлороформа и угљентетрахлорида не узме као правилност. Мишљења смо, да ова функција може пре да даје информације о самој структури течности која је, као што је познато, доказана мерењима дифракције X-зракова код течности, Наиме, код течности постоји „краткодометни" поредак (*short range order*), који је остао после уништавања

„дугодометног“ поредка (*long range order*) приликом разарања кристалне решетке чврстог тела које топљењем прелази у течност, и који омогућава постојање квази кристалне по *Prins*, *Bernal*-у и др. (5) или микрокристалне структуре течности по



Stewart-у (6). Све то води сасвим новим концепцијама о структури течности, постојању рупа (9) у течностима итд. С друге стране, поменута функција могла би да претставља у неку руку мерило броја рупа, јер је по *Batschinski*-ом (10) коефицијент вискозности апроксимативно реципрочно пропорционалан броју рупа у течности.

Ми претпостављамо да у том правцу треба тражити значење ових кривих. Например, постојање максимума изгледа нам да није у складу са нашим класичним претставама о равнотежи сила које владају у течностима. У сваком случају решавање овог проблема захтева детаљну студију, још врло мало обрађене области теорије течности.

Извод

Количник површинског напона и коефицијента вискозности уочен је као карактеристична константа течног агрегатног стања. На већем броју примера показана је његова температурска зависност и извршен је покушај тумачења тог количника са становишта теорија течности.

SUMMARY

About the Function γ/η

by

B. Milićević

It is pointed out that the quotient of surface tension and viscosity has been noticed as a caracteristic constant of the liquid state. Its temperature dependence has been shown on a series of exemples and an attempt of an explanation of this quotient has been made from the standpoint of the liquids theories.

Centre for Corrosion Protection - Beograd.

Received June 4th, 1954.

Литература

1) *Ram Krishen Sharma*, Quart. J. Indian Chem. Soc., **2**, 310 (1925);

2) *Б. Миличевић*, Глас САН. CCVIII, Одел. Прир. мат. наука **6**, 111 (1953);

3) *Landolt, Börnstein, Scheel*, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Auflage, Berlin (1923);

International Critical Tables, Vol. IV, V, N. Y., London (1928-29);

4) *J. E. Lenard-Jones* and *A. F. Dëvonshire*, Proc. Roy. Soc., **A. 163**, 53 (1937); **A 165**, 1; (1937); **A 169**, 317 (1939);

5) *J. A. Prins*, Trans. Farad. Soc., **33**, 110 (1937);

J. D. Bernal, ibid, **33**, 27 (1937);

6) *G. W. Stewart*, Chem. Rev., **6**, 483 (1929); Rev. Mod. Phys., **2**, 116 (1930);

Trans. Farad. Soc.. **29**, 982 (1933);

7) *J. D. Bernal* and *R. H. Fowler*, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933);

8) *W. C. Pierce*, J. Chem. Phys., **3**, 252 (1935); **5**, 717 (1937); J. Am. Chem. Soc. **60**, 779 (1938);

9) *H. Eyring*, J. Chem. Phys., **4**, 283 (1936);

H. Eyring and *J. Hirschelfelder*, J. Phys. Chem., **41**, 249 (1937); etc.

10) *Batschinski*, Z. Phys. Chem., **84**, 643 (1913).

Колориметриско одређивање малих количина злата редукованог угљенмоноксидом

од

М. Ст. Мокрањца и М. Бирманчевић

За колориметриско одређивање злата у разблаженим растворима, стварањем обојених колоидних раствора, постоји известан број предложених метода (1) које се заснивају или на стварању колоидних раствора самог злата или колоидних раствора комплекса створених дејством извесних органских реагенса (*p*-диметиламинобензилиденроданин) на растворе соли злата. Као најповољнија и најспецифичнија, обично се сматра метода стварања колоидног раствора злата са станохлоридом у слабо киселом раствору (1).

У једном ранијем раду (2) ми смо обрадили једну методу за доказивање и семиквантитативно одређивање сасвим малих количина злата (0,25γ до 10γ *Au*). Та доказивања и одређивања злата вршена су на принципу додирних реакција, при чему је као реагенс за развијање мрља на хартији за филтровање натопљеној хлоридом злата био употребљен арсенводоник.

Ми смо покушали ту исту реакцију да применимо за колориметриско одређивање нешто већих количина злата, и то у растворима. Уводећи арсенводоник у чисте растворе злата, који су садржавали од 10γ до 300γ *Au*, нисмо успевали да добијемо ма и релативно стабилне колоидне, обојене растворе злата који би могли послужити за колориметриска одређивања. Али додавајући раствору нешто арапске гуме успевали смо да стабилизујемо створени колоид злата и да тако створену љубичасту боју раствора применимо за колориметриско одређивање злата. Међутим, за стабилизовање произведене боје колоидног раствора било је потребно чекати 12, 15, па и више часова, а ипак добивени резултати нису били довољно константни.

Тражећи још неко друго погодно средство за добијање колоидних раствора злата, ми смо покушали да применимо за квантитативно одређивање реакцију редукције соли злата помоћу угљенмоноксида. Још *Donau* (3) је студирао формирање колоидног раствора злата добивеног дејством угљенмоноксида, али произведену светлољубичасту боју колоида није применио за колориметриско одређивање злата. *Costeanu*

је (4) применио дејство угљенмоноксида за приближно брзо оријентирајуће одређивање злата, а у циљу одређивања финоће златних легура, радећи са хартијом за филтровање на коју је стављао кап раствора злата, при чему се стварају љубичасте мрље под утицајем угљенмоноксида.

Експериментални део

Угљенмоноксид пропуштан лагано кроз разблажене растворе соли злата даје црвенољубичасте до плаве колоидне растворе злата, постојане и без додавања неког заштитног колоида (раствор арапске гуме и др.). Ове разлике у боји потичу од различите величине створених честица колоида, а опет стварање крупнијих или ситнијих честица зависно је од услова при којима се ствара колоидна супстанца. Један од главних чинилаца при томе је киселост раствора.

У циљу одређивања оптималних услова за примену ове реакције на квантитативно одређивање злата, вршили смо низ експеримената. Сви су експерименти вршени на следећи начин: у једну малу епрувету стави се 0,1 *ml* концентроване мрављe киселине и 0,5 *ml* концентроване сумпорне киселине и епрувета се запуши гуменим запушачем, кроз који се произведени угљенмоноксид уводи у другу, мању, епрувету у којој се налази разблажен раствор аурихлорида. Пречник стаклене цеви која служи за увођење угљенмоноксида износи 3 – 4 *mm*. Дејством концентроване сумпорне киселине на мрављу киселину развија се, у почетку реакције, врло јако угљенмоноксид. Ова јака, односно брза, струја угљенмоноксида није погодна за добијање постојаног колоидног раствора, јер може изазвати не само стварање друге боје раствора, већ се елементарно злато може исталожити и пасти на дно епрувете. Из тих разлога треба оставити да се угљенмоноксид развија пет минута, па тек онда почети са увођењем гаса у раствор аурихлорида. После пет минута развијање угљенмоноксида ићи ће равномерно и сасвим лагано (по један мехур сваких 5 до 10 секунди). Увођење угљенмоноксида врши се један сат. После овог времена одмах се може вршити читање екстинкције на електрофотометру.

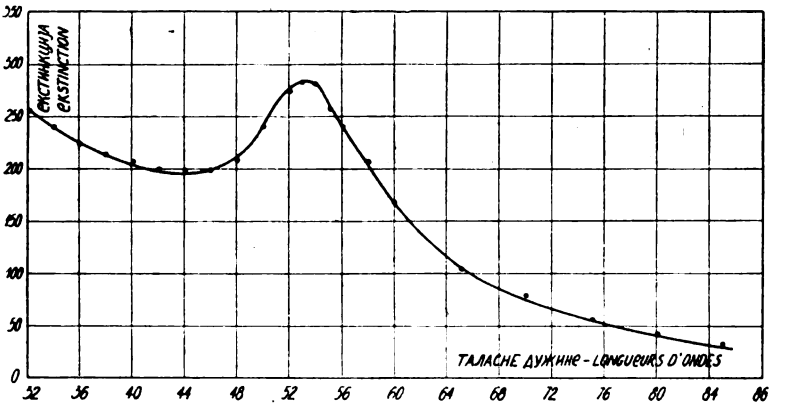
Уводећи увек на исти начин угљенмоноксид у раствор соли злата добија се колоидан раствор црвенољубичасте до плаве боје. Боја, а и стабилност колоидног раствора, зависи, као што смо напред поменули, од киселости раствора и присуства других јона. Па не само боја, већ и уопште редукција аурихлорида зависна је у највећој мери од *pH* раствора.. У условима у којима смо ми радили, и који су напред изложени, гранична вредност за *pH*, до које се још врши редукција, износи *pH* 3. Ако је *pH* испод 3 редукција практично не иде. Најповољнији услови за добијање стабилних колоидних раствора, без икаквог додатка заштитних колоида (арапска гума или слично) постижу се између *pH* 3,8 и *pH* 5; у тим границама боја колоидног раствора је црвенољубичаста. Горњи

услови *pH*, при практичном одређивању злата методом коју ми предлажемо, постижу се једноставно на тај начин што се узети раствор, у коме треба одредити садржај злата, испари пажљиво до сува (на температури испод 100° *C*) како би се избегло евентуално делимично излучивање елементарног злата, па се остатак раствори у редестилованој води. Сам раствор аурихлорида, односно аурихлороводоничне киселине, реагује кисело, и за количине од 10γ до 100γ злата у 5 *ml* раствора *pH* ће се кретати у границама повољним за стварање постојаног колоидног раствора злата под утицајем лагано увођеног угљенмоноксида; тј. *pH* ће бити између 3,8 и 5.

Фотометрирање, односно мерење екстинкције вршили смо на *Fisher*-овом електрофотометру са микроуређајем, употребљавајући зелени филтар и на *Beckmann*-овом спектрофотометру, вршећи мерење на 530-540 *mμ*.

Одређивање максимума апсорпције и апсорпционе криве

Ова одређивања вршили смо са *Beckmann*-овим спектрофотометром *Du*, а са раствором злата који је садржавао 70γ *Au*, редукованог на горе изложен начин. Радили смо са отвором од 0,025 *mm*. Апсорпциона крива изложена је на слици 1. На апсциси су стављене таласне дужине, а на ординати екстинкција. Као што се из криве види, у делу спектра између 320 и 850 *mμ* постоји максимум апсорпције на 530—540 *mμ*.



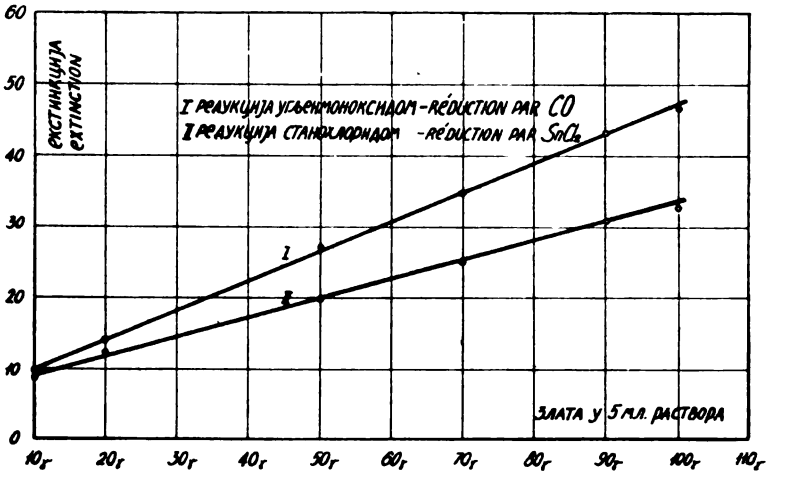
Сл. 1

Слика 2 (в. стр. 518) претставља криву добивену са растворима који су садржавали од 10 до 100γ злата у 5 *ml* раствора; а мерења екстинкције вршена су на *Fisher*-овом електрофотометру.

Одређујући злато овом нашом методом у растворима који су садржавали 10—25γ *Au* у 5 *ml* максимум отступања од реалне вредности био је до 10%. За концентрације злата од 25 до 100γ *Au* у 5 *ml* грешке су биле много мање (максимум 3%).

Утицај других метала на одређивање злата

Свакако је најбоље, при квантитативном одређивању злата ма којом колориметриском методом, прво издвојити злато од осталих метала који могу ометати та одређивања. Међутим ми смо испитали у којој мери ову реакцију стварања колоидног раствора злата дејством угљенмоноксида, под на-



Сл. 2

пред описаним условима, ометају неки метали који претстављају најчешће сметње при одређивању злата у материјалу, било минералног или биолошког порекла. Елементи који најчешће и највише ометају реакције засноване на редукцији соли злата јесу: паладијум, платина, сребро, затим бакар, олово, жива, гвожђе и др. Ми смо испитали у којој мери наведени метали ометају одређивање злата нашом методом. Ради тога смо све те метале мешали са раствором аурихлорида у односу 1:1 и у те смеше раствора уводили угљенмоноксид како је напред описано. Тим експериментима смо утврдили да се паладијум редукује у условима рада које смо ми примењивали за квантитативно одређивање злата. Према томе присуство паладијума омета реакцију. Платина, сребро, бакар, олово, жива и гвожђе у горе наведеном односу не редукују се и не ометају редукцију злата. Према томе присуство ових метала у горњим границама (1:1) не претставља сметње за одређивање злата.

Поређење наше методе са методом колориметриског одређивања злата станохлоридом

Већ смо поменули да се за колориметриско одређивање злата најчешће употребљава као стандардна метода редукција помоћу станохлорида у киселом раствору. Ми смо хтели да упоредимо нашу методу са том методом.

Одређивање злата станохлоридом вршили смо према методи коју даје *Sandell* (1). Укратко поступак је био следећи: у раствор који садржи 10 до 100γ злата и који је слабо кисео (*HCl* 0,05 *N*) уноси се 2 *ml* 10% раствора станохлорида у 1 *N* хлороводоничној киселини. Раствор станохлорида може се употребљавати најдуже 5—6 дана. После тог времена треба справљати нов раствор. После 20 минута стајања врши се мерење екстинкције електрофотометром. Ми смо употребљавали *Fisher*-ов електрофотометар са плавим филтром. Под описаним условима рада боја колоидних раствора злата је светло жута.

Резултати испитивања изложени су на слици 2. Упоређујући криву добивену са истим растворима злата нашом методом (сл. 2/I) и методом редукције са станохлоридом (сл. 2/II), види се да је крива добивена дејством угљенмоноксида нешто стрмија, то јест апсорпција светлости за исте концентрације нешто већа, и према томе метода повољнија, односно осетљивија за одређивање злата.

Као што смо код наше методе испробали у којој мери извесни метали, који често прате злато, ометају реакције, исто смо то и под истим условима, учинили и са методом одређивања злата помоћу станохлорида. Тако смо констатовали да реакцију ометају паладијум, платина, жива и сребро, чије растворе редукује станохлорид, па према томе присуство тих метала претставља сметње за колориметриско одређивање злата станохлоридом.

Извод

Аутори предлажу методу колориметриског одређивања злата, засновану на редукцији разблажених раствора аурихлорида под утицајем угљенмоноксида. Метода се може применити за мале количине злата (10 до 100γ у 5 *ml*). Увођење лагане струје угљенмоноксида врши се 1 сат, при чему се, код киселости раствора од *pH* 3,8 до 5, добивају стабилни колоидни раствори обојени црвенољубичасто. Интензитет ове боје служи за колориметриско одређивање злата. Аутори су одредили криву апсорпције и максимум апсорпције тако добивених раствора, и нашли да је максимум између 530 и 540 *m*μ. На тој таласној дужини су одређивали екстинкцију обојених колоидних раствора ради квантитативног одређивања злата.

Из Хемиског института САН
Београд

Примљено 31 марта 1954

RESUME

La determination colorimetrique de très petites quantités de l'or

par
M. Mokranjac et M. Birmančević

Les auteurs proposent, pour la détermination colorimetrique de l'or, une méthode basé sur la réduction des solutions diluées de ses sels, parl'action de l'oxyde de carbone. La méthode peut être appliquée pour le dosage de très petites quantités de l'or (10γ à 100γ dans 5 *ml*). On laisse passer pendant une heure un lent courant de l'oxyde de carbone (formé parl'action de H_2SO_4 concentré sur l'acide formique). Le *pH* de la solution étant entre 3,8 et 5 la solution se colore en violet, par suite de la formation d'une solution colloidale de l'or. L'intensité de la coloration produite sert pour le dosage colorimetpique de l'or. Pour maintenir le *pH* de la solution dans les limites indiquées il suffit d'évaporer à sec, avec précaution, la solution acide contenant de l'or et de dissoudre le résidu dans l'eau redistillée. Les auteurs ont déterminé la courbe d'absorption de la solution colloidale de l'or et ils ont trouvé un maximum d'absorption à 530—540 *m*μ. Et c'est à cette longeur d'onde qu'ils déterminent l'extinction en vue du dosage de l'or. Pour les mesures colorimetriques ils ont utilisé le spectrophotomètre Beckmann *DU*, et l'eléctrophotomètre *Fisher*, modèle AC, avec les microcellules.

Institut de chimie de *l'* Académie des Sciences — Beograd.

Reçu le 31. III. 1954.

Литература

1) *Sandell* — Colorimetric determination of traces of metals (1944) p. 247-256.
2) *M. Мокрањац* и *M. Парезановић* (рад у штампи).
3) *J Donau* — Monatshefte f. Chemie 26, 525-530 (1905)
4) *Costeanu* — Zeitsch. f. anal. Chemie 102, 336 (1935).

Прилог познавању хемиског састава листа липе

од

М. Ст. Мокрањца и Б. Медаковић

Вршећи испитивања листа липе у циљу одређивања олигоелемената, констатовали смо да се из алкохолног екстракта листа липе издвајају, после дужег стајања, у минималним количинама, неки бели кристали. Ово нас је навело да приступимо испитивању ове кристалне супстанце и да видимо да ли се могу из листа липе изоловати и неки други кристални природни продукти.

Прегледајући литературу нашли смо нешто података о извесним кристалним супстанцама изолованим из коре липе, (1, 2, 3, 4, 5,). Наишли смо и на неке податке у вези састава цвета липе (6). Сви ови подаци се односе на испитивања официналних врста липе: Tilia cordata Mill. (T. parvifolia Ehrh.) и Tilia platyphylos Scop. (T. grandifolia), док смо ми ове кристале нашли у листу липе врсте Tilia argentea Desf., која није официнална. Што се тиче добро дефинисаних, у кристалном облику изолованих састојака из листа липе, једини подаци које смо нашли односе се на један рад *P. Latschinow*-а (7) и на рад *P. Maquenne*-а (8). *Latschinow* помиње у свом саопштењу, датом на 8 Конгресу руских природњака и лекара (Петроград, 1890 год.), један нов гликозид тилиацин, који је изолован из листа липе. Формулу и конституцију тог гликозида аутор не наводи, већ једино помиње да се разлаже хидролизом на гликозу и агликон-тилиаретин. Ми смо прво мислили да се кристали, чије смо присуство констатовали у алкохолном екстракту листа липе, састоје из тог гликозида. Међутим, како ће се даље видети из излагања, то није био случај. Рад *Maquenne*-а се односи на један трисахарид мелезитозу, који се такође по својим особинама потпуно разликује од кристалне супстанце коју смо ми изоловали.

Експериментални део

Када се лишће сребрене липе (Tilia argentea) екстрахује кључалим 96% алкохолом, а алкохол уклони дестилацијом, остаје тамно зелена смоласта маса. Ако се овај остатак кува у 60% алкохолу, већи део прелази у раствор, а у нераствор-

ном делу се налази и једна кристална супстанца[1]). Ова супстанца се добије у много чистијем стању, ако се остатак после дестилације алкохола кува 10—15 минута у 5% воденом раствору калијумхидроксида, при чему хлорофил и друге баластне материје прелазе у раствор. После цеђења алкалног раствора, талог се испира врелом водом, а затим малом количином хладног алкохола. Кристали се скупе са филтра, растворе у етру, а жућкасто обојени етарски раствор се обезбоји помоћу активног угља. Кристализација се врши из етарског раствора уз додатак алкохола. После неколико прекристализација, било из кључалог 96% алкохола, било из смеше етра и алкохола, добивају се чисти кристали константне тачке топљења (244°).

С обзиром да растворљивост ове супстанце знатно опада разблаживањем алкохола водом, лишће је пре екстракције сушено на 105° да би се отстранила влага, која сачињава до 76% свежег лишћа[2]).

Пошто се прекристализацијом није могла добити супстанца више тачке топљења, покушано је да са хроматографским путем утврди јединственост и чистоћа супстанце.

500 *mg* супстанце, растворене у бензолу, хроматографирано је на 30 *g* алуминијум оксида (*Merck*- по *Brockmann*-у). Развијање хроматограма је вршено бензолом, а елуирање бензолом и смешом бензола и хлороформа у разним односима. У првим фракцијама је издвојена супстанца непромењене тачке топљења, а у даљим фракцијама је добивена супстанца (неколико милиграма) која се топи на око 200°.

Прве фракције са непромењеном тачком топљења су спојене и поново хроматографиране на алуминијум оксиду из смеше бензола и алкохола (5:6). Елуирање је вршено смешом ових растварача у разним односима, повећавајући количину бензола. Све добивене фракције су показивале исту и непромењену тачку топљења (244°).

Особине. — Чисти кристали су безбојни, без мириса и укуса. Кристалишу у облику иглица или плочица, што зависи од врсте растварача и начина кристализације.

Супстанца је нерастворна у води и у воденим растворима алкалија и киселина. Лако је растворна у хлороформу, бензолу, теже у етру, затим у пиридину, ацетону, ацетанхидриду и глацијалној сирћетној киселини. Док се у хладном 96% алкохолу доста тешко раствара, у кључалом алкохолу је растворљивост знатно већа.

---

1) У току прераде ове масе доцније смо издвојили још једну кристалну супстанцу, која је такође предмет наших истраживања.

2) Покушано је да се екстракција врши у Soxhlet-овом апарату етром, јер се у њему супстанца знатно лакше раствара, али разлике у приносу није било. Стога је у циљу добијања већих количина супстанце екстракција вршена алкохолом, јер се овај поступак показао рационалнијим.

Супстанца се топи на 244° не распадајући се. Одређивање тачке топљења је вршено на *Kofler*-овом блоку. На обичном притиску супстанца сублимише на око 200°. Оптички је активна, $\alpha_D^{18} = 81{,}34°$ ($C = 1{,}088$ у хлороформу).

Кувањем са 5% воденим раствором калијумхидроксида, као и са 5% раствором хлороводоничне или сумпорне киселине, не долази ни до какве промене. Из тога се може закључити да та супстанца није гликозид који је описао *Latschinow*.

Ако се 96% алкохол уз кључање неутралише *n*/100 раствором натријумхидроксида до појаве ружичасте боје фенолфталеина, и у таквом неутралном алкохолу раствори 10 *mg* супстанце, боја се не губи, па се из тога може да закључи да је у питању неутрална супстанца.

Бојене реакције. — 1) *Liebermann-Burchard.* 10 *mg* супстанце се раствори у 1 *ml* хлороформа и дода неколико капи ацетанхидрида. Затим се уз хлађење додаје кап по кап концентрована сумпорна киселина. Јавља се интензивна црвенољубичаста боја, која после 1 сат прелази у плаво-љубичасту. Затим постепено бледи и прелази у жуто-наранџасту.

2) *Salkowsky-Hesse.* Када се 10—20 *mg* супстанце раствори у 2 *ml* хлороформа и дода иста запремина сумпорне киселине (1,84), па се промућка, доњи слој се одмах обоји интензивно као лимун жутом бојом. Горњи, хлороформски слој има исту нијансу само слабијег интензитета. Боја оба слоја постаје после 30 минута наранџаста да би после 3 сата прешла у црвено мрку, док је додирни слој интензивно, као вишња црвено обојен. Оба слоја, а нарочито доњи, показују јасну зелену флуоресценцију. Раствор супстанце у хлороформу обоји се жуто додатком тетранитрометана.

Супстанца сагорева без остатка. Реакција на азот по *Lassaigne*-у је негативна, а такође није могао бити доказан ни сумпор.

Елементарна анализа. — За анализу је супстанца сушена 3 сата на 100° у вакууму, а над фосфорпентоксидом.

I	4,930	*mg*	супстанце	даје	4,940	*mg*	H_2O	и	14,790 *mg* CO_2
II	4,735	„	„	„	4,750	„	„	„	14,220 „ „
III	3,212	„	„	„	3,215	„	„	„	9,640 „ „

I $H = 11{,}21\%$ $C = 81{,}87\%$
II $H = 11{,}22\%$ $C = 81{,}96\%$
III $H = 11{,}20\%$ $C = 81{,}90\%$

За једињење $C_{32}H_{52}O_2$ је израчунато $H = 11{,}18\%$ и $C = 81{,}99\%$

Одређивање молекулске тежине (*Mikro Rast*)

I	0,400	*mg*	супстанце	у	4,050	*mg*	камфора	($K = 35{,}55$)	Δt 7,6°
II	0,332	„	„	„	4,127	„	„	„	„ 6,4°

Из ових података је израчуната молекулска тежина 462 (I) и 447 (II), а за једињење $C_{32}H_{52}O_2$ $M = 468,74$.

Покушај ацетилирања и бензоилирања. — У циљу утврђивања облика у коме се налазе два кисеоника, покушано је да се докаже присуство хидроксилне групе реакцијама бензоилирања и ацетилирања.

Покушај бензоилирања је вршен тако што је супстанца растворена у пиридину и уз додатак бензоилхлорида загревана 2 сата у уљаном купатилу на 140°. Додатком воде издваја се бео талог који је екстрахован етром, а етарски раствор је опран разблаженом базом и водом. Остатак после испаравања етра је кристалисан три пута из алкохола. Добивен продукат има исту тачку топљења као и полазна супстанца.

Ацетилирање је покушано прво на тај начин, што је 60 *mg* супстанце растворено у 3,9 *ml* сувог пиридина и после додатка 1,3 *ml* ацетанхидрида смеша је стајала 24 сата на 20° уз чешће мућкање. Најзад је 45 минута држана на кључалом воденом купатилу. После упаравања у вакууму, издвојен талог је филтрован и опран. После прекристализације из алкохола кристали имају практично исту тачку топљења као и полазна супстанца. Тачка топљења смеше добивених кристала и полазне супстанце такође се не мења.

Пошто ацетилирање није успело на обичном притиску, покушано је да се то постигне при повећаном притиску. 50 *mg* супстанце је растворено у 8 *ml* ацетанхидрида уз загревање и стављено у стаклену цев. Затопљена цев је загревана 4 сата на 150°. Разблаживањем водом издваја се из раствора бео талог, који после прања и прекристализације из алкохола показује исту тачку топљења као и полазна супстанца, са којом даје, кад се помеша, непромењену тачку топљења.

На основу овог се може закључити да у молекули нема хидроксилне групе која би се могла бензоилирати или ацетилирати.

Покушај доказивања карбонилне групе. — Покушај да се докаже присуство карбонилне групе је вршен дејством 2,4 динитрофенилхидразина. 40 *mg* супстанце је растворено у 30 *ml* алкохола, па је раствор, после додатка реагенса (0,02 *g* 2,4 динитрофенилхидразина растворено у 0,04 *ml* концентроване сумпорне киселине и додато 0,3 *ml* алкохола), загреван на купатилу 5 сати. После стајања преко ноћи раствору је додато 10 *ml* 2*n* сумпорне киселине при чему се издвојио талог жућкасте боје. Добивена супстанца се после кристализације из алкохола не разликује од полазне супстанце по тачки топљења.

После овог покушаја се може претпоставити да у молекули не постоји карбонилна група.

Закључак. — Према овим првим резултатима наших истраживања можемо, дакле, закључити да је ова супстанца, изолована у чистом кристалном стању, а чије присуство у

листу липе до сада није забележено у литератури, једињење састава $C_{32}H_{52}O_2$. Њена два кисеоника нису везана у хидроксилним групама, а нису присутне ни карбонилна, ни карбоксилна група.

Извесне особине, као и сам изглед, дају наслутити да се овде ради о неком тритерпенском или стеролном деривату. Даља истраживања треба да нам подробније расветле природу и конституцију овог једињења.

Хемиски институт Српске академије наука
Београд

Примљено 31 марта 1954

RESUMÉ

Contribution à la question de la composition chimique de la feuille de Tilia argentea Desf.

par

M. Mokranjac et B. Medaković

Les auteurs ont isolé de la feuille de tilleul une substance cristallisée, dont ils ont étudié la nature. Cette substance a été isolé par extraction alcoolique (alcool à 96°) de la feuille. Après avoir distillér l'alcool il reste une masse résineuse de couleur vert foncée. Si l'on traite ce residu à chaud par l'alcool à 60°, la plus grande partie du residu se dissout. Dans la partie insoluble on trouve, en petite quantité, une substance cristallisée. Cette substance a été recristallisée plusieur fois, on l'a en plus laisser passer sur une colonne d'alumine, en vue de la séparation chromatographique. Le développement du chromatogramme a été fait avec du benzol et l'élution avec du benzol et avec un mélange du benzol et du chloroforme en différentes proportions. Dans les premières fractions on a obtenu la substance dont le point de fusion a été le même que celui de la substance initiale. Dans les fractions suivantes on a séparé une très petite quantité d'une substance fondant vers 200°.

Les cristaux des premières fractions, fondant à la même température que la substance initiale, ont eu le point de fusion 244° (sur la plaque chauffante du Kofler). Les essais faits en vue d'hydroliser la substance en milieux acide et alcalin (5% d'acide sulfurique et chlorhydrique et 5% de potasse) n'ont abouti à aucun résultat: la substance reste inchangée. La substance donne la réaction de Libermann Burchard-(coloration rouge-violet intense qui passe après une heure au bleu-violet) et la réaction Salkovsky-Hesse (la coloration jaune citron de la couche chloroformique). D'après l'analyse élémentaire la substance correspond à la formule: $C_{32}H_{52}O_2$, et le poids moléculaire (Mikro Rast) est de 468. Les essais d'acétilation at de benzoylation n'ont pas donné des dérivés acétylés ou benzoylés. La molécule de cette substance ne contient pas de fonctions carboxyle et car-

bonyle. D'après les résultats obtenue jusqu'à maintenant nous supposons qu'il s'agit d'un composé du groupe des stérines ou des triterpènes. Les recherches que nous poursuivons devrons éclaircir la question.

Institut de chimie de l'Académie des Sciences — Beograd.

Reçu, le 31 mars 1954.

Литература

(1) *W. Bräutigam:* Arch. Pharm. **238**, 555 (1900)
(2) *H. Thoms* und *H. Michaelis:* Ber. deut. pharm. Ges. **26**, 185 (1916) cit. Chem. Zentr. 1916 II 147.
(3) *J. Zellner:* Monatsh. **46**, 611 (1926)
(4) *U. Gerloff*: Planta, **25**, 667 (1936) cit. Chem. Zentr. 1937 I 228.
(5) *A. Solnzew:* Compt. rend. acad. sci. U. R. S. S. **30**, 834 (1941) cit. Chem. Zentr. 1943 I 796.
(6) *T. Klobb:* Ann. chim. et phys. **24**, 410 (1911)
(7) *P. Latschinow:* Chem. Ztg. **14**, 126 (1890)
(8) *P. Maquenne:* Compt. rend. **117**, 127.

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 8

Књига 19 1954 Свеска 9

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
А. М. ЛЕКО

Rédacteur en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 73
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
73, Bulevar Revolucije
École Polytechnique, Beograd

1954

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

САДРЖАЈ

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД
Књига 19 1954 Свеска 9

Однос између атомског полупречника и полупречника позитивних и негативних јонова

од

Јатендре Пал Варшни-а (Алахабад, Индија)

Недавно је *Е. Доброцветов*[1]) предложио прост однос између ковалентног полупречника атома и полупречника позитивних и негативних јонова. Однос је

$$r^{m+} + r^{n-} = 2r^{o} \qquad \ldots\ldots(1)$$

где m и n претстављају јонска наелектрисања тако да је $m+n=8$; r^{o} је ковалентни полупречник. Слагање је између израчунатих и посматраних вредности ковалентног полупречника елемената VI и VII групе периодног система сасвим задовољавајуће. На основу овог односа *Е. Доброцветов* је претсказао полупречнике B^{5+}, C^{4+}, N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} и F^{7+}. Теориска израчунавања на основу таласне механике за сличне јоне извршио је *Pauling*[2]). Израчунате вредности од стране *Доброцветова* и *Паулинга* као и експерименталне вредности за VI и VII групу дате су у таблици I.

Таблица I

(D = вредности *Доброцветова*; P = вредности *Пулинга*)
(D = Dobrocvetov's value; P = Pauling's value)

Група (group)	III	IV	V	VI	VII
Наелектрисање (charge)	5—	4—	3—	2—	1—
	B	*C*	*N*	*O*	*F*
	1.58 *D*	1.39 *D* 2.60 *P*	1.37 *D* 1.71 *P*	1.45	1.36
			P	*S*	*Cl*
			1.86 *D*	1.90	1.81
			As	*Se*	*Br*
			1.95 *D* 2.22 *P*	2.02	1.96

Из таблице се види да постоји велика разлика између вредности које је претсказао *Доброцветов* и вредности које

је дао *Паулинг*. Познато је да се јонски полупречници позитивних јонова правилно мењају са променом нуклеарног наелектрисања (види Таблицу 3 код *Ketelaar*[3]) стр. 28) код изоелектронских јонова. Треба очекивати да ће се слично десити и код негативних јонова, стога би полупречник морао правилно расти са опадањем нуклеарног наелектрисања код таквих јонова. Даље, по аналогији са позитивним јоновима разлика између полупречника N^{3-} и O^{2-} треба да буде већа но разлика између полупречника јонова O^{2-} и F^{1-}. Вредности *Доброцветова* изгледа да се не понашају тако, утолико што су вредности за N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} *ниже* него вредности за O^{2-}, S^{2-} и Se^{2-}. С друге стране *Паулингове* вредности показују већу правилност. Вредности које је *Паулинг* израчунао помоћу исте методе за VI и VII групу јонова добро се слажу с експерименталним вредностима. Ово захтева да се у једначини (1) уведе подесан корекциони фактор.

Показало се да се *Доброцветовљева* формула може преиначити на овај начин:

$$r^{m+} + r^{n-} - \frac{3}{4}(n/m)^2 = 2r^o \quad \cdots \quad (2)$$

Са корекционим чланом за III, IV, V, VI и VII групу добијају се ове вредности: 2.08, 0.75, 0.27, 0.08, 0.015.

Таблица II

	$m+$	r^{m+}	$n-$	r^{n-}	r^o једн. (1)	r^o једн. (2)	r^o Огледом
Cl	7+	0.25	1—	1.81	1.03	1.02	0.99
Br	7+	0.39	1—	1.96	1.17	1.16	1.14
I	7+	0.45	1—	2.19	1.32	1.31	1.33
O	6+	0.9	2—	1.45	0.77	0.73	0.74
S	6+	0.3	2—	1.90	1.1	1.06	1.04
Se	6+	0.4	2—	2.02	1.21	1.17	1.17
Te	6+	0.5	2—	2.22	1.36	1.32	1.37

У таблици 2 упоређени су ковалентни полупречници елемената VI и VII групе израчунати помоћу једначине (1)

Таблица III

	r^o наелектр. charge	Познати јон Known ion полупреч. radius		Непознати јон Unknown ion наелектр. charge	Једн. (1) Eq. (1)	(2) (2)	Паулинг *Pauling*
F	0.72	1—	1.36	7+	0.08	0.09	0.07
N	0.74	5+	0.1	3—	1.38	1.65	1.71
P	1.10	5+	0.35	3—	1.85	2.12	2.12
As	1.21	5+	0.45	3—	1.97	2.24	2.22
Sb	1.41	5+	0.55	3—	2.27	2.54	2.45
C	0.77	4+	0.15	4—	1.39	2.14	2.60
Se	1.17	4+	0.38	4—	1.96	2.71	2.71
Ge	1.22	4+	0.54	4—	1.90	2.65	2.72
Sn	1.40	4+	0.71	4—	2.09	2.84	2.84
B	0.88	3+	0.20	5—	1.56	3.54	—

и помоћу модификоване једначине (2). У таблици 3 вредности за непознате јонске полупречнике које претсказују обе једначине поред вредности које је добио *Паулинг* на основу таласне механике. Вредности добијене на основу *Доброцветовљеве* једначине поново су проверене.

Подаци за јонске полупречнике узети су из новог приручника *Ketelaar*[3]) изузев вредности за F^{1-}, O^{6+} и Br^{7+} који су узети из чланка *Доброцветова*. За r^o узете су вредности *Паулинга* које су модификовали *Schomaker* и *Stevenson*[4]).

Из таблица се види да су за VI и VII групу вредности добивене по једначинама (1) и (2) приближно једнаке, док за IV и V групу једначина (2) даје вредности које се боље слажу са теориским вредностима.

Физички отсек Алахабадског Универзитета,
Алахабад, Индија

Примљено 1 новембра 1954

SUMMARY

Relation Between the Atomic Radius and the Radii of Positive and Negative Ions

by

Yatendra Pal Varshni

Recently *Dobrocvetov* (1) has suggested a simple relation between the covalent radius of an atom and the radii of its positive and negative ions. The relation is

$$r^{m+} + r^{n-} = 2r^o \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

where m and n represent the ionic charges such that $m+n=8$; r^o is the covalent radius. The agreement between the calculated and the observed values of the covalent radius of elements of VI and VII groups of the periodic table is quite satisfactory. From this relation *Dobrocvetov* has also predicted the radii of B^{5+}, C^{4-}, N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} and F^{7+}. Theoretical calculations on wave mechanics, for similar ions have been made by *Pauling*[2]). The calculated values by *Dobrocvetov* and *Pauling* and the experimental values for VI and VII groups are collected in Table I (see serbian version).

It will be noticed that there is greatly disparity between the values predicted by *Dobrocvetov* and *Pauling*. The ionic radii of positive ions are known to vary regularly with change in the nuclear (see Table 3 of *Ketelaar* (3) p. 28) for isoelectronic ions. It is expected that similar behaviour will exist for negative ions, thus there should be a regular increase in radius with decrease in nuclear charge for such ions. Further, in analogy with positive ions the difference between the radii of N^{3-} and O^{2-} should be greater than the difference between radii of O^{2-} and F^{1-}. However *Dobrocvetov's* values do not seem to

conform to such behaviour, in as much as the values of N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} are *lower* than the values of O^{2-}, S^{2-} and Se^{2-}. On the other hand *Pauling's* values show a greater regularity. Further, the calculated values by the same method by *Pauling* for VI and VII groups ions are in good agreement with the experimental values. This suggests that a suitable correction term is required in formula (1).

It was found that *Dobrocvetov's* formula can be modified as follow:

$$r^{m+} + r^{n-} - \frac{3}{4}(n/m)^2 = 2r^0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

The correction term assumes the values 2.08, 0.75, 0.27, 0.08, 0.015 for the III, IV, V, VI and VII groups respectively.

Table II (see serbian version) compares the covalent radii of elements of VI and VII group as calculated by equation (1) and the modified equation (2). The predicted values for unknown ionic radii by the two equations along with *Pauling's* wave mechanical values are given in Table III. Fresh calculations from *Dobrocvetov's* equation have been made.

Data for the ionic radii have been taken from the recent compilation of *Ketelaar*[3]) excepting for the values of F^{1-}, O^{6+} and Br^{7+} which have been taken from *Dobrocvetov's* paper. The r^0 values are those of *Pauling* as modified by *Schomaker* and *Stevenson*[4]).

It will be observed that while for VI and VII groups the accuracy of eqs (1) and (2) is of the same order, for IV and V groups eq. (2) gives results which are in better agreement with he theoretical values.

Departement of Physics
Allahabad University
Allahabad, India

Received Nov. 1st, 1954.

Литература

1) *E. N. Dobrocvetov*, Bull. Soc. chim. Beograd **13**, 161 (1948);
2) Quoted in *C. D. Hodgman*: Handbook of Chemistry and Physics, (Chemical Rubber Publishing Co, Ohio);
3) *Ketelaar JAA*, Chemical Constitution, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1953;
4) *V. Schomaker* and *D. P. Stevenson*, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 37 (1941).

Топлота сагоревања и топлота стварања изомерних органских једињења

од

Н. А. Пушина

Питањем да ли постоји разлика у количини унутрашње енергије код различитих изомера органских једињења који се међусобно разликују различитим положајем појединих група, одн. супституената у молекулу, интересовао се још *Stohmann*[1]). Он је први почео да то питање проучава експериментално. У заједници са *Rodatz*-ом и *Herzberg*-ом *Stohmann* је одредио топлоту сагоревања изомерних крезола и дошао је до закључка да је њихова топлота сагоревања иста у границама експерименталних грешака. Касније, одређујући заједно са *Longbain*-ом[2]) топлоту сагоревања изомерних диоксибензола и неких других изомерних органских једињења, *Stohmann* је дошао до закључка да је топлота сагоревања орто-изомера обично већа него пара-изомера. Касније, *Barker*[3]), за разлику од *Stohmann*-а, нашао је извесну разлику у топлотама сагоревања изомерних крезола, док је код изомерних диоксибензола, такође за разлику од *Stohmann*-а, нашао да је њихова топлота сагоревања иста у границама експерименталних грешака. Топлоту сагоревања изомерних толуидина одређивали су *Petit*[4]) и *Swarts*[5]). Оба ова аутора нашли су извесну разлику у топлотним ефектима при сагоревању различитих изомера, међутим редослед величина код њих је различит, управо је супротан: код *Petit*-а је $m>o>p$, док је код *Swarts*-а $p>o>m$. Топлоту сагоревања изомерних нафтола одређивао је *Valeur*[6]), а изомерних нафтиламина *Lemoult*[7]), а затим *Milone* и *Rossignoli*[8]). Иако се код поменутих аутора запажају мале разлике у топлоти сагоревања α- и β-изомера, ипак су оне толико незнатне да можемо сматрати да леже у границама експерименталних грешака.

Ограничавајући се на наведене примере, који се непосредно односе на овај наш рад, указујемо само на чињеницу да, иако су се питањем величине топлоте сагоревања изомерних једињења интересовали, поред већ поменутих аутора, и многи термодинамичари као што су *Berthelot*, *Лугинин*, *Зубов*, *Roth*, *Richards* и др., ипак питање о разликама у количини унутрашње енергије различитих изомера све до данас не можемо сматрати потпуно решеним.

Тешкоћа решења овог питања састоји се у томе, што је разлика у величинама топлоте сагоревања и из ње израчунате топлоте стварања различитих изомера који се међусобно разликују само положајем појединих група у молекулу, ретко кад већа од 0,5% од величине топлотног ефекта који се одређује, и често лежи у границама експерименталних грешака. Те експерименталне грешке, чак и при врло пажљивом раду, износе 0,1—0,2% од величине која се одређује. Због тога, приступајући одређивању топлотног ефекта сагоревања. ми смо посветили нарочиту пажњу тачности експерименталног рада уопште, а посебно смо пазили на то, да би се добијени резултати могли међусобно упоређивати.

Поред топлоте сагоревања и топлоте стварања појединих чистих изомерних органских једињења, нас је у овом раду интересовала такође и топлота сагоревања и топлота стварања изомерних молекулских адиционих једињења која су изграђена из различитих изомера. Природно је било претпоставити да при различитим међусобним комбинацијама појединих изомерних компонената морају бити различите и њихове топлоте сагоревања и стварања.

Приликом калориметриских одређивања употребили смо најчистије органске препарате који су се могли набавити у трговини. Осим тога, пре употребе испитиване супстанце биле су пажљиво пречишћене вишеструким прекристалисавањем или дестиловањем у вакууму. Сагоревање је вршено у *Berthelot*-овој калориметриској бомби изнутра платинираној. Шољица за смештај испитиване супстанце била је такође од платине. *Beckmann*-ови термометри били су претходно упоређени са *Beckmann*-овим термометром, за кога је „Physikalisch-Technische Reichsanstalt“ установио величину степена као и неопходне корекције. Приликом калориметриских мерења у калориметар увек се стављало 2400,0 грама дестиловане воде собне температуре, од којих се 10 *мл* ставило помоћу пипете у саму бомбу, а која је вода служила за растварање азотне киселине која се стварала за време сагоревања. Ова азотна киселина одређивана је касније путем титрације. Приликом самих одређивања пазило се да брзина обртања мешалице у калориметру буде увек иста. Водени еквивалент калориметра, заједно са бомбом и свим осталим деловима, био је одређен према бензоевој киселини, за чији је топлотни ефекат сагоревања узета вредност од 6324 *кал/гр*. Десет узастопних мерења дали су просечну вредност воденог еквивалента нашег калориметра од 408 *кал*. Испитивана супстанца, у облику таблете или истопљене масе узимана је за спаљивање у таквој количини да би повишење температуре у калориметру износило 1,5°. При самом раду увек су се вршиле све неопходне корекције како у односу на *Beckmann*-ов термометар, тако и због расхлађивања калориметра за време самог одређивања.

Услед тога што су разлике величина топлотних ефеката при сагоревању различитих изомера појединих органских суп-

станци као и њихових међусобних комбинација, како је то наглашено, врло незнатне, то је за сваку испитивану супстанцу извршено по неколико, често по 7—8 пута, узастопних сагоревања. Према томе, можемо сматрати да су на овај начин добијени резултати у довољној мери тачни.

У таблицама наведене су: топлоте појединих сагоревања, средње вредности топлоте сагоревања при сталном притиску, изражене у *гр. кал/гр*, максимално отступање од средње вредности (означено у таб. са $\Delta^0/_0$) изражено у $^0/_0$, топлота стварања 1 грам-молекула једињења из елемената изражена у *ккал/мол* (*C* у облику графита — 94,27 *кал* и *H* — 34,12 *кал*)

Овај се рад састоји из два дела.

У првом делу наведени су резултати одређивања топлоте сагоревања и топлоте стварања 13 разних изомерних органских једињења, и то: *o*-, *m*- и *p*-крезола, *o*-, *m*- и *p*-диоксибензола, *o*-, *m*- и *p*-толуидина, α- и β-нафтола и α и β-нафтиламина.

У другом делу наведени су резултати одређивања топлоте сагоревања и топлоте стварања изомерних молекулских адиционих једињења састављених из горе наведених изомерних фенола, с једне стране, и изомерних амина, с друге стране, и то: α- и β-нафтиламина са *o*-, *m*- и *p*-крезолом и *o*-, *m*- и *p*-диоксибензолом, као и α- и β-нафтола са *o*-, *m*- и *p*-толуидином — укупно 18 разних изомерних молекулских органских једињења.

I Део

Топлота сагоревања и топлота стварања неких изомерних органских једињења

а) Изомерни крезоли

Резултати наших одређивања топлоте сагоревања изомерних крезола налазе се у таблици 1.

Таблица 1

Изомер	Појединa сагоревања-*гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
o-Крезол (крист.)	8130; 8127; 8138; 8131; 8127	8131	0,09
m-Крезол (течан)	8221; 8215; 8220; 8214; 8219	8217	0,05
p-Крезол (крист.)	8161; 8154; 8147; 8145; 8166; 8154; 8146; 8195	8155	0,13

Stohmann, *Rodatz* и *Herzberg*[1]) дају следеће вредности топлоте сагоревања изомерних крезола при сталном притиску:

	o-крезол	*m*-крезол	*p*-крезол
гр. кал/гр			
течан	8176	8157	8175
кристалан	8146	—	8152

Barker[8]) даје ове вредности:

o-крезол (крист.) 8170, *m*-крезол (теч.) 8163 и *p*-крезол (крист.) 8162 *гр. кал/гр.*

Топлота кристализације *o*-крезола, према одређивањима *Stohmann*-а износи 30,09 *гр. кал/гр*, а *p*-крезола, према *Bruner*-у[9]), износи 26,3 *гр. кал/гр.* Ако прерачунамо наше и *Barker*-ове вредности топлота сагоревања кристалних изомера крезола вредности за течне изомере при сталном притиску и добијене вредности упоредимо са вредностима *Stohmann*-а добићемо следећи преглед:

	o-крезол (течан)	*m*-крезол (теч.)	*p*-крезол (теч.)
гр. кал/гр			
Stohmann	8176	8157	8175
Barker	8148	8171	8164
Пушин	8169	8225	8189

Као што се из овог прегледа види, код *Stohmann*-а су међусобне разлике између топлоте сагоревања *o*-, *m*- и *p* крезола незнатне и не износе више од 0,2%. Због тога је *Stohmann* и закључио да је топлота сагоревања за сва три изомерна крезола иста у границама експерименталних грешака. Код *Barker*-а те разлике су такође незнатне и крећу се између 0,1 — 0,28%. Код нас су разлике знатно веће и износе 0,25 — 0,68% и, према томе, леже изнад граница експерименталних грешака. На основу тога можемо закључити да је топлота сагоревања различитих изомера крезола различита при чему највећу вредност даје *m*-изомер, а најмању *o*-изомер.

Према нашим одређивањима молекулска топлота сагоревања за изомерне крезоле (у течном стању) износи:

o-крезол (течан)	*m*-крезол (течан)	*p*-крезол (течан)
882,8 *ккал*	889,0 *ккал*	885,1 *ккал*

Одавде израчуната топлота стварања 1 грам-молекула течних крезола из елемената износи за:

o-крезол (течан)	*m*-крезол (течан)	*p*-крезол (течан)
50,6 *ккал*	44,4 *ккал*	48,3 *ккал*

Према томе, количина унутрашње енергије у молу *m*-крезола је за 6,2 *ккал* већа него *o*-крезола, а за 3,9 *ккал* већа него *p*-крезола.

б) Изомерни толуидини

Резултати наших одређивања топлоте сагоревања изомерних толуидина дати су у таблици 2.

Таблица 2

Изомер	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
о-Толуидин (течан)	8984; 8991; 8994; 8990	8990	0,07
т-Толуидин (течан)	9086; 9112	9099	0,14
р-Толуидин (крист.)	9016; 8996; 9009	9007	0,13

Топлота кристализације (одн. топљења) *р*-толуидина, према испитивањима *Battelli*-а[10]) износи 39,0 *гр. кал./гр.* Одавде за течан *р*-толуидин топлота сагоревања износи 9046 *гр. кал./гр.* Према томе, као и код крезола, највећа топлота сагоревања одговара *т*-крезолу, а најмања *о*-изомеру. Разлика у топлотама сагоревања између три изомерна толуидина (у течном стању) доста је знатна и износи 0,59%-1,2% тј. несумњиво лежи изван граница експерименталних грешака.

Топлоту сагоревања изомерних толуидина одређивали су *Petit*[4]) и *Swarts*[5]). Ако се наше вредности прерачунају за стални притисак и упореде са вредностима поменутих аутора, чији се резултати односе на стални притисак, добијамо за топлоте сагоревања изомерних толуидина овај преглед:

гр. кал/гр	*о*—толуидин (течан)	*т*—толуидин (течан)	*р*—толуидин (течан)
Petit	9007	9016	8952
Swarts	9049	9010	9083
Пушин	8999	9108	9055

Из овог се прегледа види да се резултати три наведена аутора међусобно разликују како у погледу апсолутних вредности топлота сагоревања, тако и у погледу редоследа тих вредности за *о*-, *т*- и *р*-изомере толуидина.

У сагласности са нашим резултатима молекулска топлота сагоревања при сталном притиску изомерних толуидина износи за 1 *гр. мол*:

о—толуидин (течан)	*т*—толуидин (течан)	*р*—толуидин (течан)
963,6 *ккал*	976,1 *ккал*	969,4 *ккал*

Топлота стварања 1 грам-молекула изомерних толуидина износи за:

о—толуидин	*т*—толуидин	*р*—толуидин
+4,0 *ккал*	−8,5 *ккал*	−1,8 *ккал*

Према томе разлика у количини унутрашње енергије за 1 *гр.—мол* износи:

т—*о*—толуидин	*т*—*р*—толуидин	*о*—*р*—толуидин
12,5 *ккал*	6,7 *ккал*	5,8 *ккал*

в) Изомерни диоксибензоли

У таблици 3 наведени су резултати одређивања топлоте сагоревања изомерних диоксибензола:

Таблица 3

Изомер	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
Пирокатехин (крист.)	6233; 6247; 6241	6240	0,11
Резорцин (крист.)	6222; 6230; 6220	6224	0,10
Хидрохинон (крист.)	6200; 6203: 6208	6204	0,06

За разлику од крезола и толуидина, највећу топлоту сагоревања има *о*-изомер, а најмању *р*-изомер, управо онако како је то констатовао и *Stohmann*. Међусобне разлике у топлоти сагоревања изомерних диоксибензола износе 0,26 — 0,58%. Те разлике, истина, нису толико знатне, али ипак леже изван граница експерименталних грешака. Као што је раније поменуто, топлоту сагоревања сва три изомерна диоксибензола одредили су *Stohmann* и *Langbein*[2]), а касније *Barker*[3]), док су, осим тога, топлоту сагоревања *р*-диоксибензола одредили још и *Bertholet* са *Luginin*-ом[11]), *Valeur*[12]) и *Berner*[13]). Упоређивањем вредности, које дају поменути аутори, са нашим вредностима топлоте сагоревања изомерних диоксибензола добијамо следећи преглед, у коме бројеви означавају број *гр. кал* за 1 *гр* одговарајућег изомера:

	Stohmann	*Berthelot*	*Valeur*	*Berner*	*Barker*	*Пушин*
Пирокатехин	6226	—	—	—	6221	6240
Резорцин	6210	—	—	—	6212	6224
Хидрохинон	6209	6229	6229*	6200	6219	6204

Као што се из овог прегледа види, наше вредности се не разликују много од вредности *Stohmann*-а и *Barker*-а. Исто тако се види да су код поменутих аутора међусобне разлике у вредностима топлотних ефеката различитих изомера незнатне и леже у границама експерименталних грешака, што није случај код нас.

Из резултата наших одређивања следује да молекулске топлоте сагоревања изомерних диоксибензола при сталном притиску износе за 1 *гр-мол*:

пирокатехин	резорцин	хидрохинон
687,0 *ккал*	685.2 *ккал*	683,0 *ккал*

*) *Swietoslawski* [Journ. chim. phys. 22, 399 (1925)] унео је извесне исправке у одређивања *Valeur*-а, после чега његова вредност износи 6213 место 6229.

Топлота стварања 1 *гр-мола* из елемената износи за

пирокатехин	резорцин	хидрохинон
83,8 *ккал*	85,6 *ккал*	87,8 *ккал*

Према томе, разлике у количини унутрашње енергије за 1 *гр-мол* изомерних диоксибензола износе за:

о—т—изомер	*т—р*—изомер	*о—р*—изомер
1,8 *ккал*	2,2 *ккал*	4,0 *ккал*

г) Изомерни нафтоли

У таблици 4 дати су резултати одређивања топлоте сагоревања изомерних нафтола.

Таблица 4

Изомер	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
α—Нафтол	8250; 8246; 8262; 8256; 8269; 8250	8256	0,16
β—Нафтол	8240; 8223; 8233; 8242; 8245	8237	0,17

Разлика између топлота сагоревања α— и β—изомера износи 19 *гр. кал/гр* или 0,23% од измерених вредности топлотног ефекта, управо толико колико и код изомерних нафталина (види код нафталина).

Топлоту сагоревања изомерних нафтола одредио је у своје време *Valeur*[6]). У следећем прегледу имамо његове и наше вредности:

	α—нафтол	β—нафтол
Valeur	8248*) *гр. кал/гр*	8260*) *гр. кал/гр*
Пушин	8256 „	8237 „

Према нашим испитивањима молекулска топлота сагоревања изомерних нафтола при сталном притиску износи за 1 *гр.—мол* за: α-нафтол 1191 *ккал*, а за β—нафтол 1188 *ккал*.

Топлота стварања 1 *гр-мола* нафтола из елемената износи за α—нафтол 25,2 *ккал*, а за β—нафтол 28,2 *ккал*.

Према томе, разлика у количини унутрашње енергије за 1 *гр-мол* код α—нафтола је за 3 *ккал* већа него код β—нафтола.

д) Изомерни нафтиламини

Резултати наших одређивања топлоте сагоревања изомерних нафтиламина налазе се у таблици 5 (в. стр. 538).

Разлика у топлотама сагоревања α- и β-нафтиламина износи 20 *гр. кал/гр* или 0,28% од измерене вредности топлотних ефеката, управо толико колико и код изомерних

*) Ове вредности *Valeur*-а после извесних корекција *Swietoslawski*-а [Journ. chim. phys. 22, 395 (1925)] износе за α-нафтол 8226, а за β-нафтол 8238.

нафтола. Исто тако као и код нафтола и код нафтиламина топлотни ефекат сагоревања α-изомера је нешто већи него β-изомера.

Таблица 5

Изомер	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
α-Нафтиламин (крист.)	8876; 8871; 8854; 8857; 8872; 8857	8865	0,12
β-Нафтиламин (крист.)	8843; 8836; 8856; 8841; 8852; 8851; 8836	8845	0,12

Ако упоредимо наше вредности топлоте сагоревања изомерних нафтиламина са вредностима других аутора, које смо нашли у расположивој литератури, добијамо следећи преглед, у коме бројеви означавају број *гр. кал/гр.*

	Lemoult[7])	*Milione*[8])	Пушин
α-нафтиламин	8873*	8837	8865
β-нафтиламин	8857*	8828	8845

Као што видимо, топлоте сагоревања појединих изомера код разних аутора међусобно се разликују; међутим, код свих је топлота сагоревања α-изомера већа него β-изомера.

Молекулска топлота сагоревања изомерних нафтиламина при сталном притиску износи за *гр.-мол*: за α-нафтиламин 1270 *ккал.*, а за β-нафтиламин 1267 *ккал.*

Топлота стварања 1 *гр.* мола нафтиламина из елемената износи за α--нафтиламин -19,6 *ккал*, а за β-нафтиламин -16,6 *ккал.* Према томе, разлика у количини унутрашње енергије између α- и β-изомера за 1 *гр.* -мол износи 3 *ккал*, управо толико колико и код оба изомерна нафтола.

Упоређујући добијене резултате за сва испитана изомерна једињења видимо да је топлота сагоревања, а, према томе, и топлота сагоревања из елемената, *о*-,*m*- и *p*-изомера крезола, диоксибензола и толуидина, као и α- и β-изомера нафтола и нафтиламина различита за различите изомере појединог испитаног органског једињења. Код крезола и код толуидина топлота сагоревања *m*-изомера је највећа, док *о*-изомера је најмања. Код диоксибензола она је највећа код *о*-изомера, а најмања код *p*-изомера. Код нафтола и нафтиламина α-изомери дају већи топлотни ефекат сагоревања него β-изомери. Само се по себи разуме да, што се тиче топлоте стварања из елемената, распоред изомера поменутих једињења је обрнут. Исто тако

* Преме корекцији *Swietoslawski*-а и *Popov*-а [*Journ. chim. phys.* 22 395 (1925)] топлота сагоревања α-нафтиламина износи 8828, а β-нафталимина 8812 *гр. кал/гр.*

видимо да изомерни крезоли, диоксибензоли и нафтоли настају из елемената уз издвајање топлоте, док изомерни нафтиламини и *m*- и *p*-толуидин настају уз апсорбовање топлоте. Изузетак од тога чини *o*-толуидин, чије је стварање праћено незнатним позитивним топлотним ефектом.

II Део

Топлота сагоревања и топлота стварања изомерних молекулских једињења амина са фенолима

Познато је да изомерни нафтиламини а исто тако и толуидини стварају молекулска адициона једињења са изомерним крезолима, диоксибензолима и нафтолима. Већина ових једињења има еквимолекулски састав, тј. одговарају типу 1:1. У овом раду ми смо одредили топлоту сагоревања и топлоту стварања из компонената молекулских једињења састављених из различитих комбинација поменутих изомерних амина и фенола. Та једињења ми смо добијали топлењем еквимолекулских количина одговарајућих чистих компонената. Пошто је истопљена маса очврснула, ми смо још једанпут поново топили и очвршњавали да би добили потпуну хомогену масу. На тај начин добијена једињења таблетирали смо и онда у виду таблете сагоревали у калориметарској бомби.

Познавајући топлоту сагоревања молекулског једињења и топлоте сагоревања појединих компонената, није било тешко израчунати и топлоту стварања даног једињења из његових компонената.

А. Једињења нафтиламина са креволима

Постојање молекулског једињења α- и β-нафтиламина са *o*-,*m*- и *p*-крезолом као и еквимолекулски састав свих ових 6 једињења доказали су у своје време *Н. Пушин* и *Д. Басара*[14]). Ова се једињења топе на температурама, које леже изнад собне температуре, изузимајући једињење α-нафтиламина са *m*-крезолом, које се топи на +17°.

а) Једињења α-нафтилаамина с изомерним крезолима

Резултати наших одређивања налазе се у таблици 1. Наведени топлотни ефекат сагоревања односи се на 1 *гр.* одговарајућег еквимолекулског једињења, одн. означавају *гр. кал/гр.*

Таблица 1

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања	Средња вредност гр. кал/гр	Δ %
α-нафтиламин-*o*-крезолат (крист.)	8481; 8465; 8499	8482	0,20
α-нафтиламин-*m*-крезолат (течан)	8434; 8463; 8456	8451	0,20
α-нафтиламин-*p*-крезолат (крист.)	8474; 8471; 8471	8472	0,02

1 *гр* еквимолекулског једињења нафтиламина са креволом садржи 0,5697 *гр* нафтиламина и 0,4303 *гр* крезола. Имајући у виду да 1 *гр* α-нафтиламина при сагоревању даје 8865 *гр. кал*, а 1 *гр* *о*-крезола 8131 *гр. кал*, *т*-крезола (течног) 8217 *гр. кал* и *р*-крезола 8155 *гр. кал* можемо израчунати топлотни ефекат за случај кад би α-нафтиламин са крезолима на место једињења давао само механичке смеше компонената. У том случају 1 *гр* еквимолекулске смеше компонената приликом сагоревања дао би следеће топлотне ефекте:

α-нафтиламин + *о*-крезол	8548 *гр. кал*
α-нафтиламин + *т*-крезол	8585 „
α-нафтиламин + *р*-крезол	8559 „

Пошто се α-нафтиламин-*т*-крезолат топи на 17°, то се он у калориметарској бомби пред сагоревањем налазио у течном стању. Због тога за упоређивање топлота стварања из компонената сва три изомерна α-нафтиламин-крезолата потребно је увести извесну корекцију. Топлота топљења α-нафтиламина, према испитивањима *Stillmann-a*[15]), износи 25,59 *гр. кал/гр*. Топлота кристализације *т*-крезола до сада није одређена. За топлоту кристализације *о*-крезола *Stohmann*[1]) даје вредност 30,09 *гр. кал/гр*, а *р*-крезола 22,77 *гр. кал/гр*. Ако за топлоту кристализације *т*-крезола узмемо средњу вредност од округло 26 *гр. кал/гр*, што можемо да учинимо без велике грешке, јер 3—4 *гр. кал* не мењају осетно крајњи резултат, и ову вредност од 26 *гр. кал* узмемо за α-нафтиламин-*т*-крезолат, то ће његова топлота сагоревања у кристалном стању износити 8425 *гр. кал/гр*. Међутим, топлота сагоревања еквимолекулске смеше кристалног α-нафтиламина и кристалног *т*-крезола износила би 8574 *гр. кал/гр*. Одавде следује да топлота стварања из компонената 1 *гр* молекулског једињења у кристалном стању износи за:

α-нафтиламин-*о*-крезолат	8548 – 8482 =	66 *гр. кал*
α-нафтиламин-*т*-крезолат	8574 – 8425 =	149 „
α-нафтиламин-*р*-крезолат	8559 – 8472 =	87 „

б) Једињења β-нафтиламина с изомерним крезолима

У таблици 2 дати су резултати наших одређивања топлоте сагоревања 1 грама изомерних једињења β-нафтиламина са изомерним крезолима.

Таблица 2

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
β – нафтиламин-*о*-крезолат (крист.)	8513; 8519; 8517	8516	0,04
β – нафтиламин-*т*-крезолат (крист.)	8510; 8516; 8520	8515	0,06
β – нафтиламин-*р*-крезолат (крист.)	8518; 8522; 8524	8521	0,04

Пошто 1 *гр* β-нафтиламина при сагоревању даје 8845 *гр. кал*, *о*-крезола 8131 *гр. кал*, *т*-крезола (течног) 8217 *гр. кал* и *р*-крезола 8155 *гр. кал*, то можемо израчунати топлотне ефекте са онај случај, када би компоненте на место једињења давале само механичке смеше. У том случају при сагоревању 1 грама еквимолекулске смеше компонената добили би за:

β-нафтиламин + *о*-крезол – 8538 *гр. кал*
β-нафтиламин + *т*-крезол – 8575 „
β-нафтиламин + *р*-крезол – 8549 „

Одавде се израчунава топлота стварања 1 грама еквимолекулског једињења из компонената, и то за:

β-нафтиламин-*о*-крезолат : 8538 — 8516 = 22 *гр. кал*
β-нафтиламин-*т*-крезолат : 8575 — 8515 = 60 „
β-нафтиламин-*р*-крезолат : 8549 — 8521 = 28 „

Б. Једињења нафтиламина са диоксибенволима

а) Једињења α-нафтиламина са изомерним диоксибензолима

Према *Philipp*-у и *Smith*-у[16]) α-нафтиламин гради са пирокатехином молекулско једињење састава: 2 мол. α-нафтиламина + 1 мол. пирокатехина (тип 2:1), а са резорцином и хидрохиноном гради једињења еквимолекулског састава (тип 1:1). Сва та молекулска једињења чврста су на собној температури. Приликом одређивања топлоте сагоревања за све три комбинације биле су приправљене смеше еквимолекулског састава.

У талблици 3 наведени су резултати одређивања топлоте сагоревања молекулских једињења α-нафтиламина са изомерним диоксибензолима, при чему се наведени топлотни ефекти односе на 1 грам одговарајуће супстанце.

Таблица 3

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
α-нафтиламин-пирокатехинат (крист.)	7682; 7684; 7673	7680	0,09
α-нафтиламин-резорцинат (крист.)	7685; 7683; 7697; 7703	7692	0,14
α-нафтиламин-хидрохинонат (крист.)	7696; 7690	7693	0,08

1 грам еквимолекулског једињења нафтиламина са резорцином и хидрохиноном садржи 0,5652 *гр* нафтиламина и 0,4348 *гр* одговарајућег диоксибензола, а 1 грам једињења нафтиламина са пирокатехином (тип 2:1) садржи 0,7223 *гр* нафтиламина и 0,2777 *гр* пирокатехина. Кад би се на место молекулских једињења компоненте при топљењу стварале механичке смеше, то би 1 *гр* оваквих смеша морао при сагоревању дати:

α—нафтиламин + пирокатехин (2:1) 8135 *гр. кал*
α—нафтиламин + резорцин (1:1) 7718 „
α—нафтиламин + хидрохинон (1:1) 7707 „

Одавде се израчунава топлота стварања 1 грама еквимолекулског једињења α-нафтиламина са резорцином и хидрохиноном, која износи за:

α-нафтиламин-резорцинат (тип 1:1) : 7718—7692=26 *гр. кал*
α-нафтиламин-хидрохинонат (тип 1:1) : 7707—7693=14 "

Пошто је 1 грам еквимолекулске смеше α-нафтиламина са пирокатехином, који садржи 0,2174 *гр* несједињеног, слободног пирокатехина, дао при сагоревању 7680 *гр кал.* није тешко израчунати да би 1 грам чистог једињења α-нафтиламина-пирокатехината, грађеног по типу 2:1 дао 8079 *гр. кал.* Одавде топлота стварања из компонената 1 грама α-нафтиламина-пирокатехината износи:

α-нафтиламин-пирокатехинат (тип 2:1) : 8135—8079=57 *гр. кал.*

б) Једињења β-нафтиламина са изомерним диоксибензолима

Према истраживањима *R. Kremann*-а и *Csanyi*-а[17]) нафтиламин, за разлику од α-нафтиламина, гради са пирокатехином као и са резорцином адициона једињења еквимолекулског састава, док са хидрохиноном гради једињење које је састављено из 2 мол. β-нафтиламина и 1 мол. хидрохинона (тип 2:1). Сва ова једињења чврста су на собној температури. Приликом одређивања топлоте сагоревања и за ове системе биле су приправљене смеше еквимолекулског састава.

Резултати наших одређивања топлоте сагоревања изомерних једињења β-нафтиламина са изомерним диоксибензолима налазе се у таблици 4.

Таблица 4

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
β-нафтиламин-пирокатехинат (крист.)	7669; 7654; 7657	7660	0,12
β-нафтиламин-резорцинат (крист.)	7668; 7676; 7663; 7683	7673	0,13
β-нафтиламин-хидрохинонат (крист.)	7688; 7680	7684	0,05

1 грам β-нафтиламина при сагоревању даје 8845 *гр. кал.* Одавде, на начин као и у претходним случајевима, можемо израчунати топлотне ефекте, које би дао 1 грам еквимолекулске смеше, кад би на место једињења компоненте давале само механичке смеше. У том случају имали би за:

β-нафтиламин + пирокатехин 7712 *гр. кал*
β-нафтиламин + резорцин (1:1) 7708 *гр. кал.*
β-нафтиламин + хидрохинон (2:1) 8113 "

Одавде можемо израчунати и топлоту стварања из компонената 1 грама еквимолекулског једињења β-нафтиламина са пирокатехином и резорцином, а која износи за.

β-нафтиламин-пирокатехинат : 7712 — 7660 = 52 *гр. кал*
β-нафтиламин-резорцинат : 7708 — 7673 = 35 "

За молекулско једињење β нафтиламина са хидрохиноном (тип 2:1) рачун, сличан претходном случају, даје топлоту сагоревања од 8097 *гр. кал* за 1 грам једињења. Одавде се израчунава таплота стварања из компонената 1 грама једињења, која износи за:

β-нафтиламин-хидрхинонат : 8113—8097 = 16 *гр. кал*

B. Једињења толуидина са нафтолима

Од укупно 6 комбинација, које су могуће за изомерне толуидине (*о*-,*т*- и *р*-) са α- и β-нафтолом, методом термиске анализе несумњиво је доказано само за две комбинације, наиме за *р*-толуидин + α-нафтол[18]) и *р*-толуидин + β-нафтол[19]), да компоненте граде еквимолекулска једињења (тип 1:1). Што се тиче осталих 4 комбинација, у расположивој литератури ми нисмо нашли податке да су њихови дијаграми топљења проучени.

а) Једињења изомерних толуидина са α-нафтолом

Резултати наших одређивања топлоте сагоревања еквимолекулских продуката топљења изомерних толуидина са α-нафтолом дати су у таблици 5.

Таблица 5

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
о-толуидин + α-нафтол (крист.)	8560; 8562; 8552; 8565; 8551	8558	0,08
т-толуидин + α-нафтол (крист.)	8537; 8550; 8551	8546	0,11
р-толуидин + α-нафтолат (крист.)	8573; 8562; 8568	8568	0,06

1 грам еквимолекулске механичке смеше изомерних толуидина са α-нафтолом треба да дâ следеће топлотне ефекте сагоревања:

о-толуидин (течан) + α-нафтол (чврст) — 8570 *гр. кал*
т-толуидин (течан) + α-нафтол (чврст) — 8617 "
р-толуидин (чврст) + α-нафтол (чврст) — 8595 "

Одавде можемо да израчунамо топлоту стварања 1 грама еквимолекулског једињења из компонената за:

о-толуидин-α-нафтолат (ако постоји): 8570 — 8558 = 12 *гр. кал*
т-толуидин-α-нафтолат (ако постоји): 8617 - 8546 = 71 "
р-толуидин-α-нафтолат: 8595 — 8568 = 27 "

б) Једињења изомерних толуидина са β-нафтолом

У таблици 6 налазе се резултати наших одређивања топлоте сагоревања еквимолекулских продуката топљења изомерних толуидина са β-нафтолом.

Таблица 6

Изомерно једињење	Појединачна сагоревања *гр. кал/гр*	Средња вредност *гр. кал/гр*	Δ %
о-толуидин + β-нафтол (крист.)	8535; 8546; 8540; 8549; 8538	8541	0,09
т-толуидин + β-нафтол (крист.)	8546; 8544; 8540; 8551; 8540	8544	0,08
р-толуидин-β-нафтолат (крист.)	8555; 8549; 8559; 8544; 8560	8553	0,10

1 грам еквимолекулске механичке смеше изомерних толуидина са β-нафтолом дао би, према рачуну као и у претходном случају, следеће топлотне ефекте сагоревања:

о-толуидин (течан) + β-нафтол (чврст) — 8559 *гр. кал*
т-толуидин (течан) + β-нафтол (чврст) — 8606 "
р-толуидин (чврст) + β-нафтол (чврст) — 8584 "

Топлотни ефекат стварања из компонената 1 грама еквимолекулског једињења износио би за

о-толуидин-β-нафтолат (ако постоји) — 8559 — 8541 = 18 *гр. кал.*
т-толуидин-β-нафтолат (ако постоји) — 8606 — 8544 = 62 "
р-толуидин-β-нафтолат — 8584 — 8553 = 31 "

Добијени резултати показују да сва проучена молекулска једињења изомерних нафтиламина са изомерним крезолима и диоксибензолима као и изомерних толуидина са изомерним нафтолима настају са позитивним топлотним ефектом, тј. да су егзотермна.

Приликом настајања молекулских једињења из α-нафтиламина и изомерних крезола ослобађа се знатно више топлоте него из β-нафтиламина и истих крезола. Из тога следује да је α-нафтиламин јача база од β-нафтиламина. Овај закључак потврђују и радови *Н. Пушина* и *Д. Басаре*[14]), који су проучавали дијаграме топљења α- и β-нафтиламина са изомерним крезолима. У системима α-нафтиламина са изомерним крезолима на дијаграмима топљења постоје отворени максимуми, који карактеришу једињења која се топе без разлагања, јер су довољно стабилна. Међутим, у системима β-нафтиламина са истим крезолима дијаграми топљења се карактеришу прелазним тачкама, што значи да дотична једињења постоје само у кристалној фази, а при топљењу се распадају на своје компоненте, јер су мање стабилна. Ова појава је вероватно у вези с тиме, што чисти α-нафтиламин садржи у себи већу количину унутрашње енергије јер приликом сагоревања издваја већу количиу топлоте него његов β-изомер, β-нафтиламин.

Што се тиче изомерних крезола, то *m*-изомер, градећи молекулска једињења са изомерним нафтиламинима, излучује највећу количину топлоте, док *o*-изомер у истим случајевима даје најмањи топлотни ефекат. Од изомерних диоксибензола, приликом грађења молекулских једињења са изомерним нафтиламинима, највећи топлотни ефекат запажа се код *o*-изомера, пирокатехина, а најмањи код *p*-изомера, хидрохинона. Узимајући у обзир да при сагоревању чистих изомера крезола и диоксибензола запажамо исти редослед вредности топлотних ефеката, и овде смо принуђени да доводимо у везу топлоту стварања молекулских једињења са количином унутрашње енергије одговарајућих компонената односно одговарајућих изомера. Очивидно је да се при настајању молекулских једињења запажа већи топлотни ефекат у оној комбинацији, која је састављена из компонената са већом количином унутрашње енергије.

Што се тиче молекулских једињења изомерних толуидина са α- и β-нафтолом, коначни закључак о њима можемо да дамо онда кад се буде доказао њихов састав (тип), бил методом термиске анализе, било на који други начин.

Извод

У првом делу овог рада одређена је топлота сагоревања и топлота стварања из елемената изомерних крезола, диоксибензола, толуидина, нафтола и нафтиламина. У таблици I наведени су резултати наших испитивања, из којих се види да је топлота сагоревања као и топлота стварања из елемената различита за различите изомере испитаних органских једињења.

Таблица I

Изомер	*Cresol (liquid)* Крезол (течан)			*Dioxybenzene (cryst.)* Диоксибензол (крист.)			*Toluidine (liquid)* Толуидин (течан)		
	топлота сагоревања при сталном притиску *heat of combustion at constant pressure*		топлота стварања *heat of formation*	топлота сагоревања при сталном притиску *heat of combustion at constant pressure*		топлота стварања *heat of formation*	топлота сагоревања при сталном притиску *heat of combustion at constant pressure*		топлота стварања *heat of formation*
	гр кал за гр gr kal/gr	*Ккал за мол Kg. cal/mol*		*гр. кал за гр gr. cal/gr*	*Ккал за мол Kg. cal/mol*		*гр. кал за гр gr. cal/gr*	*Ккал за мол Kg. cal/mol*	
орто-*o*	8169	882,8	50,6	6240	687,0	83,8	8999	963,6	+ 4,0
мета-*m*	8225	889,0	44,4	6224	685,2	85,6	9108	976,1	— 8,5
пара-*p*	8189	885,1	48,3	6204	683,8	87,8	9055	969,4	— 1,8
	Нафтол (крист.) *Napthol (cryst.)*			Нафтиламин (крист.) *Naphthylamine (cryst.)*					
α—	8256	1191	25,2	8965	1270	— 19,6			
β—	8237	1188	28,2	8845	1267	— 16,6			

У другом делу одређена је топлота сагоревања и топлота стварања из компонената изомерних молекулских једињења α- и β-нафтиламина са изомерним крезолима и диоксибензолима. Резултати наших одређивања дати су у таблици II.

Таблица II

	α—нафтиламин α—Naphthyl amine		β—нафтиламин β—Naphthyl amine	
	Топлота сагоревања Heat of combustion	Топлота стварања Heat of formation	Топлота сагоревања Heat of combustion	Топлота стварања Heat of formation
	гр. кал/гр gr-cal/gr	гр. кал/гр gr-cal/gr	гр. кал/гр gr-cal/gr	гр. кал/гр gr-cal/gr
o—крезолат (*o*—cresolate)	8482	66	8516	22
m—крезолат (*m*—cresolate)	8425	149	8515	60
p—крезолат (*p*—cresolate)	8472	87	8521	28
пирокатехинат (Pyrocatecholate)	7680	56	7660	52
Резорцинат (Resorcinolate)	7692	26	7673	35
Хидрохинонат (Hydroquinonate)	7693	14	7684	16

Испитивања су показала да несумњиво постоји веза између топлоте стварања изомерних молекулских једињења и количине унутрашње енергије одговарајућих изомерних компонената. Тако при стварању молекулских једињења α- и β-нафтиламина и изомерних крезола и диоксибензола највећи топлотни ефекат запажа се у оној комбинацији, која ја састављена из компонената са већом количином унутрашње енергије.

Завод за физичку хемију и електрохемију
Техничког факултета Универзитета
у Београду

Примљено децембра 1948

SUMMARY

Heats of Combustion and Heats of Formation of Isomeric Organic Compounds

by
N. A. Pushin

The heats of combustion and the heats of formation of isomeric cresols, isomeric dioxybenzenes, isomeric toluidines, α- and β-Naphthol and α- and β-Naphthyl amines have been determined. The results are given in Table I.

The heats of combustion as well as the heats of formation of compounds formed of naphthyl amines with cresols and dioxybenzenes have also been determined. The results are given in Table II.

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Technical Faculty Universiy of Beograd.

Received December, 1948.

Литература

1) *F. Stohmann, P. Rodatz* u. *H. Herzberg*, Journ. prakt. Chem. (2) **34**, 314 (1886);
2) *F. Stohmann* u. *H. Langbein*, Journ. prakt. Chem. (2) **45**, 305 (1892);
3) *M. F. Barker*, Journ. physical. Chem **29**, 1345 (1925);
4) *P. Petit*, Ann. chim. phys. (6) **18**, 145 (1889);
5) *F. Swarts*, Bull. Acad. Roy. Belg. **43**, (1909); Chem. Zbl. (1909) I, 1989;
6) *A. Valeur*, Ann. chim. phys. (7) **21**, 470 (1900)
7) *P. Lemoult*, Ann. chim. phys. (8) **10**, 412 (1907);
8) *M. Milone* e *P. Rossignoli*, Atti R. Accad. Sc. Torino **67**, 140 (1932); Chem. Zbl. (1932), II, 1275;
9) *L. Bruner*, B. **27**, 2106 (1894);
10) *Battelli*, Atti Ist. Ven. (6) 3, 1781 (1884); Rend. Lincei **1**, 621 (1885); *Land. Börnst.* Phys. chem. Tab. 1912, 832;
11) *M. Berthelot* et *Luginin*, Ann. chim. phys. (6) **13**, 337 (1888);
12) *A. Valeur*, Ann. chim. phys. (7) **21**, 470 (1900);
13) *E. Berner*, Ztschr. physikal. Chem. **117**, 83 (1925);
14) *N. Puschin* u *D. Basara*, Monatsh. Chem. **48**, 51 (1927);
15) *J. M. Stillmann* u. *R. E. Swain*, Ztscht. physikal. Chem. **29**, 710 (1889);
16) *J. C. Philipp* a. *S. H. Smith*, Journ. Chem. Soc. London, **87**, 1735 (1905)
17) *R. Kremann* u. *W. Csahyi*, Monatsh. Chem. **37**, 755 (1916);
18) *J. C. Philipp*, Trans. Chem. Soc. London **83**, 832 (1903); *K. Beck* u. *K. Eboinghaus*, B. **39**, 3874 (1906);
19) *R. Kremann* u. *W. Strohschneider*, Monatsh. Chem. **39**, 571 (1918); *R. Kremann, E. Lupfer* u. *O. Zawodski*, Monatsh. Chem. **41** 99 (1920).

Особине раствора дикарбонских киселина у сумпорној киселини и дијаграми стања*)

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

После упознавања понашања нижих масних засићених киселина у бинарним смешама са сумпорном киселином (1, 2, 3), пришли смо испитивању раствора засићених дикарбонских киселина у сумпорној киселини, нарочито с обзиром на њихове базне особине у овим системима.

Понашањем дикарбонских киселина према сумпорној киселини бавили су се први *Hoogewerff* и *van Dorp* (4), који наводе да су успели да награде адициона једињења читавог низа органских киселина са сумпорном киселином. Од засићених дикарбонских киселина они тврде да су справили адициона једињења ћилибарне и фталне киселине са сумпорном киселином у односу 1 : 1, поред истих оваквих једињења са неким незасићеним дикарбонским киселинама (фумарна, мезаконска). Поред тога справили су они адиционо једињење бензоеве киселине са сумпорном киселином 1 : 1, и иста таква једињења са низом супституисаних бензоевих киселина. Касније су *Kendall* и *Carpenter* (5) израдили дијаграм стања за систем сумпорна киселина — глутарна киселина и констатовали настајање једињења 1 : 1, а на исти начин су потврдили и настајање једињења 1 : 1 између сумпорне и бензоеве киселине, чиме су резултати *Hoogewerff*-а и *van Dorp*-а били досада углавном потврђени.

Криоскопском методом испитивали су понашање дикарбонских киселина и бензоеве киселине у сумпорној киселини *Hantzsch* (6) и *Oddo* и *Casalino* (7), који су нашли да ове киселине показују у сумпорној киселини половину до две трећине своје молекулске тежине, што значи да су у сумпорној киселини јонизоване. *Treffers* и *Hammett* (8) су за бензоеву киселину утврдили снижење тачке топљења двоструко веће од онога које изазивају неелектролити у сумпорној киселини. *L. P. Hammett* (9) и *L. F. Audrieth* и *J. Kleinberg* (10) изнели су претпоставку да троструко веће снижење тачке топљења него што је снижење код неелектролита, које изазивају дикарбонске киселине у сумпорној киселини, треба приписати стварању анхидрида ових киселина у сумпорној киселини.

---

*) Саопштено на III Саветовању хемичара Н Р Србије, јануара 1954.

Ако би се на основу овога литературног материјала покушало да објасни понашање дикарбонских киселина према сумпорној киселини и да се упореди са понашањем монокарбонских киселина, видело би се да из њега произилазе две противречности: с једне стране ако монокарбонске киселине граде једињења 1 : 1 са сумпорном киселином, онда није јасно зашто не долазе до изражаја базне особине обеју карбоксилних група у дикарбонским киселинама и зашто се не граде једињења 1 мол дикарбонске киселине : 2 мола сумпорне киселине, а с друге стране ако се на основу криоскопских испитивања претпостави стварање анхидрида киселина, онда се не може објаснити настајање адиционих једињења, која су добијена у кристалном стању.

Непосредни циљ овога рада је стога био да се што потпуније упозна понашање дикарбонских киселина према сумпорној киселини и да се наведене противречности разјасне.

У овом правцу испитиване су следеће дикарбонске киселине: малонска, ћилибарна, адипинска и фтална. Оксална киселина, која се разлаже у сумпорној (11), није долазила у обзир за испитивања. И малонска киселина, која се такође разлагала у извесној мери, није могла доћи у обзир за израду дијаграма стања због неизбежне примене виших температура које знатно убрзавају разлагање. Стога су дијаграми стања израђени само са ћилибарном, адипинском и фталном киселином. Раствори дикарбонских киселина у сумпорној киселини испитани су у погледу вискозитета, електричне проводљивости, индекса преламања и густина све до концентрације засићења на 25° и 40°. Поређења ради у ова испитивања укључена је и бензоева киселина, која је јача од сирћетне и има сложенији молекул, те је боље одговарала за поређење са дикарбонским киселинама од сирћетне киселине. Вискозитет, електричну проводљивост и густину раствора бензоеве киселине у сумпорној киселини испитивали су *Gillespie* и *Wasif* (12) до концентрације приближно 5 мол %. Наша испитивања, међутим, протежу се на концентрованије растворе све до концентрације од 15, односно 20 мол %, и обухватају поред вискозитета, електричне проводљивости, густина и температура топљења такође и индекс преламања.

У вези са напред наведеном претпоставком о стварању анхидрида дикарбонских киселина у њиховим растворима у сумпорној киселини, испитали смо такође и понашање фталног анхидрида у њој. Дијаграм стања система фтални анхидрид-сумпорна киселина покушали су да израде *Kendall* и *Carpenter* (5), но без успеха. Нама је пошло за руком да израдимо дијаграм стања овога система, а поред тога смо испитали и особине раствора фталнога анхидрида у сумпорној киселини. Електричну проводљивост фталног анхидрида у сумпорној киселини испитивао је већ *Hantzsch* (6) и на основу постигнутих резултата уврстио га је међу неелектролите у сумпорној киселини.

Сумпорна киселина је справљана према *Kendall*-у и *Carpenter*-у (5) и имала је тачку топљења 10,45°, а електрична проводљивост разних примерака је мало варирала у границама $\varkappa_{25^0} = 1{,}04 - 1{,}07 \times 10^{-2}$, одн. $\varkappa_{40^0} = 1{,}71 - 1{,}75 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$; остале карактеристике су биле: $\eta_{25^0} = 0{,}2419$, $\eta_{40^0} = 0{,}1480$, $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}8280$, $d_{4^0}^{40^0} = 1{,}8138$, $n_D^{25^0} = 1{,}41680$, $n_D^{40^0} = 1{,}41365$.

Малонска киселина је била производ фирме J. D. Riedel — E. de Haën, A. G., Berlin, квалитета p. a., са тачком топљења 134° и није пречишћавана пре употребе.

Ћилибарна киселина је била производ Coleman & Bell Co., Norwood, O., USA, квалитета c. p. Имала је тачку топљења 184,5° и није даље пречишћавана.

Адипинска киселина је била непознатог порекла, тачке топљења 151°, што је сагласно са подацима из литературе (International Critical Tables), те стога није пречишћавана.

Фтална киселина је била пакована у кеси са назнаком Gee Lawson Trading Co., Ltd., без ознаке квалитета. Тачка топљења јој није одређивана због разлагања и није пречишћавана.

Бензоева киселина је била производ E. Merck, Darmstadt, са ознаком p. a. Није пречишћавана пре употребе.

Фтални ачхидрид је био производ Mallinckrodt, квалитета analyt. reagent, са тачком топљења 130° и није пречишћаван.

Справљање смеша односно раствора вршено је по тежини у посебним бочицама, тако да је иста смеша могла послужити за сва испитивања уз мере предострожности да се не навлажи.

При изради дијаграма стања примењиване су две методе: визуелна и снимање кривих хлађења. Визуелна метода примењивана је углавном на све смеше, које су имале тачке мржњења изнад нуле. Посматрана је како температура појаве првих кристала, тако и температура ишчезавања последњих. Пошто се ове две температуре нису разликовале за више 1—2°, то је средња температура узимана као температура топљења и уношена у таблице и дијаграме. У области сумпорне киселине, у којој тачке топљења леже углавном испод 0°, услед чега знатно расте вискозитет смеша, па се при мешању ствара густа пена ваздуха у смеши која онемогућава запажање појаве кристала, морала је бити примењена метода снимања кривих хлађења. Температуре кристализације одређиване су на основу најмање две криве хлађења, које су давале температуре кристализације различите највише за 1°. Стога сматрамо да су температуре топљења, наведене у таблицама, утврђене са грешком од ± 1°. Испитивања су вршена у затвореној посуди са живином мешалицом у којој су смеше биле заштићене од влаге.

Код система ћилибарна – сумпорна киселина еутектичка температура одређена је само на основу одговарајућих грана дијаграма, док је код система са адипинском и фталном киселином и фталним анхидридом температура еутектикума одређена на основу најмање две потпуне криве хлађења, са јасно дефинисаном температуром кристализације еутектикума. Други еутектикум у систему са адипинском киселином одређен је кристализацијом смеше тачно еутектичког састава.

Дијаграм стања система сумпорна — малонска киселина није се могао израдити због све интензивнијег развијања гасова у смеши са порастом температуре. Тачке топљења неколико разблажених раствора су се могле одредити са добром тачношћу.

Дијаграм стања сумпорна — бензоева киселина израдили су *Kendall* и *Carpenter* (5), те су стога само допуњени подаци о тачкама топљења у области сумпорне киселине, који недостају у њиховом раду.

Дијаграм стања система фтални анхидрид — сумпорна киселина израђен је без тешкоћа, иако *Kendall* и *Carpenter* (5) наводе да за овај систем нису добили одређене резултате.

Таблица 1

Дијаграм стања система сумпорна киселина — ћилибарна киселина

Мол % H_2SO_4	Тачка топљења °C	
0	184,5	
16,25	170,5	
30,17	158,5	
39,60	143,5	
49,60	119,5	
54,54	99,0	
59,50	71,0	
60,81	61,0	
64,52	40,5	
65,02	35,0	Еутектикум 34,5° —
66,53	34,5	— једињење
68,37	34,0	
70,28	32,0	
72,50	27,0	
74,85	21,0	
77,95	13,0	
80,34	4,5	
82,44	— 3,0	
84,80	—15,0	
Еутектикум	—22,0	
87,21	—18,0	
90,24	—10,0	
92,92	— 4,0	
95,08	+ 2,0	
97,92	+ 7,0	
100,00	+10,46	

Одређивања електричне проводљивости, вискозитета, индекса преламања и густина вршена су на начин, описан у нашим радовима (1) и (2), без битних измена. У одређивањима гу-

Таблица 2

Дијаграм стања система сумпорна киселина — адипинска киселина

Мол % H_2SO_4	Тачка топљења °C	
0	151	
9,29	147	
18,44	142,5	
25,80	138,5	
34,62	132,5	
43,39	119	
45,98	114	
50,57	101	
53,81	91	
58,35	72	
61,03	57	Еутектикум
66,43	60	
71,48	58	
75,22	51,5	
80,04	36	
84,60	13,5	Еутектикум —21,8
87,24	0,5	
89,96	—21,8	Еутектикум
91,99	—11,5	
94,96	— 1,8	Еутектикум —21,8
97,52	+ 5,5	
100,00	10,46	

стине и вискозитета раствора малонске киселине било је тешкоћа због појаве мехурова услед разлагања малонске киселине у сумпорној. У раду са свим осталим киселинама није било тешкоћа, изузев при раду са прехлађеним растворима,

Таблица 3

Дијаграм стања система сумпорна киселина-*о*-фтална киселина

Мол % H_2SO_4	Тачка топљења одн. кристализације °C	
0	(191)	
29,85	160	
39,88	145,5	
49,95	127	
60,07	104,5	Кристалише фтална киселина
66,68	82	
69,59	68	
72,44	44	
74,12	31	
74,76	22	
75,84	20	
76,89	18	Кристалише једињење
79,76	6	
82,68	—14	Еутектикум -41,5°
84,00	—35,5	Еутектикум -41
85,00	—36,5	Еутектикум -42
86,91	—28	Еутектикум -40,5
89,87	—12,5	
90,91	—10	Кристалише сумпорна киселина
94,98	+ 1,5	
100,00	10,46	

где се дешавало понекад да смеше кристалишу у току самог рада, нарочито при мерењу вискозитета када су у кретању, док је специфична проводљивост прехлађених смеша могла да буде лако одређена.

Резултати испитивања и дискусија

Дијаграми стања система ћилибарне, адипинске и фталне киселине са сумпорном дати су у таблицама 1, 2, 3 и на слици 1А, док је дијаграм стања система са фталним анхидридом дат само у таблици 4, а није унет у сл. 1А, да би се сачувала њена прегледност. На сл. 1В дате су тачке топљења раствора свих испитиваних супстанци.

Из дијаграма на сл. 1А се види да у кристалој фази ћилибарна, адипинска и фтална киселина граде једињења 1:2 са сумпорном киселином. Код адипинске киселине ово се једињење топи уз дисоцијацију на компоненте, код ћилибарне се неконгруентно топи (уз распадање на компоненте), а код фталне киселине је максимум тачке топљења једињења скривен, што значи још мању стабилност једињења. Наши резултати према томе не потврђују резултате *Hoogewerff*-а и *van Dorp*-а, да сумпорна киселина гради са ћилибарном и фталном киселином једињења 1:1.

При посматрању ових резултата пада у очи да стабилност ових једињења расте од фталне, преко ћилибарне, до адипинске киселине. Ако се ово упореди са дисоцијационим константама ових киселина у води

	K_1	K_2	
Малонска	$177{,}0 \times 10^{-5}$	$4{,}37 \times 10^{-6}$	(13)
Фтална	121×10^{-5}	$3{,}90 \times 10^{-6}$	(14, 15)
Бензоева	$58{,}6 \times 10^{-5}$	—	(14)
Ћилибарна	$7{,}36 \times 10^{-5}$	$4{,}50 \times 10^{-6}$	(13)
Глутарна	$4{,}60 \times 10^{-5}$	$5{,}34 \times 10^{-6}$	(13)
Адипинска	$3{,}90 \times 10^{-5}$	$5{,}29 \times 10^{-6}$	(13)
Сирћетна	$1{,}81 \times 10^{-5}$	(Internat. Crit. Tables)	

види се да у истом смислу опада њихова киселост.

Тип једињења, међутим, указује на то да обе карбоксилне групе испољавају базни карактер у сумпорној киселини, тј. да настаје равнотежа:

$$\text{(I-II)}\quad R(COOH)_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows R(COOH_2)_2^{++} + 2HSO_4^-$$

коју је свакако могуће разматрати и у два ступња:

$$\text{(I)}\quad R(COOH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows R\left\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH_2^+ \end{matrix}\right. + HSO_4^-$$

$$\text{(II)}\quad R\left\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH_2^+ \end{matrix}\right. + H_2SO_4 \rightleftarrows R(COOH_2)_2^{++} + HSO_4^-$$

Кристализација једињења 1:1 у систему сумпорна — глутарна киселина коју су утврдили *Kendall* и *Carpenter* не мора бити противречна нашим резултатима, већ може значити само то да је равнотежа (I) у овом систему у позољнијем положају за кристализацију једињења 1:1 при температури кристализације

Таблица 4

Дијаграм стања система сумпорна киселина — фтални анхидрид

Мол % H_2SO_4	Тачка топљења одн. кристализације °C	
0	130	
14,47	125	
22,60	121	
35,31	111	
46,10	100	
56,64	83	
64,84	62	
69,95	45,5	
74,91	25,5	
79,81	2,5	Еутектикум -14°
84,97	—11	Еутектикум -14,2°
90,03	— 1,5	
94,98	+ 5,5	
100,00	10,46	

Таблица 5

Вискозитет раствора у сумпорној киселини

Малонска киселина

Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
5,15	0,2620	0,1619	2,55
10,04	0,3096	0,1878	2,62
15,02	0,3934	0,2309	2,75
20,08	0,5340	0,2996	2,93
25,33	0,7646	0,4063	3,12
30,39	1,1025	0,5495	3,35
35,17	1,569	0,7325	3,59

Ћилибарна киселина

Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
4,92	0,3337	0,1971	2,73
9,76	0,5019	0,2793	2,96
15,20	0,8700	0,4450	3,26
19,66	1,456	0,6780	3,56
25,15	2,833	1,162	3,93
30,10	5,081	1,861	4,23
33,60	7,659	2,504	4,48
35,48	9,347	2,995	4,53

Адипинска киселина

Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
5,04	0,3748	0,2272	2,62
10,04	0,7014	0,4036	2,84
15.40	1,579	0,8178	3,21
19,96	3,232	1,490	3,59

Фтална киселина

Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
5,02	0,2780	0,1687	2,62
10,13	0,3715	0,2191	2,74
15,00	0,5578	0,3101	2,96
20,24	0,9906	0,4987	3,31
25,24	1,986	0,8604	3,78

Бензоева киселина

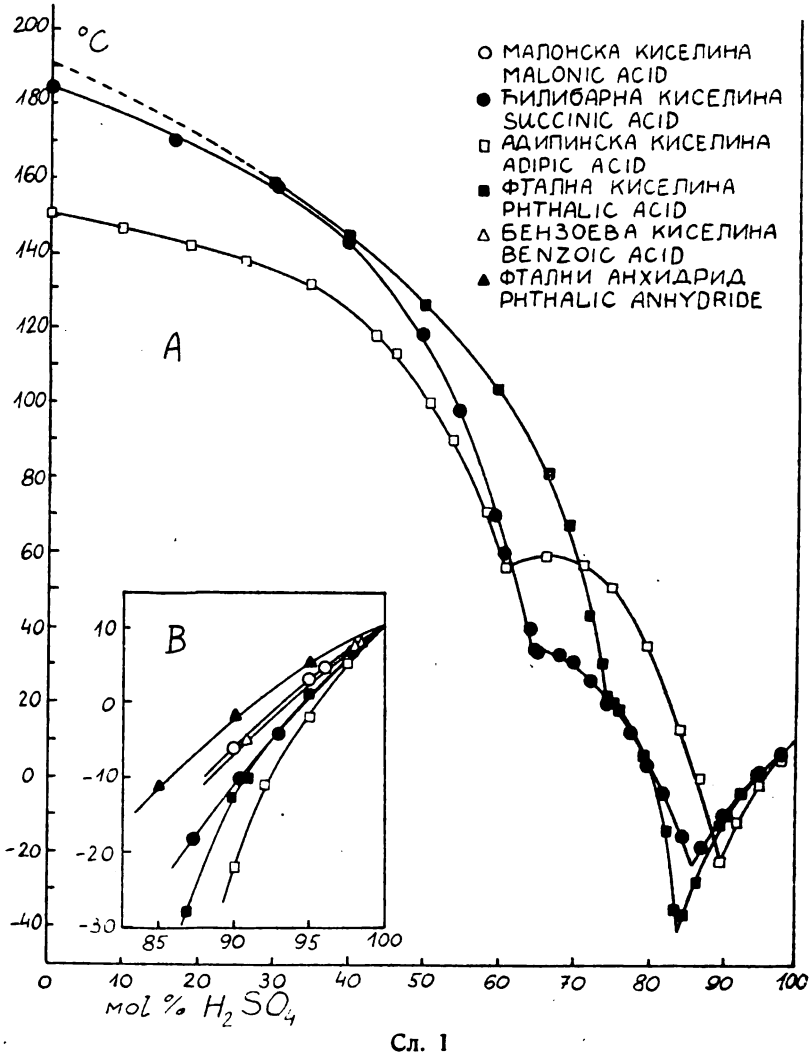
Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
5,11	0,2745	0,1694	2,55
9,20	0,3167	0,1937	2,59
15,07	0,4103	0,2448	2,69

Фтални анхидрид

Мол %	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25°}}\cdot 10^2$
5,02	0,2604	0,1582	2,62
9,97	0,2795	0,1687	2,65
15,03	0,3073	0,1816	2,72
20,01	0,3413	0,1970	2,82
25,09	0,3717	0,2069	2,96

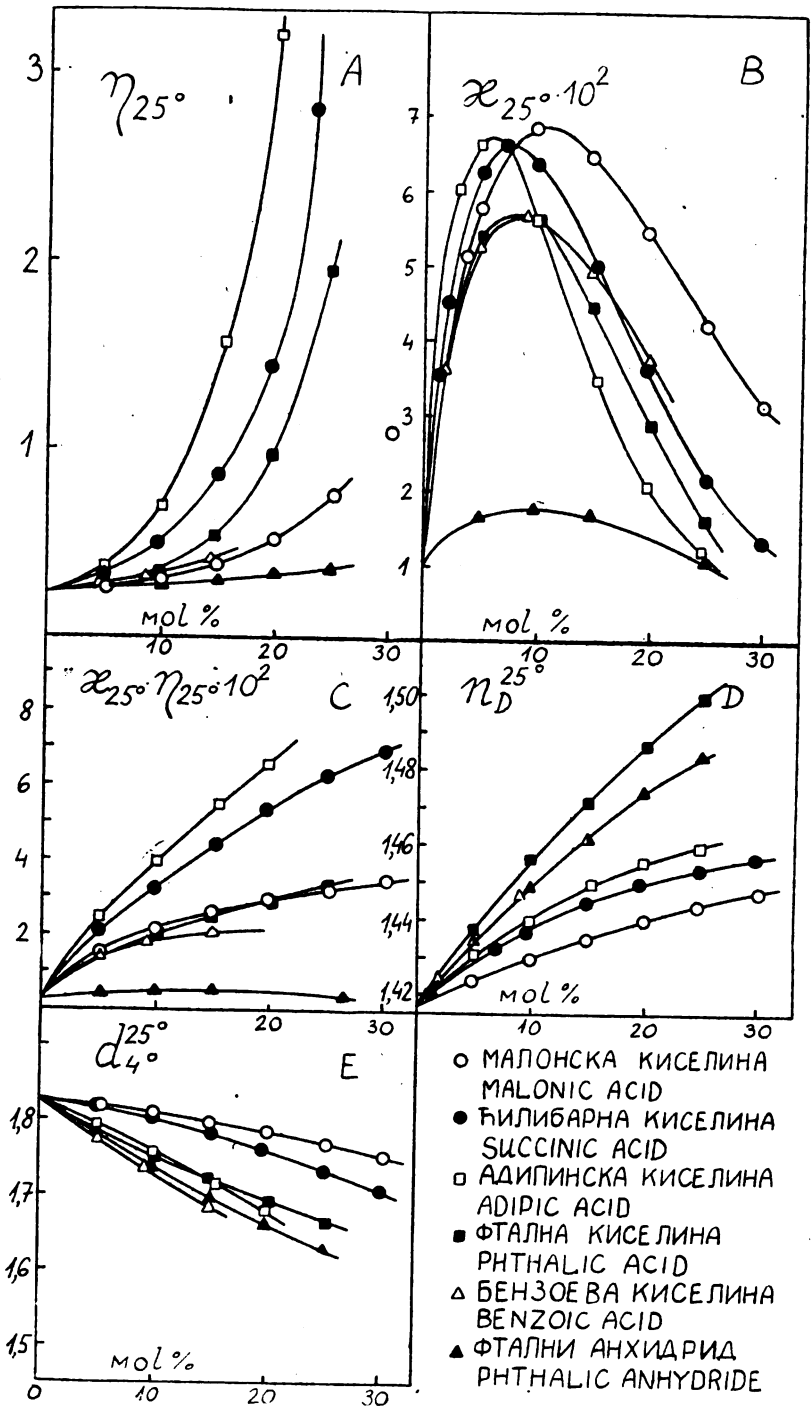
једињења од 50°. То, међутим, не може бити у случају овде испитиваних киселина, јер због високих тачака топљења ових киселина (преко 150°) њихови системи са сумпорном киселином течни су при односу компонената 1:1 тек изнад 100°. Глутарна киселина има пак знатно нижу тачку отпљења (95,8°),

те је читав систем течан на знатно нижим температурама, што много утиче на релативне положаје равнотежа (I) и (II) у смешама различитог састава. Према томе чињеница да се у кристалном стању издваја једињење другог састава не мора да значи да су равнотеже у раствору глутарне киселине у сумпорној киселини различите од равнотежа других дикарбонских киселина. Напротив, оне су вероватно исте и потсећају на случај какав смо посматрали код система нижих масних киселина са ацетамидом (16, 17).



Сл. 1

Из дијаграма 1*B* види се да најмање снижење тачке топљења изазива фтални анхидрид, затим долазе малонска и бензоева киселина са скоро једнаким снижењем у границама грешке, ћилибарна и фтална киселина, тако исто са скоро



Сл. 2

једнаким вредностима, док највеће снижење изазива адипинска киселина. Овај ред претставља стварно пораст јачине узајамног дејства ових киселина са сумпорном киселином.

Испитивања особина раствора ових киселина у сумпорној киселини углавном потврђују закључке, који су произишли из посматрања дијаграма стања и снижења тачке топљења.

Криве вискозитета ових система (табл. 5, сл. 2*A*) показују да у растворима сваке од испитиваних супстанци вискозитет расте са порастом концентрације. Највећи пораст вискозитета изазива адипинска киселина а затим редом: ћилибарна, фтална, бензоева и малонска киселина и фтални анхидрид. Овај ред је исти као и ред који смо навели за опадање стабилности једињења у кристалном стању за прве три дикарбонске киселине. Малонска киселина која се међу овде испитаним дикарбонским киселинама издваја јаче киселим карактером, показује знатно мање повишавање вискозитета у растворима у сумпорној киселини, у складу са померањем равнотежа (I) и (II) на страну компонената, услед мање базних особина ове киселине у сумпорној киселини. У поређењу са вискозитетом раствора бензоеве киселине види се да се ове две криве скоро поклапају, као и у случају снижења тачке топљења. На повишавање вискозитета ових раствора утиче свакако не само јачина узајамног дејства са сумпорном кисе-

Таблица 6

Електрична специфична проводљивост раствора у сумпорној киселини

Малонска киселина

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
3,97	5,148	7,251	2,72	
5,15	5,799	8,169	2,72	1,52
10,04	6,874	9,722	2,76	2,13
15,02	6,509	9,414	2,98	2,56
20,08	5,486	8,153	3,24	2,93
25.33	4,258	6.588	3,65	3,25
30,39	3,167	5,130	4,14	3,49
35,17	2,808	3,947	4,73	3,62

Ћилибарна киселина

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
1,31	3,565	4,964	2.62	
2,08	4,538	6,333	2,64	
4,92	6,279	8,876	2,76	2,095
7,08	6,647	9,568	2,93	
9,76	6,406	9,364	3,08	3,21
15,20	5,041	7,736	3,57	4,38
19,66	3,664	5,930	4,12	5,34
25,15	2,197	3,943	5,30	6,22
30,10	1.359	2,594	6,06	6,91
33.60	0,9606	1,930	6,73	
35,48	0,7868	1,644	7,25	7,·5

Адипинска киселина

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
3,12	6,001	8,529	2,81	
5,04	6,598	9,442	2,87	2,47
10,04	5,620	8,221	3,08	3,94
15,40	3,446	5,386	3,75	5,44
19,96	2,023	3,398	4,53	6,54
24,78	1,174	2,145	5,51	

Фтална киселина

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
5,02	5,432	7,664	2,74	1,51
10,13	5,662	8,169	2,95	2,10
15,00	4,501	6,685	3,23	2,51
20,24	2,930	4,587	3,77	2,90
25,24	1,672	2,840	4,66	3,32

Бензоева киселина

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
2,13	3,643	5,135	2,73	
5,11	5,298	7,512	2,78	1,45
9,20	5,715	8,110	2,80	1,81
15,07	4,967	7,152	2,93	2,04
20,13	3,797	5,615	3,10	

Фтални анхидрид

Мол %	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
5,02	1,652	2,455	3,24	0,431
9,97	1,795	2,589	2,95	0,502
15,03	1,688	2,396	2,80	0,519
25,19	1,095	1,565	2,86	0,407

лином, него и сложеност молекула киселине. Најмање повишење вискозитета изазива фтални анхидрид, што значи да он најмање испољава базни карактер према сумпорној киселини.

Посматрајући проводљивост свих ових супстанци у сумпорној киселини (табл. 6, сл. 2*B*) види се да су све криве проводљивости са максимумом истога типа као и код раствора нижих монокарбонсх киселина (1,3). Нарочито ниском проводљивошћу издваја се опет фтални анхидрид Положај максимума проводљивости у овим растворима помера се све више према нижим концентрацијама растворене супстанце, уколико та супстанца изазива већи пораст вискозитета, што смо већ посматрали код проводљивости нижих масних киселина у сумпорној киселини (1,3). Положај максимума проводљивости је следећи:

Киселина	Мол % киселине у максимуму проводљивости
Фтални анхидрид	10
Малонска киселина	10
Бензоева киселина	8,7
Фтална киселина	8,3
Ћилибарна киселина	6,5
Адипинска киселина	5,5

Криве електричне проводљивости немају никакве особености, све су истог типа и указују на то, да главну улогу у провођењу електрицитета игра сам растварач, у складу са теоријом о ланчаном провођењу у сумпорној киселини (18).

Производ $\varkappa \cdot \eta$, „коригована проводљивост" (табл. 6, сл. 2*C*), по нашем мишљењу добро одражава стање јонизације ових киселина у сумпорној киселини, иако овакво изражавање проводљивости још нема довољно разрађене теориске основе. Пошто је провођење у сумпорној киселини ланчаног карактера са процесом ротације јона HSO_4^- као меродавним за брзину провођења (18), то се производом $\varkappa \cdot \eta$ унеколико елиминише несумњиви утицај вискозитета на брзину ове ротације и добија се јаснија слика о односима јонизације у овим растворима. Криве $\varkappa \cdot \eta$ немају максимума већ показују сталан пораст, што одговара све већој концентрацији јона HSO_4^- са порастом концентрације растворене киселине. Највећи пораст изазива адипинска киселина, затим ћилибарна, онда скоро једнак малонска и фтална, затим бензоева са скоро истим утицајем као и сирћетна киселина (1) и најзад фтални анхидрид који једва да уопште повишава кориговану проводљивост самог растварача. Чињеница да коригована проводљивост свих дикарбонских киселина знатно превазилази кориговану проводљивост монокарбонских киселина несумњиво указује па то да обе карбоксилне групе учествују у јонизацији, и то утолико више уколико су као киселе групе у води слабије јонизоване.

Као што се у воденим растворима, у којима се све ове киселине понашају као слабе киселине, разликује први ступањ јонизације од другог, тако свакако постоји разлика и у способности базне јонизације у сумпорној киселини између две карбоксилне групе дикарбонских киселина, иако су ове киселине релативно јаке базе у сумпорној киселини. Адицијом протона на једну карбоксилну групу индуктивним ефектом се смањује електронска густина на другој и тиме се слаби њен базни карактер.

Сва разматрања, која су досада извршена о релативној базној јачини овде испитиваних супстанци у сумпорној киселини, водила су углавном до међусобно сагласних закључака, било да су вршена на основу вискозитета, електричне проводљивости, кориговане проводљивости или снижења тачке топљења, са нешто већим отступањима једино код кривих кориговане проводљивости, што је и разумљиво с обзиром на оно што је о тим разматрањима напред речено. Ред све

Таблица 7

Индекси преламања раствора у сумпорној киселини

Малонска киселина

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
4,90	1,42353	1,42053	200
10,08	1,42941	1,43641	200
15,12	1,43493	1,43193	200
20,17	1,43975	1,43640	210
24,85	1,44373	1,44043	220
30,28	1,44750	1,44390	240
35,46	1,45075	1,44700	250

Ћилибарна киселина

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
1,31	1,42023	1,41703	220
7,08	1,43215	1,42870	230
9,76	1,43635	1,43250	250
15,20	1,44394	1,44004	260
19,66	1,44897	1,44507	260
25,15	1,45364	1,44944	280
30,10	1,45704	1,45254	300
35,24	1,45964	1,45514	300
35,48	1,45877	1,45427	300

Адипинска киселина

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
5,04	1,43077	1,42747	220
10,04	1,44090	1,43730	240
15,40	1,44964	1,44544	280
19,96	1,45547	1,45127	280
24,78	1,45980	1,45530	300

Фтална киселина

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
5,02	1,43707	1,43407	200
10,13	1,45597	1,45297	200
15,00	1,47130	1,46684	223
20,24	1,48684	1,48324	240
25,24	1,50026	1,49648	252

Бензоева киселина

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
2,13	1,42413	1,42113	200
5,11	1,43413	1,43113	200
9,20	1,44645	1,44330	210
15,00	1,46184	1,45854	220

Фтални анхидрид

Мол %	$n_D^{25^0}$	$n_D^{40^0}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
5,02	1,43447	1,43102	230
9,97	1,44847	1,44457	260
15,03	1,46163	1,45764	266
20,01	1,47400	1,46980	280
25,09	1,48463	1,47998	310

веће базности је следећи: фтални анхидрид, малонска, бензоева, фтална, ћилибарна и адипинска киселина. Специфични карактер киселине, алифатски или ароматски, није дошао до изражаја ни код једне од досада разматраних особина, и понашање ових киселина је углавном условљено односом електронских густина на карбоксилним групама, који је познат на основу њихових константа дисоцијације у води.

Утицај особина саме супстанце знатно више долази до изражаја на кривама индекса преламања (табл. 7, сл. 2*D*) и густина (табл. 8, сл. 2*E*). Досадашњи начин наших разматрања ових особина на основу отступања од адитивности не може се у овом случају применити с обзиром на непознавање индекса преламања и густина самих дикарбонских киселина у прехлађеном стању. У погледу индекса преламања несумњиво је ипак једно, да криве за све овде испитиване супстанце показују стрм пораст индекса преламања са порастом концентрације раствора, са кривином окренутом према апсцисној оси, што значи да би оне биле криве са позитивним одступањем од адитивности кад би се могле одредити до 100%

Таблица 8

Густина раствора у сумпорној киселини

Малонска киселина

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
5,15	1,8197	1,8048
10,04	1,8099	1,7944
15,02	1,7980	1,7824
20,08	1,7845	1,7686
25,33	1,7674	1,7493
30,39	1,7500	1,7310
35,17	1,7327	1,7137

Ћилибарна киселина

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
4.92	1,8194	1,8035
9,76	1,8042	1,7876
15,20	1,7822	1,7658
19,66	1,7615	1,7453
25,15	1,7334	1,7165
30,10	1,7068	1,6898
33,60	1.6869	1,6704
35,48	1,6790	1,6599

Адипинска киселина

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
5,04	1,7954	1,7814
10,04	1,7578	1,7440
15,40	1,7158	1,7019
19,96	1,6789	1,6649

Фтална киселина

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
5,02	1,7867	1,7731
10,13	1,7510	1,7363
15,00	1,7228	1,7048
20,24	1,6908	1,6744
25,24	1,6631	1,6480

Бензоева киселина

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
5,11	1,7768	1,7624
9,20	1,7378	1,7236
15,07	1,6852	1,6711

Фтални анхидрид

Мол %	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
5,02	1,7801	1,7656
9,97	1,7367	1,7217
15,03	1,6965	1,6820
20,01	1,6600	1,6456
25,09	1,6258	1,6121

друге компоненте. Према томе индекс преламања потврђује закључак о стварању једињења у овим течним системима. Пада у очи да фтална и бензоева киселина као ароматска једињења изазивају нарочито јак пораст индекса преламања са концентрацијом. Кад би овај пораст био условљен већом стабилношћу једињења која ове киселине граде са сумпорном, то би било противречно закључцима изведеним на основу свих осталих особина. Стога је вероватније да је он изазван високим индексом преламања ових киселина у прехлађеном стању, који не познајемо. Код дикарбонских киселина алифатског реда пораст индекса је утолико већи уколико је у питању виша киселина, што значи у овом случају све већу стабилност створених једињења, али тако исто може делимично потицати и од све већег индекса преламања чистих киселина у прехлађеном стању.

При посматрању густина ових раствора такође се долази до закључка да се ароматска једињења унеколико друкчије понашају од алифатских. Криве густине за растворе ароматских киселина показују најбржи пад и то са извесном конвексношћу према апсциси.

У поређењу са досадашњим знањем о понашању дикарбонских киселина у сумпорној киселини, види се да су резултати ових наших испитивања допринели расветљењу овога питања. Наша испитивања су показала да се дикарбонске киселине понашају као двовалентне базе у сумпорној киселини и да у кристалној фази дају углавном једињења типа 2 мола сумпорне киселине :1 мол дикарбонске киселине, са изузетком малонске киселине, са којом се кристализацијом не може издвојити једињење са сумпорном киселином услед разлагања, као и са оксалном киселином, и глутарне киселине, која услед ниске тачке топљења саме киселине гради у кристалној фази једињење 1:1 са сумпорном киселином. На основу ових чињеница се мора одбацити наведена претпоставка (9, 10) да снижење тачке топљења сумпорне киселине, које изазивају дикарбонске киселине потиче услед стварања анхидрида. Несумњиво је да ово снижење настаје услед јонизације ових киселина у сумпорној киселини као релативно јаких двовалентних база (једначина I – II). Базна јачина ових киселина у сумпорној киселини, о којој се може са добром сагласношћу закључивати на основу свих испитиваних особина, у складу је са односима електронских густина на карбоксилним групама ових киселина, познатим на основу њихових дисоцијационих константа у води.

Понашање фталног анхидрида у сумпорној киселини разликује се од понашања сирћетног анхидрида и анхидрида бензоеве киселине. Фтални анхидрид показује само врло малу јонизацију у сумпорној киселини, док ова друга два анхидрида подлежу знатним променама у сумпорној киселини и јонизацији уз стварање ацетилијум и бензоилијум јона (19). Фтални анхидрид понаша се дакле као врло слаба база у сумпорној киселини, што с друге стране указује на његов знатно кисео карактер, који је доказан настајањем молекулског једињења фталног анхидрида са толуидином (20).

Стерички утицај на понашање дикарбонских киселина у сумпорној киселини изгледа да је знатно мањи него код монокарбонских киселина. Недавно су *J G. Whánger* и *H H. Sisler* изразили мишљење, поводом једињења N_2O_4 са етрима и диоксанима (21), да су стеричке сметње код алицикличних једињења мање него код алифатичних. Треба имати у виду да се ланац дикарбонских киселина вероватно понаша у том погледу сличније алицикличним једињењима, него алифатичним.

Извод

Израђени су дијаграми стања система сумпорне киселине са ћилибарном, адипинском, фталном киселином и фталним анхидридом Утврђено је да све три дикарбонске киселине граде у кристалној фази са сумпорном киселином једињења типа 1:2, што значи да играју улогу двовалентних база према сумпорној киселини. Фтални анхидрид гради са сумпорном

киселином у кристалној фази само механичке смеше. Испитане су такође и особине раствора, и то вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина раствора малонске, ћилибарне, адипинске и фталне киселине, као и бензоеве киселине и фталног анхидрида, све до концентрације засићења на 25° и 40°. Вискозитет, електрична проводљивост и „коригована проводљивост" ($\varkappa \cdot \eta$) ових раствора показују да базни карактер дикарбонских киселина расте од малонске, преко фталне и ћилибарне киселине до адипинске, што је у складу са схватањем о електронским густинама на карбоксилним групама ових киселина с обзиром на њихово међусобно растојање и структуру молекула. Бензоева киселина испољава слабије базне особине од дикарбонских киселина услед постојања само једне карбоксилне групе под јаким негативним утицајем бензоловог језгра, а фтални анхидрид се у сумпорној киселини понаша као врло слаба база. Индекс преламања ових раствора такође указује на стварање једињења ових киселина са сумпорном киселином, али трпи јачи специфични утицај структуре молекула киселине него вискозитет и проводљивост. Исто је констатовано и у погледу густина ових раствора.

Српска академија наука
Хемиски институт

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 31 октобра 1953

SUMMARY

Properties of Solutions of Dicarboxylic Acids in Sulfuric Acid and Equilibrium Diagrams

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Equilibrium diagrams of the systems of sulfuric acid with succinic, adipic, phthalic acids and phthalic anhydride have been investigated. It has been found that the three dicarboxylic acids form with sulfuric acid compounds of the type $2H_2SO_4$: 1 dicarboxylic acid, which means that both carboxylic groups in dicarboxylic acids snow basic properties toward sulfuric acid. Phthalic anhydride forms with sulfuric acid in the crystalline state only mechanical mixtures. Properties of solutions (viscosity, refractive index, electric conductivity and density) of malonic, succinic, adipic, phthalic andben zoic acids and phthalic anhydride respectively have been investigated up to the saturation concentrations at 25° and 40°C. The viscosity, electric conductivity and corrected conductivity ($\varkappa \cdot \eta$) curves indicate the formation of compounds between these acids and sulfuric acid and show that the basic caracter of these dicarboxylic acids increases in the following order: malonic, phthalic, succinic, adipic, which is in agreement with the concept about electronic densities of carboxylic groups in

dicarboxylic acids with regard of their mutual distance and the structure of molecules. Benzoic acid shows less basic properties than the dicarboxylic acids. Phthalic anhydride is a very weak base in sulfuric acid. Refractive indexes indicate also the formation of compounds between dicarboxylic acids and sulfuric acid, but are more subject to specific influences of the molecular structure of the acid, than viscosity and electric conductivity. The same was concluded about the densities of these solutions

Serbian Academy of Sciences,
Chemical Institute

Faculty of Technology,
Institute of Physical Chemistry,
Beograd.

Received Oktober 31, 1953.

Литература

1) *П. С. Тушунџић* и *М. Лилер*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **18**, 521 (1953).

2) *П. С. Тушунџић* и *Б. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **18**, 541 (1953).

3) *П. С. Тушунџић*, *М. Лилер* и *Б. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19**, 277 (1954).

4) *S. Hoogewerff*, *W. A. van Dorp*, Rec. trav. chim., **18**, 211 (1899) **21**, 349 (1902).

5) *J. Kendall*, *C. D. Carpenter*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 2498 (1914)

6) *A. Hantzsch*, Z. Physik. Chem., **61**, 257 (1908).

7) *G. Oddo*, *A. Casalino*, Gazz. chim. ital., **47**, II, 200 (1917).

8) *H. P. Treffers*, *L. P. Hammett*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 170 (1937)

9) *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, New-York, London, 1940, стр. 45—49

10) *L. F. Audrieth*, *J. Kleinberg*, Nonaqueous solvents, New-York-London, 1953

11) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Vierte Aufl., Bd. II, стр. 507

12) *R. J. Gillespie*, *S. Wasif*, J. Chem. Soc., **1953**, 221

13) *P. Karrer*, Organic Chemistry 1947, стр. 264.

14) W. *Ostwald*, Z. physik. Chem., **3**, 369 (1889).

15) *E. E. Chandler*, J. Am. Chem. Soc., **30**, 694 (1908).

16) *П. С. Тушунџић*, *Б. Косановић* и *М. Лилер*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19**, 155 (1954),

17) *П. С. Тушунџић*, *М. Лилер* и *Б. Косановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19**, 207 (1954).

18) *R. J. Gillespie*, *S. Wasif*, J. Chem. Soc. **1953**, 209.

19) *R. J. Gillespie*, J. Chem. Soc. **1950**, 2997.

20) *Н. А. Пушин* и *Р. Живадиновић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **4**, 23 (1933).

21) *J. G. Whanger*, *H, H. Sisler*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5188 (1953)

Прилог идентификацији моносахарида у облику озазона и озотриазола*)

од

Виктора Хана (Загреб) и Олге Ковачевић (Београд)

Међу дериватима моно- и олигосахарида, који се приправљају у сврху њиховог изоловања, одељивања и идентификације, нарочито важно место заузимају озазони, продукти деловања арилхидразина на сахариде у слабо киселој средини. Проучавајући деловање фенилхидразина на моносахариде *E. Fischer* је још 1884 године открио стварање жутих, добро кристализованих и слабо растворљивих фенилозазона и уочио њихову важност за сврхе изоловања, пречишћавања и идентификације сахарида.

До данас су добивени фенилозазони готово свих моносахарида и многих олигосахарида, но добивени су такође и бројни други арилозазони, који настају из сахарида и деривата фенилхидразина, првенствено алкилираних одн. супституираних у језгру или на азотовом атому у α-положају.

Треба међутим истаћи да озазони уз многе добре особине имају и неких недостатака. Тако њихове тачке топљења нису увек оштре и карактеристичне, а њихови раствори се ради обојености, појаве мутаротације и често врло малог специфичног обртања само с великим тешкоћама могу поларимитрисати. Разумљиво је стога да су неки аутори настојали да добију неке погодне деривате озазона који би могли послужити за бољу карактеризацију озазона а тиме и самих сахарида. Међу такве деривате спадају „анхидро-озазони“ (*Diels*, 1935 г.), који настају дужим кувањем озазона с веома разређеном алкохолном сумпорном киселином, но који нису нашли шире примене. У новије доба откривнеи су озотриазоли, који су због својих добрих особина и једноставног добивања од много већег интереса.

Hann и *Hudson* (1) су 1944 године деловањем раствора бакар-сулфата на фенилозазон *D*-глукозе добили безбојан, лепо кристализовани продукт с оштром тачком топљења (195 — 196°) и знатним специфичним обртањем $[\alpha]_D^{20} = -81{,}6°$), за који су утврдили да је дериват 2-фенил-

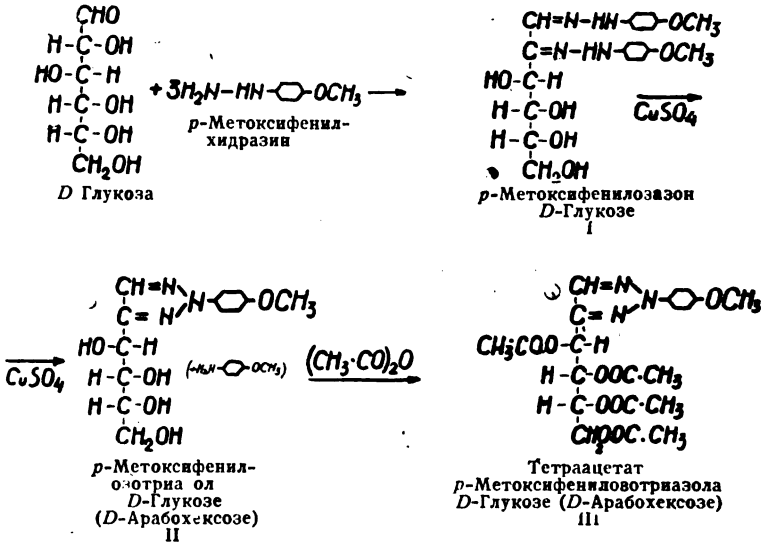
*) Саопштено на III Саветовању хемичара Србије, јануара 1954

1,2,3-озотриазола и да спада према томе у ред већ раније познатих, иако слабо проучених, озотриазола. У низу публикација *Hudson, Hann* и њихови сарадници (2—7) описали су добивање и особине фенилозотриазола великог броја моносахарида и неких олигосахарида, чиме су показали да је озазон-озотриазол реакција од општег значаја за сахариде.

С друге стране су *Hardegger*, *El Khadem* и сарадници (8—10) описали добивање супституисаних озотриазола, које су добили обрадом разних арилозазона (*p*-толилозазона, *p*-бромфенилозазона, β-нафтилозазона) моносахарида са бакар-сулфатом, те су тако још даље проширили подручје примене ове занимљиве реакције. Ако се међутим упореде својства супституисаних фенилозотриазола са својствима самог фенилозотриазола истог моносахарида, долази се до закључка да супституцијом нису настала једињења која би имала нека већа преимућства над несупституисаним. Штавише, сви досада познати супституисани озотриазоли *D*-глукозе показивали су мање специфично обртање од самог фенилозотриазола *D*-глукозе (види таблицу II). Из тих разлога сматрали смо да би било од интереса испитати могућност добивања и упознати својства алкокси- и арилокси-фенилозазона и фенилозотриазола моносахарида, пошто таква једињења — бар колико је нама познато — до данас нису била испитана.

Као прва једињења из тога реда приправили смо *p*-метоксифенилозазон *D*-глукозе (D-арабохексозе) и одговарајући озотриазол. (Види схему, таблицу I)

Таблица I



p-Метоксифенилхидразин, који је потребан за добивање озазона I, описан је у литератури (11). Ми смо диазотацијом

p-анизидина и редукцијом настале диазонијумове соли помоћу станохлорида ($SnCl_2$) и соне киселине по *Stolz*-у (12) добили *p*-метоксифенилхидразинхидрохлорид с искоришћењем од 50-55% од теориског. Ослањајући се на познате поступке добивања озазона моносахарида, испитали смо у низу експеримената услове под којима се ствара *p*-мотоксифенилозазон D-глукозе. Најбоље резултате добили смо овим начином рада: водени раствор, који садржи *D*-глукозу (1 мол), *p*-метоксифенилхидразинацетат (3 мола) и натријумацетат (4,42 мола) загрева се на температури од 80° један сат. После тога се добро охлади, излучени црвеносмеђи продукт одсише, испере два пута са мало ацетона (да се уклоне тамно обојене примесе) и суши 3 сата у вакуум-ексикатору. Тако добивени жути, сирови продукт (искоришћење око 38% од теориског) топио се на 165—168° па је ради даљњег чишћења прекристалисан из 96 %-ног етанола. После 2—3 прекристализације добивене су сасвим чисте жуте микроскопске иглице *p*-метоксифенилозазона *D*-глукозе (I) тачке топљења 169—170° које су показале ову анализу:

19,404 *mg* супст.: 40,7 *mg* CO_2 и 10,6 *mg* H_2O
4,154 *mg* супст.: 0,482 *ml* N_2 (20°, 746 *mm*)
$C_{20}H_{26}O_6N_4$ (418,46) рач.: *C* 57,40%, *H* 6,26%, *N* 13,39%
нађ.: *C* 57,24%, *H* 6,11%, *N* 13,27%

Из тако добивеног озазона (I) добили смо *p*-метоксифенилозотриазол *D*-глукозе (II) по оригиналној методи *Hann*-а и *Hudson*-а (1) као и по модификованој методи коју су за добивање супституисаних озотриазола неких моносахарида предложили *Hardegger* и сарадници (10), при чему се показало да прва метода даје боље резултате. Ево кратког описа наше методе рада:

Суспензија фино иситњеног *p*-метоксифенилозазона *D*-глукозе (2,5 *g*) у воденом раствору бакар-сулфата (4,0 *g* $CuSO_4$ $5H_2O$ у 348 *ml* воде) загрева се под повратним хладилом до кључања. У почетку се течност пени, но што се више озазон раствара, пенушање је све слабије и течност на крају мирно кључа, а боја реакционе смеше прелази од црвенкасте до тамно смеђе уз таложење бакренасто црвеног талога. После 2 сата кључања врућа реакциона смеша се процеди кроз топли *Büchner*-ов левак и филтрат препусти хлађењу. Из раствора искристалише 1,5*g* (84% теор.) сировог озотриазола у облику сиво-смеђих игличастих кристала тачке топљења 186—187°. Сирови продукт смо очистили на тај начин, што смо га растворили у 100 делова кључајуће воде и процедили кроз слој активног угља, који смо разастрли на филтар-хартију у *Büchner*-овом левку. Већ после прве прекристализације добивени су готово безбојни игличасти кристали, које смо још два пута прекристалисали на исти начин. Тако смо добили сасвим безбојан продукт с константном тачком топљења 198—199° и специфичним обртањем $[\alpha]_D^{23}$ – 121,9° (пиридин,

c=0,8). Узорак за анализу је још једном прекристалисан (без активног угља) и сушен у вакууму над P_2O_5, 8 сати на 100°. Како се из анализе види, продукт је сасвим чист и без сублимације у високом вакууму, коју предлажу *Hardegger* и сарадници за чишћење озотриазола.

27,001 *mg* супст.: 52,2 *mg* CO_2 и 13.8 *mg* H_2O
5,217 *mg* супст.: 0,653 *ml* N_2 (25°, 758 *mm*)
$C_{13}H_{17}O_5N_3$ (295,30) рач.: *C* 52,88%, *H* 5,80%, *N* 14,80%
нађ.: *C* 52,76%, *H* 5,72%, *N* 14,30%

Из *p*-метоксифенилозотриазола *D*-арабохексозе (II) добили смо тетраацетат (III) на следећи начин: 0,5 *g* озотриазола (II) растворили смо у смеши од 7,5 *ml* анхидрида сирћетне киселине и 7,5 *ml* пиридина. Бистар безбојни раствор пустили смо да стоји 18 сати на око 25° после чега смо га излили у чашицу са иситњеним ледом. Излучени сирови продукт (0 75 *g*, тј. 95% од теорије) одсисали смо и сушили у ексикатору 2—3 сата. Тако добивени сирови тетраацетат прекристалисали смо три пута из 5 делова метанола (99%-ног)—прва два пута уз додатак активног угља. Тако смо добили сасвим безбојне кристале (шестоугаоне плочице) тетраацетата тачке топљења 101° и специфичног обртања $[\alpha]_D^{23}$ — 66,8° (хлороформ, c= 0,92).— Анализа:

4,645 *mg* супст.: 0,355 *ml* N_2 (23°, 738 *mm*)
$C_{21}H_{25}O_9N_3$ (463,45) рач.: *N* 9.07%
нађ.: *N* 8,79%

На основу изнесених резултата наших експеримената можемо рећи, да се деловањем *p*-метоксифенилхидразина на *D*-глукозу добива *p*-метоксифенилозазон т. топљења 169—170° који је добро дефинисано једињење и који се од фенил-*D*-

Таблица II

Озотриазол *D*-глукозе	Облик	Тачка топљења	Специфично обртање
Фенилозотриазол	Безбојне иглице	195—196°	$[\alpha]_D^{20} = -81,6°$ (пиридин c — 0,8)
p-Толилозотриазол	„	208°	$[\alpha]_D^{20} = -42°$ (диоксан-вода 3:1, c — 0,6)
p-Бромфенилозотриазол	„	227°	$[\alpha]_D^{20} = -55°$ (пиридин, c — 1,0)
β-Нафтилозотриазол	„	225°	$[\alpha]_D^{20} = -76°$ (пиридин, c — 0,6)
p-Метоксифенилозотриазол	„	198—199°	$[\alpha]_D^{23} = -121,5°$ (пиридин, c — 0,8)

глукозазона разликује по томе што је растворљивији у неким органским растварачима (алкохолу, ацетону). Деловањем бакар-сулфата на *p*-метоксифенилозазон *D*-глукозе настаје с добрим искоришћењем одговарајући озотриазол т. топљења 198—199°, који се по изгледу и већини физичких особина (кристални облик, растворљивост тачака топљења) битно не розликује од несупституисаног фенилозотриазола *D*-глукозе, али има ту предност да осетљиво јаче обрће раван поларизоване светлости. Ако упоредимо специфично обртања свих до сада описаних арилозотриазола *D*-глукозе (види таблицу II), онда видимо да *p*-метоксифенилозотриазол има далеко највеће специфично обртање. Према томе сматрамо да се *p* метоксифенилхидразин може успешно примењивати у сврхе индентификације сахарида, а на питање да ли и други алкокси- и арилокси-фенилхидразини дају са сахаридима деривате сличних својства, одговориће даљи експерименти у овом низу.

Микроанализе су извршиле у нашем лобораторију инж. *И. Гуштак Машек* и *Mr. ph. З. Кохански*, којима овим путем изражавамо захвалност.

Извод

Да би се испитала могућност примене алкоксифенилхидразина за добивање озазона и озотриазола моносахарида приправљена су три до данас неописана једињења (I—III),

Из *D*-глукозе је помоћу *p*-метоксифенилхидразина (11,12) добивен на уобичајен начин *p*-метоксифенилозазон *D*-арабохексозе (I) (т.т. 165—168°, искоришћење 38%), који кристалише из етанола у виду жутих иглица тачке топљења 169—170°. Према поступку датом од стране *Hann*-а и *Hudson*-а (1) је деловањем раствора бакарсулфата на једињење *I* добивен уз искоришћење од 84% *p*-метоксифенилозотриазол *D*-арабохексозе (II), који се јавља у виду смеђе-сивих иглица тачке топљења 186—187°. После неколико прекристализација из кључајуће воде добивено је једињење *II* у облику готово безбојних иглица, тачке топљења 198—199°, $[\alpha]_D^{23} = -122{,}9°$ ($c = 0{,}8$, пиридин). Помоћу анхидрида сирћетне киселине је једињење *II* преведено у тетраацетат (*III*), који је после неколико прекристализација из метанола издвојен у виду малих хексагоналних плоча тачке топљења 101°, $[\alpha_D^{23}] = -66{,}8°$ ($c = 0{,}92$, хлороформ).

Завод за органску хемију Техничког факултета Свеучилишта у Загребу

Примљено 31 III 1954

SUMMARY

Contribution to the Identification of Monosaccharides in Form of Osazones and Osotriazoles

by

Viktor Hahn (Zagreb) and Olga Kovačević (Beograd)

In order to examine the usefulness of alkoxyphenylhydrazines for the preparation of osazones and osotriazoles of monosaccharides, three hitherto undescribed compounds (I – III) were prepared.

D-Glucoze gave with *p*-methoxyphenylhydrazine (11,12) in the usual way *D*-arabohexose *p*-methoxyphenylosazone [I] (m. p. 165—168°, yield 38%), which crystallized from ethanol in fine yellow needles melting at 169—170°. Following the procedure given by Hann and Hudson (1), *I* was treated with a solution of copper sulfate, to give 84% of *D*-arabohexose *p*-methoxyphenylosotriazole [II], brownishgray needles, m. p. 186—187°. After several recrystallizations from boiling water, II was obtained in form of almost colorless needles, m. p. 198—199°, $[\alpha]_D^{23} = -122{,}9°$ ($c = 0{,}8$ pyridine). With acetic anhydride *II* was converted into the *tetraacetate* [III], which, after repeated recrystallizations from methanol, separated in form of small hexagonal plates, m. p. 101°, $[\alpha]_D^{23} = -66{,}8°$ ($c = 0{,}92$, chloroform).

Institute of organic chemistry
Technical Faculty, University, Zagreb.

Received, March 31st, 1954.

Литература

1) *Hann, Hudson*, J. Am. Chem. Soc. 66, 735 (1944)
2) *Hudson*, J. Org. Chem. 9, 474 (1944)
3) *Haskins, Hann, Hudson*, J. Am. Chem. Soc. 67, 939 (1945)
4) *Haskins, Hann, Hudson*, J. Am. Chem. Soc. 68, 1766 (1946)
5) „ „ „ ibid. 69, 1050 (1947)
6) „ „ „ ibid. 69, 1461 (1947)
7) „ „ „ ibid. 70, 2288 (1948)
8) *Hardegger, El Khadem*, Helv. Chim. A. 30, 900 (1947)
9) „ „ „ ibid. 30 1478 (1947)
10) *Hardegger, El Khadem, E. Schreier*, Helv. Chim. A. 34, 253 (1951)
11) *Altschul*, Ber. 25, 1842 (1892)
12) *Stolz*, Ber. 25, 1663 (1892)

Анализе минералних вода

VI Термалне воде Пројевске бање

од

Јелене Ђорић

На северној обали Големе Реке око 4 *km* од Куманова налази се Пројевска бања. Бања се састоји од две солидно зидане зграде за смештај бањских гостију, примитивног купатила и једног отвореног басена за купање. Околина је пошумљена и врло лепа што би могло допринети развоју бање. Народ из околине посећује ову бању и сматра је као необично лековиту.

На простору од 150—200 метара у дужини с леве стране Големе Реке налази се група термалних извора: главни извор, стара чесма, нова чесма и извори у дечијем басену.

Из ранијих година имамо само податке о води главног извора, из 1920 од *В. Николајевића* и *J. Решовски*[1]) (таблица I/1) и из 1928 од *Б. Вајића*[2]) (таблица I/2).

Главни извор.— Главни извор је најјачи и најтоплији, избија из кристаластог кречњака, налази се на самом дну басена у купатилу. Купатило је израђено од дрвене конструкције. Стране басена су озидане бетоном и обложене даскама. Дно басена је прекривено само дрвеном решетком кроз коју вода из извора несметано продире у басен. Капацитет извора је 3,5 *l* у секунди. Угледи за анализу узети су из самог извора. Температура воде у извору је 31°*C*. Температура воде у пуном басену на дубини од 10 *cm* при сталном отицају воде је 29,5° при температури ваздуха 14,5°.

Стара чесма.— Стара чесма је сазидана поред саме обале реке. Вода тече на лулу; температура воде на одливу је 26°*C*. Капацитет извора је 188 cm^3 у секунди. Вода служи за пиће.

Нова чесма. — На 10 метара северније од старе чесме, уз стену, налази се нова чесма саграђена као и стара. Температура воде на одливу је 27°*C*. Капацитет извора је 120 cm^3/sec. Вода служи за пиће.

Извори у дечјем басену. — У дечјем басену, који је бетониран и отворен, првобитно је био један извор који је

избијао кроз уграђену цев при дну басена с десне стране (десни извор). Временом, бетон је попуцао и кроз пукотину с леве бочне стране појавио се још један извор (леви извор). Мерење капацитета ових извора није могло бити извршено због разливања воде, а очигледно је да добар део воде ових извора и не доспева у басен већ се губи испод њега. Температура воде десног извора у цеви је 29°*C* а левог у млазу који се слива низ пукотину 25°*C*.

Поред ових извора има неколико мањих топлих извора с леве стране реке па и у самом кориту реке.

Кисела вода. — На даљини од 250 *m* од дечјег басена налази се бунар са хладном киселом водом. Бунар је примитивно озидан, ниво воде је на 3 метра од површине, вода се захвата кофом помоћу ужета. Угледи за анализу узети су из кофе уз несумњиво губљење угљендиоксида. Температура воде је 15°*C*. Капацитет није могао бити одређен.

Угледи за анализу узети су 14-X-1952 год. На лицу места извршено је одређивање слободног угљендиоксида, хидрокарбоната, сумпорводоника, температуре и концентрације јона водоника.

Воде са главног извора, старе и нове чесме подвргнуте су детаљној анализи (таблице II, III и IV). С обзиром на стање извора у дечијем басену (леви и десни извор) испитивање је ограничено на одређивање основних елемената (таблице V и VI). На исти начин поступљено је и са водом из бунара (таблица VII).

Таблица I

gr/l

	1	2
$Na^{\cdot}$	—	0,2988
$K^{\cdot}$	—	0,0184
$Ca^{\cdot\cdot}$	0,3037	0,313
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,0396	0,0588
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	0,0007
$Fe^2O^3+Al^2O^3$	0,005	—
$Mn^{\cdot\cdot}$	—	0,0001
Cl'	0,0533	0,0420
$SO^{4''}$	0,0251	0,0257
Co^3H'	—	1,9662
SiO^2	0,030	—
SiO^3H^2	—	0,0325
Слободног CO^2	1,5	1,0
Суви остатак на 180°	1,782	—
Укупна минерализација	—	2,756
Температура	34°	29·5

Таблица II

Анализа термалне воде

Пројевске бање код Куманова
Главни извор (басен за купање)

Температура воде 31°*C*

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала
Катјона:			
Натријума ($Na^{\cdot}$)	0,2830	12,3048	12,3048
Калијума ($K^{\cdot}$)	0,0260	0,6648	0,6648
Калцијума ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3011	7,5124	15,0248
Магнезијума ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0510	2,0961	4,1922
Стронцијума ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,000238	0,0027	0,0054
Баријума ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000135	0,00098	0,00196
Мангана ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,00018	0,00327	0,00654
Цинка ($Zn^{\cdot\cdot}$)	0,00000515	0,000078	0,00015
Олова ($Pb^{\cdot\cdot}$)	0,00000108	0,000052	0,00010
Кобалта ($Co^{\cdot\cdot}$)	0,000000016	0,0000003	0,0000006
Никла ($Ni^{\cdot\cdot}$)	0,00000298	0,00005	0,0001
Бакра ($Cu^{\cdot\cdot}$)	0,0000058	0,00009	0,0002
			32,20105
Анјона:			
Хидрокарбоната (CO^3H')	1,8881	30,8500	30,8500
Хлора (Cl')	0,0375	1,0575	1,0575
Брома (Br')	0,0006	0,0075	0,0075
Јода (J')	0,0000025	0,0002	0,0002
Хидрофосфата (PO^4H'')	0,000169	0,00176	0,0035
Сулфата ($SO^{4''}$)	0,0123	0,1279	0,2558
			32,1745

Колоидално растворених оксида:	
Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0240
Гвожђе-оксида (Fe^2O^3)	0,000266
Алуминијум-оксида (Al^2O^3)	0,0012
Титан-оксида (TiO^2)	0,000012
Укупно	2,6258

Хидрокарбонати прерачунати у карбонате	1,6632
Суви остатак на 180°	1,6671
Слободне угљене киселине (CO^2)	1,32
$pH^{31°}$	6,25

Прерачунато у % чврсте супстанце	
Na	17.015
K	1.563
Ca	18.108
Mg	8.066
Sr	0,0143
Ba	0,008
Mn	0,011
Zn	0,0003
Pb	0,00006
Co	трагови
Ni	0,0002
Cu	0,0003
CO^3	55,64
Cl	2.25
Br	0,036
J	0,0001
PO^4H	0,01
SO^4	0,74
SiO^2	1,44
Fe^2O^3	0,016
Al^2O^3	0,072
TiO^2	0,001
	100

Салинитет
1,6632
gr/l

Вода је бистра, без боје и мириса. По свом хемиском карактеру вода долази у ред хипотермних земно-алкално-алкалних киселака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 64.37$ *Ca* 15.02 *Na* 12.30 *Mg* 4.19 CO^3H 30.85. Реакција алкална (лакмус). Вода садржи тешке метале међу којима преовлађује бакар.

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа

$$2\ 62\ (32.2)\ K_{46.6}\ n_{38,1}$$

Таблица III

Анализа термалне воде у Пројевској бањи „Стара чесма“

Температура 26°C:

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала	Прерачунато у % чврсте супстанце	
Катјона:				*Na*	16,68
Натријума ($Na^{\cdot}$)	0,2820	12,2613	12,2613	*K*	1,574
Калијума ($K^{\cdot}$)	0,0266	0,6801	0,6801	*Ca*	18,28
Калцијума ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3089	7,7071	15,4141	*Mg*	3,10
Магнезијума ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0524	2,1536	4,3072	*Sr*	0,0139
Стронцијума ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,000234	0,00267	0,00534	*Ba*	0,008
Баријума ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000182	0,00096	0,00192	*Mn*	0,011
Мангана ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,00019	0,00345	0,00669	*Zn*	0,0003
Цинка ($Zn^{\cdot\cdot}$)	0,0000059	0,000076	0,000152	*Pb*	0,00006
Олова ($Pb^{\cdot\cdot}$)	0,0000011	0,000053	0,000106	*Co*	трагови
Кобалта ($Co^{\cdot\cdot}$)	0,000000016	0,0000003	0,0000006	*Ni*	0,0002
Никла ($Ni^{\cdot\cdot}$)	0,0000029	0,00005	0,0001	*Cu*	0,0003
Бакра ($Cu^{\cdot\cdot}$)	0,0000058	0,00009	0,00018	CO^3	55,57
			32,6706	*Cl*	2,16
Анјона:				*Br*	0,036
Хидрокарбоната (CO^3H')	1,9090	31,3000	31,3000	*J*	0,0001
Хлора (Cl')	0,0365	1,0293	1,0293	PO^4	0,01
Брома (Br')	0,0006	0,0075	0,0075	SO^4	0,88
Јода (J')	0,0000024	0,0002	0,0002	SiO^2	1,63
Сулфата ($SO^{4''}$)	0,0141	0,1466	0,2932	Fe^2O^3	0,022
Хидрофосфата (PO^4H')	0,000167	0,00174	0,00348	Al^2O^3	0,073
Нитрата (NO^3)	трагова	—	—		
			32,6337	100	
Колоидално растворених оксида:				Салинитет 1,6898 *gr/l*	
Силицијум диоксида (SiO^2)		0,0275			
Гвожђе-оксида (Fe^2O^3)		0,00034			
Алуминијум-оксида (Al^2O^3)		0,0012			
		2,6598			
Хидрокарбонати прерачунати у карбонате		1,6898			
Суви остатак на 180°		1,6828			
Слободне угљене киселине (CO^2)		1,077			
$pH^{26°} = 6,2$					

Вода је бистра, без боје и мириса. По свом хемиском карактеру вода долази у ред хипотермних земно-алкално-алкалних кисељака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 65,3$ *Ca* 15,41 *Na* 12.26 *Mg* 4.3 CO^3H 31.3. Реакција алкална (лакмус).

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа:

$$2,65\ (32,67)\ K_{47,1}\ n_{37,5}$$

Таблица IV

Анализа термалне воде у Пројевској бањи „Нова чесма“

Температура воде 27°C

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала
Катјона:			
Натријума ($Na^{\cdot}$)	0,2827	12,2917	12,2917
Калијума ($K^{\cdot}$)	0,0271	0,6929	0,6929
Калцијума ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3096	7,7245	15,4490
Магнезијума ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0529	2,1741	4,3483
Стронцијума ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,000235	0,00268	0,00536
Баријума ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,00013	0,00094	0,00189
Мангана ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,000181	0,00329	0,00659
Цинка ($Zn^{\cdot\cdot}$)	0,0000049	0,000074	0,000149
Олово ($Pb^{\cdot\cdot}$)	0,00000107	0,000051	0,0001
Кобалта ($Co^{\cdot\cdot}$)	0,000000016	0,0000003	0,0000006
Никла ($Ni^{\cdot\cdot}$)	0,000003	0,00005	0,0001
Бакра ($Cu^{\cdot\cdot}$)	0,0000059	0,00009	0,00018
			32,789
Анјона:			
Хидрокарбоната (CO^3H')	1,9154	31,4000	31,4000
Хлора (Cl')	0,0369	1,0293	1,0293
Брома (Br')	0,0005	0,0062	0,0062
Јода (J')	0,0000026	0,0002	0,0002
Хидрофосфата (PO^4H'')	0,000185	0,00141	0,00281
Сулфата ($SO^{4''}$)	0,0142	0,1476	0,2953
Нитрата ($NO^{3'}$)	трагова	—	—
			32,7338

Колоидално растворених оксида:

Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0266
Гвожђе-оксида (Fe^2O^3)	0,00035
Алуминијум-оксида (Al^2O^3)	0,0012
Укупно	2,667 *l*

Хидрокарбонати прерачунати у карбонате	1,6943
Суви остатак на 180°	1,6890
Слободне угљене киселине (CO^2)	1,323
$pH^{27°}$ =	6,15

Прерачунато у % чврсте супстанце	
Na	16,68
K	1,6
Ca	18,27
Mg	3,12
Sr	0,0138
Ba	0,008
Mn	0 01
Zn	0,0003
Pb	0,00006
CO	трагови
Ni	0,0002
Cu	0,0003
CO^3	55,6
Cl	2,15
Br	0,036
J	0,0001
SO^4	0,84
PO^4H	0,008
SiO^2	1,57
Fe^2O^3	0,02
Al^2O^3	0,07
	100

Салинитет 1,6948 *gr/l*

Вода је бистра, без боје и мириса.

По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред хипотермних земно-алкално-алкалних киселјака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 65,52$ *Ca* 15.44 *Na* 12,29 *Mg* 4.34. CO^3H 31.4. Реакција алкална. Вода се одликује присуством олиго елемената међу којима предоминира бакар.

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа 2.66 (32.78) $K_{47,1}$ $n_{37.4}$.

Таблица V

Анализа термалне воде
Пројевске бање код Куманова
Извор у дечјем басену — десно

Температура воде 29°C

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала
Катјона:			
Натријума $(Na^{\cdot})$	0,2800	12,1744	12,1744
Калијума $(K^{\cdot})$	0,0259	0,6622	0,6622
Калцијума $(Ca^{\cdot\cdot})$	0,2984	7,4101	14,8201
Магнезијума $(Mg^{\cdot\cdot})$	0,0529	2,1742	4,3483
			32,0050
Анјона:			
Хидрокарбоната (CO^3H')	1,8696	30.6500	30.6500
Хлора (Cl')	0,0370	1,0434	1,0434
Брома (Br')	0,0006	0,0075	0,0075
Јода (J')	0,0000025	0,00002	0,00002
Хидрофосфата (PO^4H'')	0,000135	0,0014	0,0028
Сулфата $(SO^{4''})$	0,0114	0,1185	0.2371
Нитрата $(NO^{3'})$	трагова	—	—
			31,9408
Колоидално растворених оксида:			
Силицијум диоксида (SiO^2)			0,0285
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)			0,00034
Алуминијум оксида (Al^2O^3)			0,00072
Укупно			2,6054
Хидрокарбонати прерачунати у карбонате			1,6553
Сви остатак на 180°			1,6575
Слободне угљене киселине CO^2			0,8505
$pH^{29°} = 6,4$			

Прерачунато у % чврсте супстанце	
Na	16,91
K	1,56
Ca	18,03
Mg	3,19
CO^2	55,55
Cl	2,23
Br	0,036
J	0,0001
PO^4H	0,008
SO^4	0,69
SiO^2	1,72
Fe^2O^3	0,02
Al^2O^3	0,04
	100

Салинитет 1,6553 *gr/l*

Вода је бистра, без боје и мириса. По свом хемиском карактеру вода долази у ред хипотермних-земно-алкално-алакално киселих вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише састав *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 63.94$ Ca 14.82 Na 12.17 Mg 4.34 CO^3H 30.65. Реакција алкална (лакмус).

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа

$$2.60\ (32.0)\ K_{46.3}\ n_{38.0}$$

Таблица VI

Анализа термалне воде
Пројевске бање код Куманова
Извор у дечјем басену — лево

Температура воде 25°C

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала
Катјона:			
Натријума ($Na^{\cdot}$)	0,2815	12,2396	12,2396
Калијума ($K^{\cdot}$)	0,0260	0,6648	0,6648
Калцијума ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,2933	7,3178	14,6356
Магнезијума ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0540	2,2194	4,4388
			31,9788
Анјона:			
Хидрокарбоната (CO^3H')	1,8739	30,7200	30,7200
Хлора (Cl')	0,0365	1,0293	1,0293
Брома (Br')	0,00055	0,0068	0,0068
Јода (J')	0,0000025	0,000020	0,00002
Сулфата ($SO^{4''}$)	0,0115	0,1196	0,2392
Хидрофосфата (PO^4H'')	0,000135	0,0014	0,0028
Нитрата ($HO^{3'}$)	трагова	—	—
			31,9981

Прерачунат у % чврсте супстанце	
Na	16,99
K	1,57
Ca	17,71
Mg	3,26
CO^3	55,64
Cl	2,20
Br	0,033
J	0,0001
SO	0,69
PO^4H	0,008
SiO^2	1,79
Fe^2O^3	0,02
Al^2O^3	0,09
	100

Салинитет 1,6564 *gr/l*

Колоидално растворених оксида:

Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0295
Гвожђа оксида (Fe^2O^3)	0,00039
Алуминијум оксида (Al^2O^3)	0,0015
Укупно	2,6087

Хидрокарбонати прерачунати у карбонате	1,6564
Суви остатак на 180°	1,6595
Слободне угљене киселине (CO^2)	0,916
$pH^{25°} = 6,4$	

Вода је бистра, без боје и мириса. По свом хемиском карактеру долази у ред хипотермних алкално-земно-алкално киселих вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише састав *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 63.96$ Ca 14.63 Na 12.23 Mg 4,4 CO^3H 30.72. Реакција алкална (лакмус).

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа

$$2.60\ (31.98)\ K_{45.7}\ n_{38.2}$$

Таблица VII

Анализа хладног извора (Бунар) у Пројевској бањи

Температура воде 15,2°C

Јона	1 литар воде садржи: грама	милимола	миливала
Катјона:			
Натријума ($Na^{\cdot}$)	0,2150	9,3482	9,3482
Калијума ($K^{\cdot}$)	0,0285	0,7287	0,7287
Калцијума ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3026	7,5473	15,0947
Магнезијума ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,0501	2,0591	4,1182
			29,2898
Анјона:			
Хидрокарбоната (CO^2H')	1,5280	25,0500	25,0500
Хлора (Cl')	0,0485	1,3677	1,3677
Брома (Br')	0,0005	0,0062	0,0062
Јода (J')	0,0000025	0,00176	0,00176
Хидрофосфата (PO^4H'')	0,000422	0,0017	0,0035
Сулфата ($SO^{4''}$)	0,0270	0,2818	0,5636
Нитрата ($NO^{3'}$)	0,1435	2,3145	2,3145
			29,3072

Прерачунато у % чврсте супстанце	
Na	13,50
K	1,8
Ca	19,01
Mg	3,15
CO^2	47,2
Cl	3,04
Br	0,061
J	0,0001
PO^4H	0,026
NO^3	9,01
SiO^2	1,46
Fe^2O^3	0,016
Al^2O^3	0,06
SO^4	1,69
	100

Салинитет 1 592 *gr/l*

Колоидално растворених оксида:

Силицијум диоксида (SiO^2)	0,0232
Гвожђе-оксида (Fe^2O^3)	0,00026
Алуминијум-оксида (Al^2O^3)	0,00092
Укупно	2,3685

Хидрокарбонати прерачунати у карбонате	1,5920
Суви остатак на 180°	1,5851
Слободне угљене киселине CO^2	0,8977

$pH^{15°} = 6,4$

Вода је бистра, без боје и мириса. По свом хемиском карактеру вода долази у ред земно-алкално-алкално киселих вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 58.59\ Ca\ 15.09\ Na\ 9.35\ Mg\ 4.12\ CO^3H\ 25.05\ NO^3\ 2.31$.

По *Kennett*-овој класификацији вода долази у ред калцијумових вода типа

$$2.36\ (29.3)\ K_{51,5}\ n_{31.8}$$

На основу резултата испитивања приказаног у таблицама II, III, IV, V и VI долази се до закључка да су термалне воде Пројевске бање скоро исте минерализације а са извесним разликама у погледу температуре и слободног угљендиоксида. Могло би се сматрати да све топле воде потичу од једног основног извора и на својим одвојеним путевима до места избијања не мењају свој састав али губе CO^2 и више или мање се расхлађују.

Воде Главног извора, старе и нове чесме, садрже тешке метале међу којима предоминира бакар и то код све три воде. И ова чињеница указује на њихово заједничко порекло.

Из аналитичких података из 1920 (Таб. I) и 1928 (Таб. I/2) види се релативна сталност у погледу минерализације, међутим, у погледу температуре и количине слободног CO^2 има знатнијих промена. Док је у 1920 г. температура воде била 34°*C* а CO^2 1,5 *gr/l* дотле је у 1932 температура износила 29,5° а CO^2 1 *gr/l*; у 1925 г. минерализација воде Главног извора, без значајних промена и даље је у слабом опадању док су температура и CO^2 у порасту у односу на вредности из 1928 г. али не и на 1920 г.

Да ли су ове промене настале спонтано или су последица каквих техничких радова око извора, не може се рећи јер недостају потребни податци.

Извод

Крајем 1952 г. узети су угледи за анализе термалних вода у Пројевској бањи код Куманова: главног извора, старе чесме, нове чесме, левог и десног извора у дечијем басену и хладне киселе воде из бунара. У водама главног извора, старе и нове чесме, одређени су следећи састојци: натријум, калијум, калцијум, магнезијум, баријум, манган, цинк, олово, кобалт, никел, бакар, хидрокарбонати, хлориди, бромиди, јодиди, хидрофосфати, сулфати, силицијумдиоксид и оксиди гвожђа, алуминијума и титана.

Све термалне воде припадају класи земно-алкално-алкалних хипотерма. Према количини слободног угљендиоксида деле се у две групе:

Земно-алкално-алкални кисељаци:

Главни извор: – хипотермни (31°*C*) земно-алкално-алкални кисељак. Укупна концентрација *N*/1000 = 64.37 *Ca* 15.02 *Na* 12.30 *Mg* 4.19 CO^3H 30.85. Реакција алкална.

Стара чесма – хипотермни (26°*C*) земно-алкално-алкални кисељак. Укупна концентрација *N*/1000 = 65,30 *Ca* 15.41 *Na* 12,26 *Mg* 4.3 CO^3H 31.3. Реакција алкална.

Нова чесма – хипотермни (27°*C*) земно-алкално-алкални кисељак. Укупна концентрација *N*/1000 = 65.52 *Ca* 15.44 *Na* 12.29 *Mg* 4.34 CO^3H 31.4. Реакција алкална.

Земно-алкално-алкално киселе воде:

Извор у дечјем базену — леви извор — хипотермни (25°C) земно-алкално-алкално кисела вода. Укупна концентрација $N/1000 = 63{,}96$ *Ca* 14.63 *Na* 12.23 *Mg* 4.43 CO^3H 30.65. Реакција алкална.

Извор у дечјем базену — десни извор — хипотермни (29°C) земно-алкално-алкално кисела вода. Укупна концентрација $N/1000 = 63{,}94$ *Ca* 14.82 *Na* 12.17 *Mg* 4.34 CO^3H 32 0. Реакција алкална.

Хладна минерална вода (бунар) земно-алкално-алкално кисела вода. Укупна минерализација $N/1000 = 58{,}59$ *Ca* 15.09 *Na* 9.34 *Mg* 4.11 CO^3H 25.05. Реакција алкална. Мада ова вода припада истој групи вода као и топле воде, има осетно другојачији однос растворених јона и садржи знатну количину нитрата.

RESUMÉ

Analyse des Eaux thermales de Projevska bagna, près de Kumanovo

par

Jelena Djorić

Les sources principales, ancienne et nouvelle ont fait l'objet d'analyses très complètes. Pour les sources dans le bassin pour les enfants ainsi que pour l'eau froide on s'est borné à la détermination des éléments les plus abondants.

Les eaux thermales de Projevska bagna apartiennent au groupe d'eaux bicarbonatées calciques et sodiques plus au moins carbo-gazeuses. D'aprèse la quantité de CO^2 libre on peut les diviser en:

Eaux bicarbonatées calciques et sodiques carbo-gazeuses
(ayant plus de 1 *gr* CO^2 libre par litre)

Source principale (Tabl. II) – eau bikarbonatée calcique et sodique carbo-gazeuse, hypothermale (31°C). Concentration totale $N/1000 = 64{,}37$ *Ca* 15.02 *Na* 12.30 *Mg* 4.19 CO^3H 30.85. Réaction alcaline.

Ancienne source (Tabl. III) – eau bicarbonatée calcique et sodique carbo-gazeuse, hypothermale (26°C). Concentration totale $N/1000 = 65{,}30$ *Ca* 15.41 *Na* 12.26 *Mg* 4.3 CO^3H 31.3. Réaction alcaline.

Nouvelle source (Tabl. IV) – eau bicarbonatée calcique et so dique carbo-gazeuse, hypothermale (27°C). Concentration totale $N/1000 = 65{,}52$ *Ca* 15.44 *Na* 12.29 *Mg* 4,34 CO^3H 31.4. Réaction alcaline.

Eaux bicarbonatées calciques et sodiques faiblement carbogaze-usés:
(ayant moins de 1 *gr* de CO^2 libre par litre).

Source à gauche dans le bassin pour les enfants (*Tabl. IV*) — eau bicarconatée calcique et sodique faiblement carbogazeuse, hypothermale (25°*C*). Concentration totale *N*/1000=64.94 *Ca* 14.63 *Na* 12.23 *Mg* 4.43 CO^3H 30.65. Réaction alcaline.

Source á droite dans lē bassin pour les enfants (*Tabl. V*) – eau bicarbonatée calcique et sodique faiblement carbo-gazeuse, hypothermale (29°*C*). Concentration totale *N*/1000 = 63.94 *Ca* 14.82 *Na* 12.17 *Mg* 4.34 CO^1H 32.0. Réactions alcaline.

Eau froide de puit (Tabl. VI) – bicarbonatée calcique et sodique faiblement carbo-gazeuse. Concentration totale *N*/1000 = 58.59 *Ca* 15.09 *Na* 9.34 *Mg* 4.11 CO^3H 25.05. Réaction alcaline. Appartennant au même groupe que les eaux thermales, elle diffère sensiblement de ceux-ci par le rapport des ions dissouts et la présence de quantite notable de nitrate.

Academie Serbe de Sciences
Institut de Chimie
Beograd.

Reçu 28 juin 1954.

Литература

1) *М. Т. Леко, Шчербаков* и *Хран. М. Јоксимовић.* Лековите воде и климатска места 1922

2) Гласник скопског научног друштва св. IV књ. VI. 1928 г.

3) Српски архив за целокупно лекарство, XXIX, Март 1927, Св. 2 Кисељаци код Жепче и Куманова и њихово поређење са чувеним изворима у иностранству, *А. И. Шчербаков.*

Спектрохемиска анализа једног нашег узорка берила

од

Слободана Ристића

До недавна, на читавој територији Србије једва да је био забележен иједан случај налазишта берила, док је на територији Југославије била објављена досад само једна хемиска анализа овог минерала. Уколико нам је познато, једини сигурно забележени податак о налазу берила у Србији јесте онај што га помиње проф. *Сава Урошевић* у његовој студији о Церу, још из 1889 године.[1])*) С друге стране, минералог *Фердо Кох* је (1901) у Научним Саопштењима из Босне и Херцеговине[2]) објавио свој налаз берила са планине Мотајица у Босни, па је у свом саопштењу дао и анализе двају варијетета са тог терена. Ове анализе су, поред знатног броја анализа са других локалности, забележене као такве и у познатом Приручнику минералне хемије од *C. Doelter*-а.[3]) После Другог светског рата, као резултат знатно појачаних напора на геолошко-минералошким истраживањима, сарадник проф *Стојана Павловића, Милан Ристић* открио је још неколико необјављених појава берила у Србији. Ми смо љубазношћу проф. *П. Савића* и *С. Павловића* добили из Минералошког завода Природно-математичког факултета на анализу један нарочито интересантан узорак берила који је нађен у пегматитима као врло крупан и прилично добро изграђен кристал са тежином од преко десет килограма. Минералошко-геолошке појединости о овом налазу ће *М. Ристић* са сарадницима објавити накнадно у посебној студији. У овоме раду биће изложени подаци само о спектрохемиској анализи овог узорка берила из Србије.

Минерал берил претставља вишеструко занимљив предмет истраживања, како у минералошко-кристалографском погледу — због његове „отворене структуре“ коју је рендгенографски доказао још *W. L. Bragg*[4]) — тако и у геолошко-петрографском погледу због везе са веома значајном класом

*) После овог Саопштења колега *М. Илић* нам је љубазно указао на једно своје запажање појаве берила у Србији, које је и забележено: *Cf. М. Илић, Пегматити Букуље* — Записници Срп. геол. друштва за 1948 год., Београд, 1950 год., стр. 19-24.

пегматитских стена. Наш интерес за овај минерал у вези је, међутим, са нуклеарнохемиским феноменима, за које он може да буде геохемиски индикатор и регистратор, с обзиром на посебну природу његових изграђивачких и структурних елемената. О своме, нарочито у вези са присуством хелијума у берилима, дали смо једно критичко излагање на другом месту)[5]. У овом погледу, за сада је сигурно само толико, да се нуклеарнохемиски процеси, који су се ретко и готово изузетно — углавном у геохронологији — користили, после најновијих напредака нуклеарних наука све чешће и без велике резервисаности призивају упомоћ за решавање многих интересантних геохемиских проблема, нарочито у вези са обилношћу налажења појединих елемената или изотопа. Ова тенденција се јасно уочава у свим новијим радовима из ове области)[6], и нема сумње да јој извесне добро утврђене чињенице дају солидну експерименталну подлогу као полазну тачку. Имајући у виду могућности нуклеарнохемиских реакција у берилу јасно је да се што тачније познавање *свих* присутних састојака, чак и оних у последњим траговима, а можда баш и нарочито њих, намеће само по себи. Спектрохемиска анализа се зато јавља, чини нам се као за овај случај нарочито згодна метода, како због релативне упрошћености рада тако и због особито велике осетљивости.

I Обична хемиска анализа берила је још увек доста деликатан аналитички посао. Међу силикатним анализама, које и саме не претстављају најпријатнији посао аналитичара, анализа берила долази међу најтеже анализе, чак и према мишљењу добрих познавалаца те области. Разлог овоме лежи,између осталог, још нарочито у тешкоћама приликом одвајања берилијума од алуминијума)[7]. Када се прегледа замашна литература о аналитици тог одвајања)[8], онда се види да се, нажалост, ни до данас није нарочито много изменила ситуација по овом проблему. Као две најбоље савремене методе за одвајање берилијума и алуминијума, које је недавно *P. J. Brewer* (1952)[9]) упоредио баш и на случају анализе једног берила, могу се сматрати оксинска и етилендиаминтетраацетатна метода[10]).

За сврхе које смо ми овде имали у виду, међутим,*квантитативна* хемиска анализа, па дакле и ово одвајање, немају битан значај, али је утолико важнија што прецизнија *квалитативна* идентификација свих присутних састојака. Квантитативне флуктуације у саставу основних, стехиометриски битних састојака берила, коме се по *C. F. Rammelsberg*-у[11]) нешто упрошћено приписује формула $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, очигледно остају у релативно уским границама, пошто главна маса минерала редовно садржи преко 60% SiO_2. Када се овоме дода количина Al_2O_3 која износи скоро 20%, и количина BeO од преко 10%, онда се види врло јасно, да се више од четирй петине битних изграђивачких састојака берила састоји из врло тешко испарљивих материјала, што је од нарочитог значаја за методику спек-

трохемиског испитивања. Уствари, малочас поменуте квантитативне флуктуације састава своде се највероватније на хемиско супституисање двовалентног берилијума и тровалентног алуминијума одговарајућим, подесним елементима, међу којима алкалије, земноалкалије, гвожђе и још неки други елементи играју одлучујућу улогу. При овом процесу остајала би углавном очувана *тектосиликатна структура берила*, што је од највећег значаја за свеколико физичкохемиско понашање овог минерала. Не треба, ипак, изгубити из вида да постоји могућност супституције и силицијумових атома алуминијумом, берилијумом или бором, чиме се онда може покаткад више истаћи и *циклосиликатна структура берила*, којој онда може да одговара и осетна промена у знатном броју физичкохемиских особина. Ово у неку руку *природно разграђивање и преуређивање кристалне решетке берила* несумњиво знатно компликује односе и између квалитативно присутних састојака, нарочито с обзиром на могућности прецизне локализације и идентификације, које могу да буду од специјалне важности при решавању проблема порекла појединих састојака, како смо га поменули на самом почетку. Ако се хоће да има што потпунија *квалитативна анализа* свих присутних елемената у берилу неопходно је, дакле, потпуно разоравање његове кристалне решетке у чијим чворним тачкама и интерстицијалним празнинама може наћи смештај велики број елемената, иначе добро прикривен доминантном структуром SiO_4-тетраедара ове решетке.

II Спектрохемиска анализа берила. – Као што је напред већ наглашено, за квалитативно истраживање последњих трагова разних нередовних елемената у берилу, спектрохемиска анализа је нарочито подесна. Она је у том циљу већ прилично рано била коришћена. *W. N. Hartley* and *H. Ramage* (1901)[12]) у Енглеској, *D. Gramont* (1923)[13]) у Француској, а у новије време *С. А. Боровик* (1941)[14]) у Совјетском Савезу и *D. Bertrand* (1941)[15]) у Француској, објавили су низ интересантних налаза ређих елемената у берилу. Том приликом је примењивана доста разнолика техника рада и коришћени су скоро сви облици за спектрохемиско ексцитирање испитиване супстанције. Тако је, например, још *De Gramont* (op. cit.) употребљавао и пламену и варничну ексцитацију, користећи у једном случају и обичан и оксиацетиленски пламен, док је у другом случају варничне спектре производио и на растворима и на растопима подесно припремљеног узорка. Прилично незгодна страна највећег броја употребљених метода састоји се у релативно компликованој техници рада, нарочито код припремања узорка за спектрографирање (код *de Gramont*-а растављање са Na_2CO_3 у *Pt*-судићу!), што умногоме смањује употребљивост и битна преимућства такве спектрохемиске анализе уопште.

Ми смо се у нашем раду одлучили за употребу спектрохемиског ексцитирања помоћу једносмисленог лука, између

угљених електрода, јер та метода, према напред изложеноме, најприкладније одговара општем физичкохемиском карактеру узорка, кога смо имали на испитивању. Ово је нарочито тачно онда, када се хоће што више да избегне свако посебно подешавање узорка за анализу, а да се притом очува и што већа упрошћеност експерименталне методе. Из тих разлога, лучна ексцитација за спектрографирање силикатних стена, минерала и других сличних материјала, све се више употребљава у новијим и најновијим радовима. *L. Ahrens* (1951)[16]) је описао један општи, систематски ток за спектрохемиску анализу оваквих материјала, у луку између угљених одн. графитних електрода. Он се овом својом методом користи углавном и у једном новијем раду (из 1953)[17]), док се сличном методиком користе и други аутори: *W. G. Schlecht* (1951)[18]), *R. B. Corey* and *M. L. Jackson* (1953)[19]), *W. J. Poelman* (1953)[20]) и *C. L. Warring* and *C. S. Annel* (1953)[21]). При нашем раду смо се користили углавном *Ahrens*-овом техником рада, коју смо нешто модификовали — нарочито употребом згоднијег облика електрода — и више упростили изостављањем сваког додатка спектрографског уједначивача, који би код оваквог, типично квалитативног, доказивања могао бити извор неконтролисаног контаминирања страним елементима.

Припремање узорка за анализу овде је сведено на најмању меру. Макроскопским одабирањем из око 3 *kg* једног и истог крупног кристала берила издвојено је око 100 *g* само најчистијег разбивеног комађа, у коме се нису могле запазити иначе доста честе силикатне интрузије. Грубо мрвљење извршено је у *Plattner*-овом авану, последње спрашивање у ахатном авану.

Електроде за рад биле су од спектрографски чистог угљеника који испоручује позната фирма Matthey Jonnston & Co., као спектрографски стандардизовану супстанцију, и које су, према гарантном извештају и нашој контроли, садржавале само једва видљиве трагове малог броја елемената[22]). Доња електрода која је најчешће полована позитивно, имала је облик чашице, унутрашњег пречника 3 *mm*, спољашњег пречника 6 *mm*, са дубином шупљине од 8 *mm*. Горња електрода била је зашиљена у виду оштрог конуса, што је у многоме стабилизовало електрично пражњење кроз лук.

Пуњење електрода вршено је непосредним утискивањем супстанције у кратер електроде, помажући се притом једном дрвеном шипчицом, чија је чистота контролисана спектрографирањем слепе пробе угљеног праха пуњеног у кратер електроде на исти начин. Једно пуњење електроде износило је просечно око 20 милиграма чистог спрашеног берила.

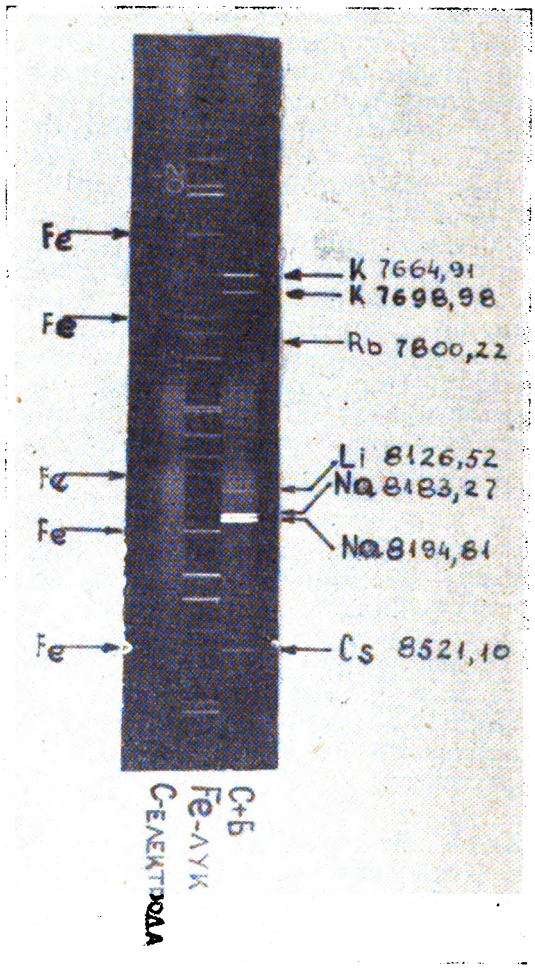
Спектрографирање је вршено употребљавајући и стаклену и кварцну оптику великог *Higler*-овог аутоматског спектрографа E 478, у читавој области од око 2000A до скоро

8600A. Ширина разреза на колиматорској пукотини износила је у разним приликама од 0,005 до 0,02 *mm*, размак између електрода при раду био је већином од 2 – 8 *mm*, јачина струје кроз лук од 3 до 12 ампера, док су времена експозиције прилагођавана, већ према карактеру пражњења, употребљеном фотоматеријалу, спектралној области, концентрацији и општем карактеру елемента о коме се радило. У овом погледу треба нарочито истаћи, да је група алкалних метала, због своје лаке испарљивости, претстављала особито деликатну страну при овако усвојеној техници рада. Примера ради, може се навести, да је тотално сагоревање чашице са испитиваним узорком на доњој електроди, при просечној јачини струје од око 5 ампера, трајало читавих три минута и више, док је испаравање алкалија — како се јасно могло пратити по боји пламена — било углавном завршено још у првој трећини тог времена. Очигледно се овде морало прибећи употреби вишеструког пуњења електроде, уз примену што је могуће мање јачине струје кроз лук (до нешто испод 3A). Код испитивања на теже испарљиве елементе (*B*, *V*, *Ti*, итд.), насупрот томе, примењиване су врло велике јачине струје, премда се и у таквим случајевима није много пребацивала вредност од 12 ампера. Тако се је могло постићи да сав материјал анодне чашице, заједно са испитиваним узорком, потпуно сагори у знатно краћем времену, какво се смело употребити за експозицију употребљене фотоемулзије.

Фотографске плоче употребљене при овом раду биле су већином *Ilford*-ове Panchromatic Process Plates, а затим и његове специјалне емулзије: Ilford *Q2* и Long Range Plates, као и Infra red Sensitive Ilford, чија спектрална осетљивост домаша област у којој се налазе две главне ултимне линије рубидијума(*Rb* 7800, 227-*U*1 и *Rb* 7947, 60-*U*2). За још даљу инфрацрвену област, у којој лежи прва главна ултимна линија цезијума (*Cs* 8521,10-*U*1) могла се употребити са сигурношћу само *Gevaert*-ова емулзија 52A86, коју смо ми зато првенствено и користили.

III *Резултати.* - Укупно је при овој спектрохемиској анализи снимљено око 20 плоча са преко 200 спектрограма испитиваног узорка. Извршен је брижљив попис свих линија и трака снимљених помоћу стаклене оптике спектрографа, у инфрацрвеној и видљивој спектралној области, од 3700 до скоро 8600 A. Уз помоћ референтног спектра *Fe*-лука, који је готово редовно сниман, извршена је идентификација снимљених линија и трака, посредном компарацијом или рачунском интерполацијом. У свим сумњивим случајевима вршена су накнадна снимања, уз коришћење непосредног компаративног спектра траженог елемента, или специјалне стандардне спектрохемиске смеше („Raies Ultimes Powder" фирме Hilger).

Инфрацрвени и видљиви спектар берила од 3700—8600, снимљен на нашем спектрографу, је доста сложен. Он садржи нешто преко 200 линија и четири групе трака. Међу овим линијама добар део припада гвожђу (око 50% и више, од укупног броја), док се на основу осталих линија са сигурношћу може идентификовати присуство бар осам елемената, *(Li, Na, K, Rb, Cs; Ca, Sr; V)*.



Сл. 1

Ултраљубичасти спектар берила од око 2000—3700 A садржи и преко 400 линија и 2 групе молекулских трака. Премда и овде спектар гвожђа уноси за скоро 60% својих линија, ипак се помоћу осталих линија може идентификовати још најмање осам нових елемената, поред оних који се са својим ултимним линијама јављају у инфрацрвеној и видљивој

области спектра. То су углавном, осим берилијума, све елементи из група периодног система чији је редни број групе већи од два *(Be, B, Al, Fe, Cu, Si, Mn, Ti)*.

Целокупан лучни спектар нашег узорка берила, снимљен на овај начин, од 2000—8600 A, показује, дакле, укупно преко 600 линија и 6 група молекулских трака, који су били идентификовани. Број сигурно доказаних елемената у овом узорку берила износи бар 14, што скоро троструко премаша број стехиометриски битних састојака овог минерала. Међу доказаним елементима налазе се *сви алкални метали* са изузетком *Fr*, за који уосталом није забележена досад ниједна стабилна изотопа, или бар изотопа са нешто дужим полувременом радиоактивног распадања!) (в. сл. 1), затим *скоро сви земноалкални метали* (са изузетком *Ba* и *Ra*!), а онда још други елементи: бор, алуминијум, гвожђе, манган, бакар, силицијум, ванадијум и титан.

Приликом разгледања ових резултата пада уочи нарочито *отсуство елемената из групе ретких земаља*, као и њима сродним елементима скандијуму и итријуму, онда елемената из група *Ga, In, Tl; Ge, Sn. Pb*, од којих су понеки били забележени у неким од напред наведених спектрохемиских анализа. Врло је вероватно, да привидно отсуство ових елемената, или бар неких од њих, треба протумачити пре нормалним прагом апсолутне спекрохемиске осетљивости за доказивање тих елемената него њиховим стварним и апсолутним отсуством из решетке берила. Примена специјалних претходних поступака за концентровање ових последњих трагова, како је у више махова описивана у литератури[23]), могла би да непосредно одлучи о овоме.

IV *Закључци.* - На основу свега изложеног, могу се извести следећи закључци:

1) Испитивани узорак берила, иако не садржи много алкалија квантитативно (тек око 1% према обичној хемиској анализи), одликује се великом квалитативном обилношћу алкалних и земноалкалних метала.

2) Број укупно констатованих елемената у овом узорку методом најнепосреднијег спектрографирања, како је она овде примењена, не само да не заостаје иза броја елемената констатованог много компликованијим методама, него га унеколико и премаша, што одлучно говори у прилог употребљивости ове методе на оваквим и сличним материјалима.

3) За специјалне случајеве, када се хоће да иде преко нормалне границе апсолутне спектрохемиске осетљивости доказивања—која према *Harrison*-у[24]) за овакав тип ексцитирања има ред величине бар 10^{-6} до 10^{-7} —остаје отворено питање примене посебних метода претходног концентровања и њихове оправданости.

Ограничавајући се у овом саопштењу на већ изложено, мн квантитативно спектрохемиско одређивање односа између неких од овде наведених елемената, остављамо заједно са овим отвореним питањем, за наш даљи рад који је у току.

Пријатна нам је дужност да се захвалимо професорима *П. Савићу* и д-р *С. Павловићу* на интересовању са којим су пратили овај наш рад, као и колегама *М. Ристићу* и *М. Радуловићу*, на сагласности за публиковање извесних појединости.

Извод

На једном брижљиво одабраном узорку из берила, недавно нађеног у Србији, извршена је спектрохемиска анализа помоћу једне сасвим непосредне и упрошћене методе. Фино спрашена супстанција је подвргнута ексцитацији помоћу једносмисленог лука између спектрографски чистих угљених електрода.

Испитивањем спектара снимљених у читавој области од 2000 до 8600 A помоћу *Hilger*-овог великог аутоколимационог спектрографа E478 утврђено је са сигурношћу присуство неких четрнаест елемената (осим *Be, Al, Si, O* још: *Li, Na, K, Rb, Cs; Ca, Sr, Mg; B, Cu, Fe, Mn, V, Ti*)

Присуство скоро свих алкалних метала и тотално отсуство елемената из групе ретких земаља могли би се сматрати као карактеристични за случај овог узорка берила.

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич"
Београд-Винча

Примљено 24 марта 1954

SUMMARY

Spectrochemical Analysis of a Beryl from Serbia

by
Slobodan Ristitch

A carefully selected sample from a specimen of beryl recently found in Serbia was subjected to spectrochemical analysis by a very direct and simplified procedure. The finaly powdered sample was arced in an d. c. arc between spectrografically pure carb n electrodes with various current's intensities.

The investigation of spectra taken with a high dispersion spectrograph (Hilger E478) troughout the region from 2000 to 8500 A, revealed the presence of some fourteen elements (*Be, Al, O, Si* taking aside, still: *Li, Na, K, Rb, Cs; Ca, Sr, Mg; B, Cu, Fe, Mn, V, Ti*).

The presence of the all alkali metals and the total absence of the elements of rare earth group may be regarded as caracteristical for the specimen of beryl investigated.

Institute for Nuclear Studies
„Boris Kidrič"
Beograd-Vinča

Received March 24, 1954.

Литература

1) Проф. *С. Урошевић*, Цер (Студија исконског терена у Србији).- Глас СКА, Први разред **21**, књ. **57**, стр. 279—328 (1899),

2) *F. Koch*, Wiss. Mitt. aus Bosnien-Herzeg. **8**, 427 (1901), ZS. Kryst. **40**, 298 (1904).

3) *C. Doelter*, Handbuch d. Mineralchemie. Bd. II/2, S. 584. Dresden-Leipzig, 1917.

4) *W. L. Bragg*, Atomic Structure of Minerals (1937), p. 182/3; Cf. још *W. Eitel*, Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig, 1929. S. 25.

5) *С. Ристић*, Проблем порекла хелијума у берилу.-Глас САН, N. C. **4**, **200**, 57-75 (1951)

6) *A. O. Nier*, у Annual Review of Nuclear Science. Vol. I (1952), p. 136 a. f.

7) *Dittrich*, у *Doelter's* Hand. d. Mineralchemie, Bd. II/2, S. 583. Dresden-Leipzig, 1917.

8) *Fresenius-Jander*, Handbuch d. analyt. Chemie. III Teil. Bd. IIa. Berlin, 1940; *Hillebrand, W. F.* and *Lundell, G. E. F.*, Applied Inorganic Analysis, etc., New York, 1950.

9) *P. J. Brewer*, The Analyst **37**, 589-541 (1952).

10) *R. Pžibil* and *J. Kucharsky*, Coll. Trav. Chim. Tchech. **15**, №3-4, p. 132 (1950)

11) *C. F. Rammelsberg*, према *C. Doelter*-у, op. cit.

12) *W. N. Hartley* and *H. Ramage*, Trans. Chem. Soc. **79**, 61 (1901)

13) *De Gramont*, Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minerale. Paris, 1923. p. 318,

14) *С. А. Боровик*, С. Р. (УРСС) **31**, 24 (1941); ДАН (СССР) **40**, 125 (1943); СР (УРСС) **36**, № 6 (1942); **40**, 111 (1943).

15) *D. Bertrand*, Bull. Soc. Chim. **8**, 581-3 (1941)

16) *L. Ahrens*, Spectrochim. Acta **4**, 302-305 (1951)

17) *L. Ahrens*, Anal. Chem. **25**, 525 (1953)

18) *W. G. Schlecht*, Anal. Chem. **23**, 1467 (1951)

19) *R. B. Corey* and *M. L. Jackson*, Anal. Chem. **25**, 624 (1953)

20) *W. J. Poelman*, Anal. Chem. **25**, 996 (1953)

21) *C. L. Warring* and *C. S. Annel*. **25**, 1174 (1953)

22) Repport on Matthey Spectrographically Standardized Highly Purified Carbon Rods.

23) *H. Rose* and *R. Böse*, Naturwiss. **23**, 354 (1935); *R. Böse*, Neues Jahrb. Min. Beil. Bd. A**70**, 562 (1936)

24) *G. R. Harrison, R. C. Lord* and *J. R. Loofbourough*, Practical Spectroscopy, New York, 1948.

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

SOMMAIRE Vol. 19
№ 9

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за целу 1954 годину, за књигу 19 (10 свезака) за ФНРЈ је

1000 Динара

За иностранство **1200** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 4 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **100** динара, а за иностранство **120** девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г. изузев неколико свезака. Цена је **100** динара за сваку свеску односно **120** девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

Српско хемиско друштво, Београд, издаје стручни хемиски часопис

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“

који ове године улази у своју пету годину излажења.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ доноси:

- чланке у којима се стручно третирају сви проблеми наставе хемије на свим школама у земљи;
- чланке у којима се третирају проблеми из технике извођења огледа у настави;
- чланке из историје хемије;
- реферате из појединих области хемије;
- чланке у којима се третирају проблеми домаће хемиске индустрије;
- новости из науке и технике; приказе дела која се објављују у хемиској литератури, библиографију итд.

„ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ намењен је свима хемичарима и техничарима, библиотекама свих школа — виших и средњих, библиотекама и читаоницама установа и предузећа хемиске струке у ФНРЈ.

Годишња претплата на „ХЕМИСКИ ПРЕГЛЕД“ (за једну књигу шест свезака) износи **600** динара. Цена једној свесци је динара **100**. За чланове Српског хемиског друштва, студенте и ђаке свих школа у земљи цена **240** односно **40** динара. Могу се добити и комплетна годишта за: 1951 (цена 240 дин.), 1952 (цена 480 дин.) и 1953 (цена 480 дин.). Могу се добити и поједине свеске по цени од 40 односно 80 динара по 1 комаду.

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

За сва обавештења обратити се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Техничка велика школа, Булевар Револуције 73. Телефон 44-133.

Књига 19 1954 Свеска 10

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BELGRADE

Уредник:
А. Н. ЛЕКО

Rédacteuer en chef:
A. M. LECCO

Редакција:
Булевар Револуције 78
Техничка велика школа, Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Ecole Polytechniqne, Belgrade

1954

„Гласник хемиског друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију Универзитета, Хемиског института и Института за угаљ у Београду

САДРЖАЈ:

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 19 1954 Свеска 10

IV САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА НР СРБИЈЕ

ГОДИШЊА СКУПШТИНА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

17 – 21 јануара 1955 год.

на Технолошком факултету Универзитета
Београд

ПРЕТХОДНИ ПРОГРАМ

17 јануара 1955 године
од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница А

Свечано отварање IV Саветовања хемичара НР Србије

Слушаоница Б
од 10 до 13 ч.

1) **Александар М. Леко**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Валентна стања сумпора

2) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику бивше Техничке велике школе, Београд)
Електронски систем елемената

3) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику бивше Техничке велике школе, Београд)
Оксидационо редукциона концепција ацидне и базне функције

После сваког реферата дискусија.

4) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику бивше Техничке велике школе, Београд)

Дивалентни систем интернационалне номенклатуре неорганских једињења

5) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**
(Хемиски институт, Београд Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне и ортофосфорне киселине са алдехидима и кетонима

6) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**
(Хемиски институт, Београд Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Дијаграми стања и особине течне фазе бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и бензоилхлоридом

7) **Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић**
(Хемиски институт, Београд Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне и ортофосфорне киселине са естрима и лактонима

8) **Панта С. Тутунџић и Јерко Аљанчић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Киселинска својства хелата бакра, алуминијума и гвожђа са лимунском, винском, салицилном и етилендиаминотетрасирћетном киселином

9) **Панта С. Тутунџић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Еквипотенцијале и линије сила око беспрекидног електронског проводника у електролиту

10) **Слободан Кончар-Ђурђевић и Јован Лазаревић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Нова веза карактеристичних величина флуидизираног система

11) **Владимир Алмажан и Слободан Кончар-Ђурђевић**

(Рударски факултет, Хемиска лабораторија, Београд Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Флуидизациони модел атсорпције

од 15,30 до 18,30 ч.

12) **Бранимир Милићевић**

(Институт за заштиту биља, Београд-Топчидер)

„Моћ лебдења" суспензија

13) **Бошко Павловић**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Атсорпција азота, кисеоника и аргона на никалволфрамату

14) **Слободан Рибникар и Бошко Павловић**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Ефикасност различитих катализатора тешких метала за измену $HD+H_2O$

15) **Никола Туфегџић**

(Фармацеутски факултет, Институт за галенску фармацију, Београд)

Бентонитске суспензије у мешавинама воде и неких органских растварача

16) **Јоланда Хојман**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Неке особине церо-једињења

17) **Дане Цветичанин**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Одвајање урана од осталих елемената хроматографијом на хартији

18) **Панта С. Тутунџић** и **Вера Шћепановић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Квалитативна спектрографска анализа пепела неких наших угљева, с обзиром на елементе у траговима

19) **Панта С. Тутунџић** и **Јерко Аљанчић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Волуметриско одређивање сумпорне киселине у присуству јона бакра, алуминијума и гвожђа

20) **Панта С. Тутунџић** и **Сретен Младеновић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Посредна кулометриска одређивања

* * *

18 јануар

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница Б

21) **Панта С. Тутунџић** и **Даринка Стојковић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Кулометриска плумбометрија

22) **Панта С. Тутуицић и Милан Пауновић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд, Пољопривредни факултет, Катедра за општу хемију, Београд-Земун)

Кулометриско перманганатометриско квантитативно одређивање водоник-пероксида

23) **Слободан Ристић и Станимир Арсенијевић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд-Винча, Природно-математички факултет, Физичко-хемиски завод, Београд, Виша педагошка школа, Лабораторија, Ниш)

Спектрохемиски налаз рубидијума и цезијума у води Нишке Бање

24) **Властимир Ивковић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Одређивање натријумсулфида и натријумхидроксида поред сулфосоли антимона и арсена

25) **Ђорђе Лаваревић**
(Институт за нуклеарне науке "Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Једна живина ћелија за катодно издвајање елемената

26) **Миленко Шушић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Поларографско испитивање неких елемената у аскорбинској киселини као основном електролиту.
Хемиске реакције ових елемената са аскорбинском киселином

27) **Тамара Марић**
(Покрајински хигијенски завод, Хемиско одељење, Нови Сад)

Флуор у пијаћим водама Војводине

28) **Душан Стангачиловић**
(Завод за геолошка и геофизичка испитивања НР Србије, Београд)

Терцијарна глина Кобиљаче (Босна)

29) **Александар Гриво, Владимир Алмажан и Милутин Јовановић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд
Рударски факултет, Хемиска лабораторија, Београд)
Упоредна термографска и хемиска испитивања неких наших доломита

од 15,30 до 18,30 ч.

30) **Нада Пејчић-Урлић и Славољуб Урошевић**
(Економски факултет, Технолошки завод, Београд)
Структурне промене глина у температурном интервалу 400—1100°

31) **Миодраг Јанчић, Александар Гриво, Душан Трифуновић и Тома Јанаћковић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Завод за механичку технологију, Београд)
Хлоровање глина

32) **Дејан Делић, Милутин Јовановић и Момчило Ристић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)
Каљење прозорског стакла

33) **Дејан Делић, Александар Гриво, Владимир Копта и Душанка Лазаревић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)
Утицај електролита на особине глина

34) **Дејан Делић, Александар Гриво и Живка Николић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)
Упоредне методе испитивања слободног калцијумоксида у цементима

35) **Милош Кнежевић**
(Магнохром, Краљево)
Стварање прстена у ротационој пећи за сингеровање магнезита

36) **Александар Косицки**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Садржај сумпора у мешаном гасу од неких домаћих горива

17 јануар

од 10 до 13 ч.

Слушаоница А

37) Александар Хоровиц и Недељка Бркић
(Хемиски институт, Београд)

Утицај натријумхидроксида на степен полимеризације и растворљивост целулозних влакана памука, техничке целулозе и вискозе

38) Панта С. Тутунџић и Паула Путанов
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд, Хемиски институт, Београд)

Нормалне електроде у глацијалној сирћетној киселини и у хинолину

39) Панта С. Тутунџић и Паула Путанов
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд, Хемиски институт, Београд)

Потенцијали водониксве и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и хинолина

40) Боривоје Л. Бастић
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)

Бинарни системи мрављe киселине са аминима, са два слоја у течној фази

41) Јован Мићић
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)

Индекси преламања бинарних система бензол-хлорбензол, бензол-*p*-дихлорбензол и хлорбензол-*p*-дихлорбензол

42) Ђорђе М. Димитријевић и Душан Б. Стеванчевић
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)

Испитивање реакције хлоровања толуола одређивањем састава реакционе смеше на основу дијаграма љкучања, индекса преламања и густине тернерне смеше толуолбензилхлорид-бензалхлорид

После сваког реферата дискусија

43) **Александар Хоровиц, Радмила Стаменковић и Весна Драговић**
(Хемиски институт, Београд)
Зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције

44) **Видосава Георгијевић**
(Природно-математички факултет, Физичко-хемиски завод, Београд)
Рефрактометриско испитивање *p-p'*-изомера *DDT*-а у алкохолним растворима

45) **Слободан Кончар-Ђурђевић, Ана Тепла и Љубомир Михајловић**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)
Атсорпција органских пара на блокираним атсорбенсима

46) **Јован Мићић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике

47) **Ђорђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
Одређивање конституције производа реакције анхидрида хинолинске киселине са циклохексиламином

48) **Александар Ф. Дамански и Сава Г. Станимировић**
(Фармацеутски факултет, Институт за броматологију, Београд)
Прилог познавању деградационих продуката *l*-аскорбинске киселине насталих оксидацијом раствором калијумперманганата у неутралној средини

49) **Велимир Д. Цанић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Прилог познавању амида пиридинмонокарбонских киселина и аминопиридина

50) **Славко Н. Рашајски, Ђура Косановић и Магда Гросбергер**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемиску технологију, Београд
Лабораторија фабрике „Галеника", Београд-Земун)
Растворљивост ергостерина у неким органским растварачима

од 15,30 до 18,30 ч.

51) **Вукић М. Мићовић и Михаило Љ. Михаиловић**
(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд
Хемиски институт, Београд)
Редукција α, β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијумхидрида

52) **Вукић М. Мићовић и Александра Стојиљковић**
(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд)
О дејству незасићених нитрила на малеинску киселину

53) **Боривоје Л. Бастић и Василије Б. Голубовић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
Кондензација пиридинкарбонских киселина са 1,8-нафталиндиамином

54) **Јелена Бојановић, Вера Ванђел и Михаило Љ. Михаиловић**
(Хемиски институт, Београд)
Добивање симетричних бисамида који садрже у амидном остатку алицикличне, кондензоване и хетероцикличне прстенове

55) **Михаило Љ. Михаиловић, Вера Ванђел и Јелена Бојановић**
(Хемиски институт, Београд)
Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже хидроароматичне, кондензоване и хетероцикличне прстенове

56) **Боривоје Л. Бастић и Мирослав Пилетић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
О бензоилен-бензимидазолу. I. Нитро- и аминодеривати

57) **Слободан Радосављевић, Милосав Драгојевић и Михаило Јаћовић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Производи кондензације двовалентних фенола и алкилхлоросилана III

58) **Слободан Радосављевић, Михаило Јаћовић и Милосав Драгојевић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Производи кондензације двовалентних фенола и алкилхлоросилана IV

* * *

18 јануар

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница А

59) **Слободан Радосављевић, Милосав Драгојевић и Миханло Јаћовић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Директна синтеза метилхлоросилана

60) **Слободан Радосављевић, Мнлосав Драгојевић и Михаило Јаћовић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Раздвајање смеша метилхлоросилана

61) **Слободан Радосављевић, Михаило Јаћовић и Милосав Драгојевић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Квантитативно колориметриско одређивање резорцина

62) **Славко Н. Рашајски и Димитрије Н. Џокић**

(Технолошки факултет, Завод за органску хемиску технологију, Београд)

О сулфоновању неких домаћих угљева

63) **Александар Ф. Дамански и Јевросима Пазаринчевић**

(Фармацеутски факултет, Институт
за броматологију, Београд)

Међусобни односи између *l*-аскорбинске киселине, дехидроаскорбинске киселине, редуктона, редукујућих материја, целулозе и пентозана у плоду ораха у току вегетационе периоде

64) **Милош Младеновић и Милева Обрадовић**

(Хемиски институт, Београд)

Прилог познавању домаћих врста Helleborus-a. Гликозиди и агликони из Helleborus odorus-a

65) **Милош Младеновић и Оливера Ришковић**

(Хемиски институт, Београд)

Прилог познавању Helleborus atrirubens-a. Питање конституције „Хеле-борина"

66) **Момчило Ст. Мокрањац и Миомирка Бирманчевић**

(Хемиски институт, Београд)

Садржај и међусобни однос некојих микроелемената у лишћу у разним вегетационим периодама

67) **Александар Ф. Дамански и Милан О. Мирић**

(Фармацеутски факултет, Институт
за броматологију, Београд)

Утицај раствора калцијумхидроксида на садржај *l*-аскорбинске киселине

68) **Александар Ф. Дамански и Тамара Марић**

(Фармацеутски факултет, Институт
за броматологију, Београд
Покрајински хигијенски завод,
Хемиско одељење, Нови Сад)

Витамин *C* и „привидан" витамин *C* у пресном и киселом купусу у току зиме

69) **Момчило Ст. Мокрањац и Богдан Медаковић**

(Хемиски институт, Београд)

О присуству β-амиринацетата у листу липе

70) **Момчило Ст. Мокрањац и Загорка Филиповић**

(Фармацеуски факултет, Институт за токсиколошку хемију, Београд)

Корисно дејство давања кобалта овцама са једног нашег пашњака сиромашног у кобалту

од 15,30 до 18,30 ч.

71) **Алесандар Бећаревић, Катица Каћански и Десанка Манчић**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Одређивање дезоксирибонуклеинске киселине у једрима и микрозомима јетре зрачених и незрачених пацова

72) **Милош Ј. Наумовић**

(Хигијенски институт НР Србије, Производња серума и вакцина, Београд)

Пречишћавањ и концентрисање антитоксичних серума

73) **Матија Крајчиновић**

(Технички факултет, Завод за органску кемијску технологију, Загреб)

Примена амина (*Krajčinović Test*) за доказивање оксицелулозе, оксидираних полисахарида, пектина и ацидорезистетних бактерија

74) **Момчило Ст. Мокрањац и Сава Радмић**

(Фармацеутски факултет, Институт за токсиколошку хемију, Београд)

Прилог питању нормалног садржаја олова у људској крви

75) **Момчило Ст. Мокрањац и Душан Јовановић**

(Фармацеутски факултет, Институт за токсиколошку хемију, Београд)

Прилог питању поларографског одређавања олова у животним намирницама

76) **Зденко Дивдар и Зорица Драганић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Јонски измењивачи у оксидационим срединама

77) **Стјепан Левата, Јован Мићић и Каменко Остојић**
(Хемиска индустрија „Зорка", Шабац Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)

Хлоровање хлорбензола

78) **Ангелина Стојковска**
(Земјоделско-шумарски факултет, Институт за педологија и агрохемија, Скопје)

Утицај минералних ђубрива на квалитет кромпира

79) **Константин Космаенко**
(Државна текстилна школа, Лабораторија за хемиску технологију влакана, Дервента)

Метода бојења и испитивање постојаности бојења са кором од нара (шипка) на вуненом материјалу

ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА МЕТАЛА

19 јануар 1955 год.

од 8,30 до 13 ч.

Слушаоница А

1) **Милан Б. Пајевић**

(Технолошки факултет, Завод за металургију, Београд)

Развој металургије у НР Србији

2) **Миодраг Спасић**

(Технолошки факултет, Завод за металургију, Београд)

Нове методе добијања антимона и бакра. Могућност њихове примене у нашој земљи

3) **Велимир Милутиновић**

(Економски институт, Београд)

Карактеристични економски фактори локације наших предузећа бакра, олова, цинка и алуминијума

4) **Зора Глигоријевић**

(Рудник и топионица бакра, Бор)

Цијанизација златоносног кварца калцијумцијанидом

5) **Владимир Бартој**

(„Зорка", Шабац)

Могућност електролитичког добијања цинка из цинкових концентрата рудника Шупља Стена, Рудник, Леце и Ајвалија

6) **Живојин Глигоријевић**

(Рудник и топионица бакра, Бор)

Сулфатизирајуће пржење борског бакарног концентрата у Fluo Solid-реактору у циљу хидрометалуршког добијања бакра

7) **Божидар Кнежевић**

(Рудник и топионица бакра, Бор)

Термичка дисоцијација борског пирита и бакарног концентрата

8) **Властимир Ивковић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Промена вредности *pH* воде под утицајем руда и минерала

9) **Властимир Ивковић и Вера Петровић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Бистрење помоћу магнезијумхлорида лугова, добијених лужењем антимонових руда раствором натријумсулфида

10) **Властимир Ивковић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)

Појава антимонпентоксида у антимоновим рудама из околине Зајаче

11) **Душан Стангачиловић и Милан Костић**

(Срески Народни одбор, Сурдулица)

Појаве волфрама у ревиру мачкатичког молибденског рудишта

12) **Димитрије Пешић**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Спектрохемиска анализа борског бакра

13) **Душан Живановић**

(Рударско-топионичарски базен
Бор, Одељење лабораторије,
Бор)

Примена фотометрије у контроли процеса флотације и мокрог сепарирања руда

14) **Миро Арсенијевић, Љубица Давидовић и Босиљка Раденковић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Налазишта и особине ливачких пескова НР Србије

15) **Миодраг Радуновић**

(Жељезара „Илијаш“,
Илијаш-Сарајево)

Лабораториска испитивања разних мешавина песка састављених на бази синтетичког и полусинтетичког песка у мешавини са разним домаћим бентонитима

16) **Милан Б. Пајевић и Зора Никитовић**

(Технолощки факултет, Завод за металургију, Београд
Институт за испитивање материјала,
Одељење метала, Београд)

Утицај влаге у песку на квалитет одливка

17) **Момир Јовановић и Стеван Јанковић**

(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд
Грађевински факултет, Лабораторија за санитарну технику, Београд)

Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата

од 15,30 до 18,30

18) **Душан Живановић**
(Рударско-топионичарски базен Бор, Лабораторија, Бор)

Одређивање арсена. Одређивање арсена у пириту II

19) **Душан Живановић**
(Рударско-топионичарски базен Бор, Лабораторија, Бор)

Прилог волуметриској оксалатној методи за одређивање манган у рудама

20) **Душан Живановић**
(Рударско-топионичарски базен Бор, Лабораторија, Бор)

Прилог волуметриском одређивању алуминијума у рудама

21) **Бранко Ј. Божић**
(Технолошки факултет, Завод за металургију, Београд)

Израда челика за гасне турбине млазних авиона на бази ниобијума и тантала

22) **Бранко Ј. Божић**
(Технолошки факултет, Завод за металургију, Београд)

Добијање феромангана и хадфилдовог челика из домаће манганове руде у железарама

23) **Чедомир Костић**
(Рудници и топионица олова и цинка, Трепча-Звечан)

Агломерационо пржење концентрата олова са горњом промајом

24) **Милан Б. Пајевић и Милош Томовић**
(Технолошки факултет, Завод за металургију, Београд
Институт за испитивање материјала НР Србије, Одељење метала, Београд)

Могућности за утврђивање грешака код одливака од алуминијума или његових легура

25) **Божидар Д. Марјановић**
(Завод за израду новчаница,
Београд)

Испитивање зависности напрезања и издужења од величине пресека епрувете од обојених метала и легура.
Прилог за стандардну погонску епрувету

26) **Ђорђе Г. Благојевић**
(Радионица 273, Младеновац
Институт за испитивање материјала
НР Србије, Одељење метала,
Београд)

Испитивање биметалних спојева челик—оловна бронза израђених по разним методама наливања оловне бронзе

27) **Бранко Ј. Божић**
(Технолошки факултет, Завод за
металургију, Београд)

Утицај дебљине пробног штапа на чврстоћу на затезање, издужење и контракцију челика

28) **Милан Б. Пајевић и Милорад Матејић**
(Институт за испитивање
материјала НР Србије,
Одељење метала, Београд)

Утврђивање односа између чврстоће на кидање, ударне чврстоће и жилавости

---

20 јануар 1955 год.

од 9 ч.

Слушаоница А

Састанак Наставне секције

1) **Миленко Милић**
(Ветеринарски факултет, Београд)
Извештај о раду Наставне секције у 1954 год.

2) **Виктор Кунц**
(Виша педагошка школа, Нови Сад)
Прилог упознавању наших заслужних хемичара. *Мита Петровић*, истакнути књижевник, педагошки и научни радник

3) **Зорица Николић**
(Виша педагошка школа, Нови Сад)
За бољи и трајнији наставни план и програм на нашим општеобразовним школама

од 9 ч.

Слушаоница Б

Састанак Секције за спектроскопију

од 9 ч.

Слушаоница В

Састанак Радне групе за хемију и технологију силиката

од 9 ч.

Слушаоница Г

Састанак Радне групе за хемију и технологију угљених хидрата

од 9 ч.

Слушаоница Д

Састанак Радне групе за металургију

од 9 ч.

Слушаоница Ђ

Састанак Групе за индустриско искоришћавање угља и гаса

од 9 ч.

I Конституциона седница Савеза удружења ливаца ФНР Југославије — у 9 часова у Институту за испитивање материјала НРС, Одељење метала, сала 130. Присуствују делегати Удружења ливаца НР Хрватске, Удружења ливаца НР Словеније, Удружења ливаца НР Босне и Херцеговине и Удружења ливаца НР Србије.

Дневни ред: 1) Избор чланова Секретаријата; 2) Програм рада за 1955 годину; 3) Финансиско пословање Савеза; и 4) Разно.

од 16 ч.

Слушаоница А

Годншња скупштина Српског хемиског друштва

* * *

21 јануар 1955 год.

Екскурзије

SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

THE FOURTH CONGRESS OF CHEMISTS OF THE PR OF SERBIA

ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

January 17—21, 1955
On the Faculty of Technology of the University
Beograd

PRELIMINARY PROGRAM

January 17, 1955

From 8,30 to 13 hrs.

Amphitheatre A

Opening Ceremony of the Fourth Congress of Chemists of the PR of Serbia

---

Amphitheatre B

From 10 to 13 hrs.

1) **Alexandre M. Lecco**
(Faculty of Te hnology,
Chemical Technical Institute)

Valence states of sulphur

2) **Gvido Bah-Dragutinović**
(Physical Institute of the ancient
Technical High School, B ograd)

The Electronic System of Elements

3) **Gvido Bah-Dragutinović**
(Physical Institute of the ancient
Technical High School, Beograd)

The Oxidation-Reduction Conception
of Acidic and Basic Function

Discussion after each report

4) **Gvido Bah-Dragutinović**
(Physical Institute of the ancient Technical High School, Beograd)

The Divalency System of the International Nomenclature of Inorganic Compounds

5) **Panta S. Tutundžić, Milica Liler** and **Djura Kosanović**
(Chemical Institute, Beograd Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulphuric and Orthophosphoric Acids with Aldehydes and Ketones

6) **Panta S. Tutundžić, Milica Liler** and **Djura Kosanović**
(Chemical Institute, Beograd Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Equilibrium Diagrams and Liquid Phase Properties of Binary Systems of Sulphuric Acid with Acetyl Chloride and Benzoyl Chloride

7) **Panta S. Tutundžić, Milica Liler** and **Djura Kosanović**
(Chemical Institute, Beograd Faculty of Technology Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulphuric and Orthophosphoric Acids with Esters and Lactones

8) **Panta S. Tutundžić** und **Jerko Aljančić**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Säureeigenschaften der Chelate des Kupfers, Aluminiums und Eisens mit Zitronen-,Wein-,Salizyl- und Äthylendiamino-tetra-Essigsäure

9) **Panta S. Tutundžić**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Äquipotentiale und Stromlinien um einen ununterbrochenen metallischen Leiter im Elektrolyten

10) **Slobodan Končar-Djurdjević** and **Jovan Lazarević**
(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

A New Interrelation of the Characteristic Magnitudes of a Fluidized System

11) **Vladimir Almažan** and **Slobodan Končar-Djurdjević**
(Faculty of Mining, Chemical Laboratory, Beograd
Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Fluidization Model of Adsorption

From 15,30 to 18,30 hrs.

12) **Branimir Milićević**
(Institut für Pflanzenschutz, Beograd-Topčider)

Schwebefähigkeit von Suspensionen

13) **Boško Pavlović**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd-Vinča)

Adsorption of Nitrogen, Oxygen and Argon on Nickel Tungstate

14) **Slobodan Ribnikar** and **Boško Pavlović**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd-Vinča)

Efficiency of Various Heavy Metal Catalysts for the Exchange Reaction $HD + H_2O$

15) **Nikola Tufegdžić**
(Faculty of Pharmacy, Institute of Galenic Pharmacy, Beograd)

Bentonite Suspensions in Mixtures of Water and Organic Solvents

16) **Jolanda Hojman**
(Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of
Physical Chemistry, Beograd-Vinča)
Some Properties of Cerous Compounsd

17) **Dane Cvetičanin**
(Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of
Physical Chemistry, Beograd-Vinča)
Separation of Uranium from other Elements by Paper Chromatography

18) **Panta S. Tutundžić** und **Vera Šćepanović**
(Technologische Fakultät,
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie, Beograd)
Qualitative spektrographische Analyse der Asche einiger einheimischer Kohlen in Bezug auf Spurenelemente

19) **Panta S. Tutundžić** und **Jerko Aljančić**
(Technologische Fakultät,
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie, Beograd)
Volumetrische Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart der Ionen von Kupfer, Aluminium und Eisen

20) **Panta S. Tutundžić** und **Sreten Mladenović**
(Technologische Fakultät,
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie, Beograd)
Indirekte coulometrische Bestimmungen

* * *

January 18
Amphitheatre B
From 8,30 to 13 hrs.

21) **Panta S. Tutundžić** und **Darinka Stojković**
(Technologische Fakultät,
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie, Beograd)
Coulometrische Plumbometrie

22) **Panta S. Tutundžić** und **Milan Paunović**
(Technologische Fakultät, Institut für
Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Beograd
Landwirtschaftliche Fakultät, Lehrstuhl für
Chemie, Beograd-Zemun)
Coulometrische permanganatometrische quantitative Bestimmung von Wasserstoffperoxyd

23) **Slobodan Ristić** et **Stanimir Arsenijević**
(Institut des sciences nucléaires „Boris Kidrič", Laboratoire de chimie-physique, Beograd-Vinča
Faculté de Sciences, Institut de chimie-physique, Beograd
Ecole Normale Supérieure, Laboratoire, Niš)

La détection spectrochimique de Rubidium et de Césium dans les eaux minérales de Niška Banja

24) **Vlastimir Ivković**
(Faculty of Tehnology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Determination of Sodium Sulphide and Sodium Hydroxide in the Presence of Thio-Salts of Antimony and Arsenic

25) **Djordje Lazarević**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd-Vinča)

A Mercury Cell for Cathodic Separation of Elements

26) **Milenko Šušić**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd-Vinča)

Polarographic Investigation of some Elements in Ascorbic Acid as Supporting Electrolyte.
Chemical Reactions of these Elements with Ascorbic Acid

27) **Tamara Marić**
(Institut Régional d'Hygiène, Département de Chimie, Novi Sad)

Le fluor dans les eaux potable de Vojvodina

28) **Dušan Stangačilović**
(Institut géologique et géophysique de la RP de Serbie, Beograd)

Argile tertiaire de Kobiljača (Bosnie)

29) **Aleksandar Grizo, Vladimir Almažan** und **Milutin Jovanović**
(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd,
Fakultät für Bergbau, Chemisches Laboratorium, Beograd)

Vergleichende thermographische und chemische Untersuchungen einiger jugoslawischer Dolomite

From 15,30 to 18,30 hrs.

30) **Nada Pejčić-Urlić** and **Slavoljub Urošević**
(Faculty of Economics, Institute of Technology, Beograd)

Structural Changes of Clays within the Temperature Interval from 400 to 1000°C

31) **Miodrag Jančić, Aleksandar Grizo, Dušan Trifunović** and **Toma Janaćković**
(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Tehnology, Beograd
Institut of Mechanical Technology, Beograd)

Chlorination of Clays

32) **Dejan Delić, Milutin Jovanović** und **Momčilo Ristić**
(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Härtung von Fensterglas

33) **Dejan Delić, Aleksandar Grizo, Vladimir Kopta** und **Dušanka Lazarević**
(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Einfluß von Elektrolyten auf die Eigenschaften verschiedener Tone

34) **Dejan Delić, Aleksandar Grizo** und **Živka Nikolić**
(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Vergleichende Untersuchungsmethoden von freiem Kalk in Zementen

35) **Miloš Knežević**
(Magnochrom, Kraljevo)

Ringbildung im Drehofen für Magnesitsinterung

36) **Александар Косицкий**
(Технологический факультет, Химическо-техническая Лаборатория, Београд)

Содержание сера у мешаном газу из нькаторих домашниех топлива

January 17

From 10 to 13 hrs.

Amphitheatre A

37) **Aleksandar Horovic** and **Nedeljka Brkić**
(Chemical Institute, Beograd)

The Influence of Solutions of Sodium Hydroxide on the Degree of Polymerization and the Solubility of Cotton, Dissolving Pulp and Viscose

38) **Panta S. Tutundžić** und **Paula Putanov**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd
Chemisches Institut, Beograd)

Normalelektroden in Eisessig und in Chinolin

39) **Panta S. Tutundžić** und **Paula Putanov**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd
Chemisches Institut, Beograd)

Die Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System von Essigsäure und Chinolin

40) **Borivoye L. Bastić**
(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

Binary Systems of Formic Acid with Amines, with two Layers in the Liquid State

41) **Jovan Mićić**
(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

Refractive Indices of Binary Systems Benzene-Chlorbenzene-*p*-Dichlorobenzene and Chlorobenzene-*p*-Dichlorobenzene

42) **Djordje M. Dimitrijević** and **Dušan B. Stevančević**
(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

Study of the Chlorination of Toluene by Determination of the Composition of the Chlorinated Product by Means of Boiling Point, Refractive Index and Density Diagrams of the Ternary Mixture Toluene-Benzyl Chloride-Benzal-Chloride

---

Discussion after each report.

43) **Aleksandar Horovic, Radmila Stamenković** and **Vesna Dragović**

(Institute of Chemistry, Beograd)

The Relation between the Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose and its Degree of Substitution

44) **Vidosava Georgijević**

(Faculty of Sciences, Institute of Physical Chemistry, Beograd)

Refractometric Investigation of alkoholic Solutions of the *p-p'*-Isomer of *DDT*

45) **Slobodan Končar-Djurdjević, Ana Tepla** and **Ljubomir Mihajlović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

Adsorption of Organic Vapours on Blocked Adsorbents

46) **Jovan Mićić**

(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

The Estimation of the Adsorptive Capacity of Silica Gel for Aromatic Hydrocarbons

47) **Djordje M. Dimitrijević** and **Živorad D. Tadić**

(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

The Determination of the Constitution of the Reaction Product of Quinolinic Acid Anhydride with Cyclohexylamine

48) **Aleksandar F. Damanski** et **Sava G. Stanimirović**

(Faculté de pharmacie, Institut de bromatologie, Beograd)

Contribution á la connaissance des produits de dégradation de l'acide *l*-ascorbique, obtenus par l'oxydation avec une solution de pérmanganate de potassium dans un milieu neutre

49) **Velimir D. Canić**
(Faculté de Technologie, Institut
de Chimie technique, Beograd)

Contribution á l'étude des amides des acides pyridinemonocarboxyliques et des aminopyridines

50) **Slavko N. Rašajski, Djura Kosanović**
and **Magda Grosberger**
(Faculty of Technology, Institute
for Organic Chemical
Technology, Beograd
Laboratory of the Factory
„Galenika", Beograd-Zemun)

Solubility of Ergosterol in some Organic Solvents

From 15,30 to 18,30 hrs.

51) **Vukić M. Mićović** and **Mihailo Lj. Mihailović**
(Faculty of Sciences, Institute
of Chemistry, Beograd
Institute of Chemistry, Beograd)

The Reduction of α, β-epoxyesters with Lithium Aluminium Hydride

52) **Vukić M. Mićović** and **Aleksandra Stojiljković**
(Faculty of Sciences, Institute
of Chemistry, Beograd)

The Action of Unsaturated Nitriles on Maleic Acid

53) **Borivoye L. Bastić** and **Vasilije B. Golubović**
(Faculty of Technology, Institute
of Organic Chemistry, Beograd)

On the Condensation of the Pyridincarboxylic Acids with 1,8-Naphtalene Diamine

54) **Jelena Bojanović, Vera Vandjel,**
and **Mihailo Lj. Mihailović**
(Institute of Chemistry, Beograd)

The Preparation of Symmetrical Bisamides containing Alicyclic, Condensed and Heterocyclic Rings in the Amide Rest

55) **Mihailo Lj. Mihailović, Vera Vandjel,** and **Jelena Bojanović**
(Institute of Chemistry, Beograd)

The Preparation of Symmetrical Bisamides containing Alicyclic, Condensed and Heterocyclic Rings in the Aldehyde Rest

56) **Borivoye L. Bastić** and **Miroslav Piletić**
(Faculty of Technology, Institute for Organic Chemistry, Beograd)

On the Benzoylen-benzimidazole. I. Nitro- and Aminoderivatives

57) **Slobodan Radosavljević, Milosav Dragojević** and **Mihailo Jaćović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Condensation Products of some Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes III

58) **Slobodan Radosavljević, Mihailo Jaćović** and **Milosav Dragojević**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Condensation Products of some Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes IV

January 18

From 8,30 to 13 hrs.

Amphitheatre A

59) **Slobodan Radosavljević, Milosav Dragojević** and **Mihailo Jaćović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Direct Synthesis of Methylchlorosilane

60) **Slobodan Radosavljević, Milosav Dragojević** and **Mihailo Jaćović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

Resolution of Chlorosilane Mixtures

61) **Slobodan Radosavljević, Mihailo Jaćović** and **Milosav Dragojević**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

Quantitative Colorimetric Determination of Resorcinol

62) **Slavko N. Rašajski** and **Dimitrije N. Džokić**
(Faculty of Technology, Institute for Organic Chemical Technology, Beograd)

Contribution to the Sulphonation of some Yougoslav Coals

63) **Aleksandar F. Damanski** et **Jevrosima K. Pazarinčević**
(Faculté de pharmacie, Institut de bromatologie, Beograd)

Rapports réciproques entre l'acide *l*-ascorbique, l'acide déhydroascorbique, les réductanes, les matières réductrices, la cellulose et les pentosanes dans le fruit du noyer *(Juglans Regia)* au cours de la période de végétation

64) **Miloš Mladenović** und **Mileva Obradović**
(Chemisches Institut, Beograd)

Ein Beitrag zur Kenntnis der einheimischen *Helleborus* Arten. Glycoside und Aglycone aus Helleborus odorus

65) **Miloš Mladenović** und **Olivera Rišković**
(Chemisches Institut, Beograd)

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile von *Helleborus atrirubens*. Über „Helleborin"

66) **Momčilo St. Mokranjac** et **Miomirka Birmančević**
(Institut de Chimie, Beograd)

Sur la répartition et le rapport entre quelques oligoéléments dans les différentes feuilles et dans les différentes périodes de végétation

67) **Aleksandar F. Damanski** et **Milan O. Mirić**
(Faculté de Pharmacie, Institut de bromatologie, Beograd)

L'influence de la solution d'hydroxyde de calcium sur le taux de l'acide *l'*-ascorbique

68) **Aleksandar F. Damanski** et **Tamara Marić**
(Faculté de pharmacie. Institut de bromatologie, Beograd
Institut Régional d'Hygiène, Novi Sad)

Vitamine C et vitamine C „apparente" dans le chou frais et la choucroute au cours de l'hiver

69) **Momčilo St. Mokranjac** et **Bogdan Medaković**
(Institut de chimie, Beograd)

Sur la présence de la ß-amyrine (acétate) dans les feuilles de *Tilia argentea*

70) **Momčilo St. Mokranjac** et **Zagorka Filipović**
(Faculté de pharmacie, Institut de chimie toxicologique, Beograd)

Sur l'action favorable du cobalt donné aux brébis vivants sur un pâturage de la Serbie, très pauvre en cobalt

---

From 15,30 to 18,80 hrs.

71) **Aleksandar Bećarević, Katica Kaćanski** et **Desanka Mančić**
(Institut des sciences nucléaire „Boris Kidrić", Laboratoire physico-chimique, Beograd – Vinča)

La détérmination de l'acide désoxyribonucléique dans les noyaux et les microsomes du foie de rats irradiés et non-irradiés

72) **Miloš J. Naumović**
(Serbian Institute of Hygiene, Production of Sera and Vaccines, Beograd)

The Purification and Concentration of Antitoxic Sera

73) **Matija Krajčinović**
(Technical Faculty, Institute for Organic Chemical Technology, Zagreb)

The Application of Amines („*Krajčinović-Test*") for the Determination of Oxycellulose, oxidized Polysaccharides, Pectines and acid-resisting Bacteria

74) **Momčilo St. Mokranjac** et **Sava Radmić**
(Faculté de pharmacie, Institut de chimie toxicologique, Beograd)

Contribution à la question du plomb normal dans le sang humain

75) **Momčilo St. Mokranjac** et **Dušan Jovanović**
(Faculté de pharmacie, Institut
de chimie toxicologique, Beograd)

Contribution á la question de dosage polarographique du plomb dans les matières alimentaires

76) **Zdenko Dizdar** and **Zorica Draganić**
(Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory
of Physical Chemistry,
Beograd-Vinča)

Ion Exchangers in Oxidizing Mèdia

77) **Stjepan Levata, Jovan Mićić**
and **Kamenko Ostojić**
(„Zorka", Šabac,
Faculty of Technology, Institute
of Organic Chemistry, Beograd)

Chlorination of Chlorobenzene

78) **Angelina Stojkovska**
(Faculté d'Agronomie, Institut
de pédologie et de chimie agricole,
Skopje)

L'influence des engrais minéraux sur la qualité des pommes de terre

79) **Konstantin Kosmaenko**
(Staatliche Textilgewerbeschule,
Laboratorium für Chemische
Technologie der Textilfasern,
Derventa)

Überblick über Färbe-Methoden und Prüfungen auf Farbechtheit von Wollstoffen, gefärbt mit der Schale des Granatapfels des jugoslawischen Küstenlandes

---

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF METALS

January 19 — From 8.30 to 13 hrs.

Amphitheatre A

1) **Milan B. Pajević**
(Faculty of Technology, Institute of Metallurgy, Beograd)

The Development of Metallurgy in the PR of Serbia

2) **Miodrag Spasić**
(Faculty of Technology, Institute of Metallurgy, Beograd)

The new Methods of Recovery of Antimony and Copper. Possibility of their Introduction in our Country

3) **Velimir Milutinović**
(Institut Economique, Beograd)

Les facteurs économiques caractéristiques pour l'emplacement de nos entreprises de cuivre, de plomb, de zinc et d'aluminium

4) **Zora Gligorijević**
(Copper Mining and Melting, Bor)

The Cyanidation of Auriferous Quartz with Calcium Cyanide

5) **Vladimir Bartoj**
(„Zorka", Šabac)

The Possibility of Electrolytic Recovery of Zinc from Zinc Concentrates from the Mines: Šuplja Stena, Rudnik, Lece and Ajvalija

6) **Živojin Gligorijević**
(Copper Mining and Melting, Bor)

Sulphatizing Roasting of Copper Concentrate from Bor in a Fluo Solid Reactor for the Purpose of Hydrometallurgical Recovery of Copper

7) **Božidar Knežević**
(Copper Mining and Melting, Bor)

Thermal Dissociation of Bor Pyrite and Copper Concentrates

8) **Vlastimir Ivković**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Change of *pH* Values of Water under the Influence of Ores and Minerals

9) **Vlastimir Ivković** and **Vera Petronić**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Clarification of Leaches with Magnesium Chloride, obtained by Leaching of Antimony Ores with Sodium Sulphide

10) **Vlastimir Ivković**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Occurrence of Antimony Pentoxide in Antimony Ores from the Vicinity of Zajača

11) **Dušan Stangačilović** und **Milan Kostić**
(Bezirks-Volksausschuss, Surdulica)

Wolframvorkommen im Revier der Molibdänlagerstätte von Mačkatica

12) **Dimitrije Pešić**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd – Vinča)

Spectrochemical Analysis of Copper from Bor

13) **Dušan Živanović**
(Kupferbergwerk, Laboratorium, Bor)

Anwendung der Photometrie zur Kontrolle der Flotation und der Nassaufbereitung von Erzen

14) **Mira Arsenijević, Ljubica Davidović** und **Bosiljka Radenković**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Fundorte und Eigenschaften der Gießereisande der VR Serbien

15) **Miodrag Radunović**

(Stahlwerk „Ilijaš", Ilijaš—Sarajevo)

Laboruntersuchungen verschiedener Sandmischungen, zusammengesetzt aus synthetischem und halbsynthetischem Sand in Verbindung mit einheimischen Bentoniten

---

From 15.30 to 18.30

16) **Milan Pajević** und **Zora Nikitović**

(Technologische Fakultät, Metallurgisches Institut, Beograd Institut für Materialprüfung, Abteilung für Metalle, Beograd)

Der Einfluss der Feuchtigkeit im Sand auf die Qualität der Guss-Stücke

17) **Momir Jovanović** und **Stevan Janković**

(Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd Bautechnische Fakultät, Laboratorium für Sanitärtechnik, Beograd)

Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsauren Lösungen

18) **Душан Живановић**

(Борский рудник, Лаборатория, Бор)

Определение арсена в пирите

19) **Душан Живановић**

(Борский рудник, Лаборатория, Бор)

Приложение к объемному определению мангана в рудах

20) **Душан Живановић**
(Борский рудник,
Лаборатория, Бор)

Приложение к объемному определению алуминиума в рудах

21) **Branko J. Božić**
(Technologische Fakultät,
Metallurgisches Institut, Beograd)

Erzeugung von Stahl mit Niob- und Tantalzusatz für Flugzeuge mit Gasturbinenantrieb

22) **Branko J. Božić**
(Technologische Fakultät,
Metallurgisches Institut, Beograd)

Erzeugung von Ferromangan, sowie von Hadfield-Stahl aus einheimischem Manganerz in Stahlwerken

23) **Čedomir Kostić**
(Mines and Foundries of Lead
and Zinc, Trepča-Zvečan)

Agglomeration Roasting of Lead Concentrates by Top-Blast

24) **Milan B. Pajević** und **Miloš Tomović**
(Technologische Fakultät,
Metallurgisches Institut, Beograd
Institut für Materialprüfung,
Abteilung für Metalle, Beograd)

Möglichkeiten zur Bestimmung von Fehlern bei Guss-Stücken aus Aluminium oder seinen Legierungen

25) **Božidar D. Marjanović**
(Chemical Laboratory
of the Mint, Beograd)

On the Dependence of the Stress and Elongation of Nonferrous Metals from the Dimensions of Test Pieces.
A Suggestion for a Standard Test Piece

26) **Djordje G. Blagojević**
(Werkstätte 278, Mladenovac
Institut für Materialprüfung,
Abteilung für Metalle, Beograd)

Untersuchungen von Bimetall-Verbindungen aus Stahl-Bleibronze, erzeugt nach verschiedenen Giessmethoden für Bleibronze

27) **Branko J. Božić**
(Technologische Fakultät,
Metallurgisches Institut, Beograd)

Einfluss der Dicke des Probestabes auf die Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Brucheinschnürung von Stahl

28) **Milan B. Pajević** und **Milorad Matejić**
(Institut für Materialprüfung,
Abteilung für Metalle, Beograd)

Feststellung des Verhältnisses zwischen Bruchfestigkeit, Schlagbiegefestigkeit und Zähigkeit

---

January 20, 1955

Beginning at 9 o'clock

Amphitheatre A

Meeting of the Teaching Section

1) **Milenko Milić**
(Veterinary Medicine, Beograd)

Report on the Activities of the Teaching Section in 1954.

2) **Viktor Kunc**
(Höhere Pädagogische Schule, Novi Sad)

Unsere verdienstvollen Chemiker. *Mita Petrović*, der bekannte Schriftsteller, Pädagoge und Wissenschaftler

3) **Zorica Nikolić**
(Höhere Pädagogische Schule, Novi Sad)

Für bessere und dauerndere Unterrichtspläne und Programme an unseren Schulen zur allgemeinen Ausbildung

---

Amphitheatre B

Meeting of the Section for Spectroscopy

Amphitheatre C

Meeting of the Group for the Chemistry and Technology of Silicates

---

Amphitheatre D

Meeting of the Group for the Chemistry and Technology of Carbohydrates

---

Amphitheatre E

Meeting of the Group for Metallurgy

Amphitheatre F

Meeting of the Group for Industrial Utilization of Coal and Gas

---

I Constitutional Assembly of the Union of the Associations of Foundrymen of the FPR of Yougoslavia — At 9 o'clock in the Institute for Testing of Materials of the PR of Serbia, Department for Metals

---

Beginning at 16 o'clock

Amphitheatre A

Annual Meeting of the Serbian Chemical Society

* * *

January 21

Excursions

Списак чланова Српског хемиског друштва
на дан 31-XII-1934 год.

1) Аврамовић Аксентије, студ., Димитрија Туцовића 5/III, Београд
2) Аврамовић Велинка, 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) Адлер Ерих, Др хем., Кнеза Милоша 43, стан 6, Београд
6) Алђин Видосава, техн.-хем., Саве Ковачевића 2, Земун
7) Алмажан Владимир, инж., Тихомира Вишњевца, I павиљон, Београд
8) Аљанчић Јернеј, инж., Молерова 41, Београд
9) Амраин Марија, дипл. хем., Светога Саве 9, Београд
10) Анастасијевић Оливера, М., инж., Палмотићева 26, Београд
11) Андрејевић Добривоје, инж., Фабрика каблова, Светозарево
12) Ангелов Никола, дипл. хем., Фабрика електропорцелана, Аранђеловац
13) Анђелковић Милан, инж., Страхинића Бана 39/III, Београд
14) Антић Михајло, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун
15) Антонијевић Богомир, инж., Лабораторија, Бор
16) Антонијевић-Бранковић Милена, инж., Јевремова 29, Београд
17) Арсенијевић Владимир, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
18) Арсенијевић Миро, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
19) Арсенијевић Радмило, инж., Кнеза Милоша 58, Београд
20) Арсин Љубица, инж., Институт за угаљ САН, Београд
21) Арсовић Десанка, инж., Змај Јовина 52, Београд
22) Аћимов Наталија, дипл. хем., Јевремова 23, Београд
23) Аћимовић Витор, инж., Хемиска индустрија „Зорка“, Шабац

24) Бајалица Оливера, техн.-хем., Лоле Рибара 14, Београд
25) Бајаловић Иван, инж., Фармацеутски факултет, Београд
26) Бајић Даница, дипл. хем., Грачаничка 7/III, Београд
27) Бајић Наталија, инж., Хаџи Мелентијева 78, Београд
28) Бакарчић Мирослав, инж., „29 Новембра“ 22/VI, Београд
29) Бакочевић Вељко, Ђ., дипл. хем., Бокешка 12, Титоград
30) Барловац Станиша, настав., Петра Стамболића 29, Краљево
31) Басарић Ђорђе, дипл. физ., Цвијићев булевар, павиљон XVI, Београд
32) Бастић Боривоје, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
33) Бах-Драгутиновић Гвидо, апсолв. физ.—хем., Добрачина 41 Београд
34) Везуховић Даница, инж., Адмирала Гепрата 10, Београд
35) Белегишанин Наталија, дипл. хем., поштански фах 522, Београд
36) Белић Милена, инж., Шајкашка 28, Београд
37) Белић Надежда, инж., Јакшићева 4а, Београд
38) Бесарабић Михаило, инж., Хилендарска 4, Београд
39) Бесарић Риста, д-р инж., Интернационалне бригаде 27, Београд
40) Бећаревић Александар, Д., инж., Пошт. фах 522, Београд
41) Бешлин Стеван, инж., Подгоричка 3, Београд

42) Бијелић Душан, инж., Расинска 10, Београд
43) Бијелић Жарко, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
44) Билицки Ласло, студ., Милутина Благојевића 51, Београд
45) Бингулац Радомир, инж. Интернац. бригаде 85, Београд
46) Биненфелд Златко, дипл. фарм., Београд
47) Бирманчевић Миомирка, дипл. фарм. Моше Пијаде 27, Београд
48) Благојевић Зора, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
49) Благојевић Лепосава, М., дипл. хем., Браничевскса 24, Пожаревац
50) Блажон Мирослав, инж., Шантићева 13, Београд
51) Богојевац Вера, техн.-хем., Р. Лакића 18, Београд
52) Богуславски Анатолије, Т., дипл. хем., Центнрални хиг. завод, Скопље
53) Божић Божица, инж., Личка 1а, Београд
54) Божић Бранко, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
55) Божић Никола, Ђ., настав., Осмолетка, Врдник
56) Бојановић Јелена, дипл. хем., Радоја Домановића 18, Београд
57) Бојовић Предраг, инж., Пошт. фах 522, Београд
58) Бошковић Бранислава, инж., Св. Марковића 41, Београд
59) Бошковић Добрила, настав., Гимназија, Приштина
60) Бошковић Наталија, инж., пошт. фах 522, Београд
61) Бошковић Стјепан, дипл. хем., Југословенксе армије 40, Шибеник
62) Бошковић Татјана, инж., Таковска 9, Београд
63) Брајковић Топлица, Ж., дипл. физ.-хем., Окичка 14, Самобор
64) Бресјанац Мирослав, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
65) Брзаковић Предраг, инж., Вл. Гаћиновића 8, Београд
66) Бркић Љиљана, инж., Георги Димитрова 19/I, Београд
67) Брук Матија, д-р инж., Жарка Зрењанина 10, Суботица
68) Брун Коста, инж., Фабрика електропорцелана, Аранђеловац
69) Бугарски Олга, дипл. фарм., Д-р Касапиновића 31, Панчево
70) Будић Невенка, дипл. хем., Кнеза Милоша 43, Београд
71) Бугариновић Павле, инж., Пролетерских бригада 54, Београд
72) Вавра-Радојчин Анкица, инж., Институт за унапређење инд. шећера, Врбас
73) Вајагић Богдан, инж., Рокова 15, Загреб
74) Вајганд Вилим, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
75) Ванђел Вера, дипл. хем., Косте Живковића 2, Београд
76) Василић Јулијана, дипл. хем., Косовска 8, Титово Ужице
77) Васиљевић Јелена, В., дипл. хем., Филипа Кљајића 28 Београд
78) Васиљевић Коста, инж., Голсвортијева 35, Београд
79) Васић Јелица, инж., Војводе Бране 17, Београд
80) Васовић Наталија, инж., Таковска 43, Београд
81) Велицки Јован, инж., Ударне бригаде 16, Скопље VIII
82) Велицки Људевит, настав., Осмолетка „Жарка Зрењанина", Апатин
83) Величковић Живојин, инж., Бошка Вребалова 18/I, Београд
84) Величковић Јован, Косанчићев венац 26, Београд
85) Вељовић Олга, дипл. хем., поштански фах 522, Београд
86) Вешовић Бранислав, инж., Господар Јованова 38, Београд
87) Видојевић-Бојовић Нада, Б., инж., Мачванска 13, Београд
88) Викторовић Јован, инж., Капетан Мишина 2, Београд
89) Витковић Миливоје, инж., Фабрика шамота, Аранђеловац
90) Виторовић Драгомир, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
91) Васиљевић Станко, дипл. хем., Чонопљанска 5, Сомбор
92) Владисављевић Иван, Н., инж., Светозара Марковића 24, Београд
93) Влахов Густав, инж., Толстојева 7, Београд

94) Војновић Јелка, В., дипл. хем., Пошт. фах 522, Београд
95) Вујадиновић Ненад, инж., Хемиска индустрија „Зорка", Шабац
96) Вујков Стеван, студ., Војводе Бране 11/I, Београд
97) Вукадиновић Милутин, Н, инж., Шуматовачка 51, Београд
98) Вукановић Владимир, М., дипл. физ.-хем., Пошт. фах 522, Београд
99) Вукчевић Загорка, Р., дипл. фарм., Винодолска 8, Београд
100) Вуњак Михајло, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд

101) Гајић Владета, инж., Првог маја 14, Београд
102) Гал Иван, инж., пошт. фах 522, Београд
103) Гашић Мирослав, Ј., студ. хем., Дедињски булевар 6, Београд
104) Гвоздаревић Нада, инж., Кнез Михаилова 25, Београд
105) Генчић Наталија, Ј., дипл. хем., Жарка Маринковића 6, Београд
106) Георгијевски Михајло, С., дипл. фарм., 11 Мај бр. 1, Скопље
107) Главаш Андрија, инж., Социјал. Револуције 7, Загреб
108) Глигоријевић Василија, студ., Бирчанинова 8/V, Београд
109) Глигоријевић Вера, инж., Лазе Лазаревића 8, Београд
110) Глигоријевић Живојин, инж., ЈН Армије 24/3, Бор
111) Глогоњац Драгослав, лабор., Технолошки факултет Универзитета, Београд
112) Гоклер Бела, Ф., инж., Западни Виногради 302, Суботица
113) Голубовић Василије, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
114) Голубовић Милорад, апсолв. технолог, Војводе Мишића 63, Београд
115) Голубовић Нада, дипл. фарм., Капетана Поповића 7, Београд
116) Грбовић Михајло, настав., Београд
117) Гризо Александар, инж. Технолошки факултет Универзитета, Београд
118) Гроздановић Димитрије, техн.-хем., Загребачка 4, Београд
119) Грубић Божидар, настав., Светозара Марковића 5, Бечеј
120) Грујић Бојана, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд

121) Дамански Александар, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
122) Дангубић Радомир, Ђ., инж., Стевана Шупљикца 9а, Панчево
123) Даниловић Александар, Р., настав., Карађорђева 2/II, Смедерево
124) Дедијер Александар, инж., Валтазара Богишића 8, Београд
125) Делари Радмила, инж., Колонија Сењак, Краљево
126) Делић Дејан, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
127) Деспић Александар, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
128) Дивљан Бранко, П., дипл. хем., 7 Јула бр. 8/II, Београд
129) Диздар Војно, инж., пошт. фах 522, Београд
130) Диздар Зденко, инж., пошт. фах 522, Београд
131) Дикић Слободан, Ж., инж., Хумска 18, стан 3, Београд
132) Димитријевић Ђорђе, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
133) Димитријевић Никола, инж., Палмотићева 8, Београд
134) Димитријевић Радмила, Р., инж., Палмотићева 8, Београд
135) Димнић Милоје, Ф., настав., Свет. Марковића 1, Краљево
136) Дињашки Коста, Ж., Др хем., Хаци Мустафина 36, Београд
137) Добричанин Вукосава, инж., Георги Димитрова 25, Београд
138) Добричанин Даница, И., инж., Страхинића Бана 82, Београд
139) Доброцветов Ексакустодијан, дипл. хем., Технолошки факултет Универзитета, Београд
140) Дограмаци Наталија, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
141) Домазетовић Лидија, дипл. хем., Сарајевска 41, Београд
142) Донковић Александар, дипл. хем., „15 Маја" бр. 117, Рума
143) Дорословачки Иван, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд

144) Драганић Зорица, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
145) Драганић Иван, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
146) Драгић Радојка, П., дипл. физ.-хем., Кершованија 7, Сарајево
147) Драговић Весна, инж., Моше Пијаде 11, Београд
148) Драгојевић Милосав, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
149) Дреновац Светолик, дипл. хем., Врњачка 7, Београд
150) Дрмановић Здравко, инж., Фабрика сапуна „Мерима", Крушевац
151) Дуганчић Милорад, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
152) Дурман Вељко, Ј., настав., Пете офанзиве 2, Сента
153) Дучић Војислав, Д., инж., 27 Март бр. 2, Београд

154) Ђаја Синиша, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
155) Ђорђевић Добрила, настав., Виша меш. гим., Пирот
156) Ђорђевић Душан, инж., Симићева 1, Београд
157) Ђорђевић Милан, хем., Нушићева 25/II, Београд
158) Ђорђевић Миодраг, Д., инж., Васина 22а/IV, Београд
159) Ђорђевић Мирослав, инж., Зечевићева 1, Београд
160) Ђорђеска Божана, студ, Царице Милице 7, Београд
161) Ђорић Јелена, д-р инж., Хем. институт Кр. Милутина 25, Београд
162) Ђорђевић Спасоје, инж., Технолошки факултет, Београд
163) Ђукановић Анђелија, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд
164) Ђукановић Божидар, Љ., студ. технолог., Пошт. фах 522, Београд
165) Ђукин Зорка, студ., Боже Јанковића 17, Београд
166) Ђурић Миљко, В., инж., Димитрија Туцовића 39, Београд
167) Ђуричек Јелисавета, Ј., дипл. хем., Његошева 40, Београд
168) Ђуричић Милица, В., дипл. хем., Кнеза Милоша 9, Београд
169) Ђурковић Олга, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд

170) Жежељ Радмила, дипл. хем., Војводе Степе 273, Београд
171) Живадиновић Бранислав, С., инж., Ивана Милутиновића 53, Београд
172) Живадиновић Радивоје, д-р, Булевар Револуције 94, Београд
173) Живановић Душан, инж., Лабораторија, Бор
174) Живановић Светислав, инж., Цвијићева 75/III, Београд
175) Живковић Нада, инж., Пошт. фах 522, Београд
176) Живојинов Јованка, дипл. физ., Војводе Миленка 48, Београд
177) Жишић Миодраг, Д., инж., Кнез Михајлова 1/V — „Југолек", Београд
178) Жупански Добри, Н., апсолв. хем., Јанка Лисјака 42, Београд

179) Залетел Бојан, инж., Кидричева 8, Љубљана
180) Здравковић Вера, М., инж., „14 Децембра" 36, Београд
181) Здравковић Момчило, инж., „14 Децембра" 36/II, Београд
182) Златановић Јован, инж., Илинденска 50, Скопље
183) Златоверховников Владимир, инж., Рудник Трепча, Звечан
184) Зупанец Рада, инж., Хигијенски завод, Цетиње

185) Ивановић Радмила, инж., Иванковачка 24, Београд
186) Ивковић Властимир, инж.; Технолошки факултет Универзитета, Београд
187) Ивковић Живојин, инж., Звечанскак 14а, Звечан
188) Илић Бранко, Д., дипл. хем., Јужни Булевар 49, Београд
189) Илић Григорије, инж., Г. Димитрова 49, Земун
190) Илић Јован, дипл. хем., Коларчева бр. 1, Београд
191) Илић Персида дипл. хем., Маршала Тита 10, Београд
192) Инђић Марко, инж., Струмичка 50, Београд
193) Исаковић Душан, Ј., инж., Хаци Мелентијева 17, Београд

194) Јакшић Дојчин, Ж., дипл. хем., Томе Масарика 7, Сарајево
195) Јанаћковић Тома, инж., Цвијићева, Пав. X, II улаз, II спрат, Београд
196) Јанковић Ђорђе, инж., Коксара, Нови Лукавац (код Тузле)
197) Јанковић Јулијана, инж., Сање Живановића 14, Београд
198) Јанковић Љиљана, Б., апсолв. технолог., Виктора Ига 1/I, Београд
199) Јанковић Стеван, дипл. хем., Проте Матеје 65, Београд
200) Јањић-Татић Озра, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
201) Јањић Томислав, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
202) Јанчић Миодраг, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
203) Јањушевић Драга, т., дипл. хем., Маршала Тита 20, Горњи Милановац
204) Јаћовић Михаило, С., инж., Небојшина 30а, Београд
205) Јевтић Драгољуб, М., студ. хем., Раваничка 32, Београд
206) Јевтић Јулка, настав., Врандучка 9, Београд
207) Јевтовић Анка, Д., дипл. хем., Булевар Револуције 52, Београд
208) Јегер Алфред, инж., „Хромос", Радничка цеста 3, Загреб
209) Јездић Војислав, инж., Јакшићева 3/I, Београд
210) Јелачић Ћирило, дипл. хем., Вишеградска 12, Београд
211) Јеленић Ђурђе, инж., Пољопривредни факултет, Земун
212) Јенић Чедомир, инж., Васина 5, Београд
213) Јеремић Драгослав, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
214) Јеремић Милица, Т., дипл. хем., Словенска 5, Београд
215) Јеремић Слободанка, Кнеза Милоша 87, Београд
216) Јовановић Божидар, М., инж., Космајска 45, Београд
217) Јовановић Владан, дипл. хем., Пожешка 94, Београд
218) Јовановић Илија, инж., Дубљанска 60, Београд
219) Јовановић Јован, Ж., инж., Теразије 6, Београд
220) Јовановић Милица, инж., Ивана Милутиновића 104, Београд
221) Јовановић Милутин, инж., Јевремова 57, Београд
222) Јовановић Милош, Н., дипл. фарм., Цара Душана 77, Земун
223) Јовановић Момир, д-р, Технолошки факултет Универзитета., Београд
224) Јовановић Радојка, инж., Курсулина 31, Београд
225) Јовић Александар, инж., Цара Лазара 12, Лесковац
226) Јовић Лазар, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
227) Јоковић Благоје, настав., Пикијева 5, Неготин
228) Јовић-Степановић Јелица, инж., Браће Недића 13, Београд
229) Јовичић Бранко, инж., Николе Собиља 6, Београд
230) Јоксимовић Душан, настав., Маршала Тита 25, Светозарево
231) Јорговић-Кремзер Јелена, дипл. фарм., Фармацеутски факултет Београд
232) Јузбашић Кајица, Лоле Рибара 28, Београд

233) Калкашлијев Јордан, К., дипл. хем., Илинденска 57/I, Скопље
234) Калмар Андрија, инж., Бојовићева 12, Суботица
235) Капетановић Боривоје, В., дипл. фарм., Светог Николе 6, Београд
236) Каракушевић Милица, дипл. хем., Гундулићев венац 21, Београд
237) Карапанџић Добрила, дипл. хем., Пољопривредни ,факултет, Земун
238) Карић Наталија, Ђ., апсолв. металургије, Звечан
239) Каршулин Мирослав, д-р, Марулићев трг 20, Загреб
240) Касаш Јожеф, Ј., техн. хем., Цара Душана 79, Панчево
241) Касаш Луција, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
242) Кацјан М., инж., Фабрика електропорцелана, Аранђеловац
243) Кењић Бранислав, М. дипл. хем., рудник „Шупља Стијена", лабораторија, Градац код Плеваља
244) Клајн Еуген, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
245) Кнежевић Милан, Р., инж. агр., гимназија, Пријепоље

246) Ковач Дезидер, инж., Скадарска 6/IV, Београд
247) Ковачевић Илија, инж., Милоша Поцерца 34, Београд
248) Ковачевић Олга, инж., Фабрика стакла, Скопље
249) Ковачевски Здравко, инж., Фабрика стакла, Скопље
250) Ковачевић Јован, дипл. хем., Карађорђева 103, Ваљево
251) Кнежевић Милош, инж., Милана Топлице 8, Краљево
252) Кожухар Петар, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
253) Којић Слободан, инж., Комбинат шећера и врења, Београд
254) Коларић Јожа, инж., Валварзорјева 58/I, Марибор
255) Кончар-Ђурђевић Слободан, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
256) Копта Владимир, А., инж., Фабрика стакла, Параћин
257) Кораћ Драгица, настав., Лазаревац
258) Косановић Ђуро, инж., Космајска 53, Београд
259) Косицки Александар, инж., Билећка 43, Београд
260) Космаенко Константин, И., инж., Долац Малта 12/III, Сарајево
261) Костић Вељко, Б., инж., Требињска 24, Београд
262) Костић Драгомир, настав., Гимназија, Неготин
263) Костић Иванка, инж., Фармацеутски факултет, Београд
264) Крајчиновић Матија, д-р инж., Технолошки факултет, Загреб
265) Краставчевић Момчило, М., инж., Палмотићева 12, Београд
266) Критић Димитрије, инж., Цара Уроша 26, Београд
267) Криштоф Стеван, инж., Пољопривредни факултет, Земун
268) Крсмановић Богданка, А., дипл. хем., Захумска 12, Београд
269) Кубичела Милош, инж., „Електробосна", Јајце
270) Кузманчев Добрила, П., инж., Краљевића Марка 16/II, Београд
271) Курт Хуснија, инж., Пољопривредни факултет, Сарајево

272) Лазаревић Ђорђе, инж., пошт. фах 522, Београд
273) Лазаревић Милан, инж., Његошева 38, Београд
274) Лазић Вера, настав., Шум. управа, Аранђеловац
275) Лазовић Димитрије, инж., Космајска 22/III, Београд
276) Лазовић Живка, дипл. хем., Мехмеда Соколовића 13, Београд
277) Лаковић Богдан, инж., Молерова 27, Београд
278) Лаковић Вера, инж., Молерова 27, Београд
279) Лапатанов Петар, Ф., студ. хем., Адмирала Гепрата 4, Београд
280) Лацковић Александар, канд., Војводе Пријезде 10, Београд
281) Лебедев Сергије, д-р, Српска академија наука, Београд
282) Левата Стјепан, инж., Фабрика „Зорка", Шабац
283) Леко Александар, д-р, Технолошки факултет Универзитета, Београд
284) Лилер Милица, инж., Чарла Чаплина 31, Београд
285) Липовић Братислав, J., инж., Господ. Вучића 206, Београд
286) Логомерац Владимир, инж., Гортанова 9, Сисак
287) Лозанић Миливоје, д-р, Природно-математички факултет, Београд
288) Лончарић Светозар, дипл. хем., Качићева 5, Вуковар
289) Лукић Коста, инж., Брсјачка 12, Београд

290) Љуштина Милош, J., студ. технолог., Филипа Филиповића 75, Београд

291) Максимовић Зоран, дипл. физ. хем., Пошт. фах 522, Београд
292) Максимовић Петар, инж., Предузеће „Милан Благојевић", Лучани
293) Максимовић Тома, П., инж., Марка Миљанова 8, Београд
294) Малетић-Сиротановић Ксенија, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
295) Маљоку Ахмет, Ш., настав., Жабарска 75, Косовска Митровица
296) Малчић Степан, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
297) Мамузић Растко, дипл. хем., Таковска 12, Београд
298) Мандић Нада, инж., Краља Томислава 26-б, Сарајево
299) Маноилов Михаил, настав., Гимназија, Димитровград

300) Мањарић Марко, инж., Хем. индустрија „Зорка“, Шабац
301) Манојловић Милица, М., студ. хем. Цара Лазара 10, Београд
302) Маринковић Вида, дипл. хем., Булевар Револуције 1/III, Београд
303) Маринковић Добривоје, В., студ. хемије, Јагићева 14, Београд
304) Маринковић Момир, Д., студ. физ.-хем., Немањина 36, Београд
305) Марић Михаило, дипл. хем., Бул. Југослов. армије 6/II, Београд
306) Маричић Александар, И., инж., Братства и Јединства 8, Звечан
307) Маричић Душица, А., инж., Братства и Јединства 8, Звечан
308) Маричић Синиша, настав., Вука Караџића 8, Смед. Паланка
309) Марјановић Божидар, инж., Гаврила Принципа 20/I, Београд
310) Марковић Владета, инж., Шећерана, Црвенка
312) Марковић Нада, инж., Пољопривредни факултет, Земун
313) Мартиновић Љубинка, инж., Краља Милутина 4, Београд
314) Маслеша Немања, А., инж., Ђорђа Вашингтона 3/III, Београд
315) Матејић Александар, дипл. хем., Трнска 17, Београд
316) Матејић Милорад, Б., инж., Булевар Револуције 199, Београд
317) Матијевић Егон, д-р инж., Карасова 5, Загреб
318) Матијевић Ранка, техн.-хем., Хигијенски завод, Панчево
319) Матић Радомир, Ј., инж., Ивана Рибара Лоле 45а/IV, Скопље
320) Матковић-Сриемчевић Зорка, инж., Творница електрода и феролегура, Шибеник
321) Маширевић Ђорђе, инж., Вевче 121, Љубљана-Поље
322) Међумурац Ђорђе, инж., Фабрика соде, Лукавац
323) Миздраковић Славољуб, инж., Карађорђева 10, Краљево
324) Мијатовић Иван, студ., Стевана Сремца 4, Београд
325) Мијовић Мирослав, инж., Јевремова 36, Београд
326) Микашиновић Вељко, инж., Београд
327) Микијељ Ђуро, дипл. хем., Влајковићева 28/I, Београд
328) Микић Катарина, дипл. хем., Кумановска 2а/III, Београд
329) Миленковић Милка, дипл. хем., Темишварска 14, Београд
330) Миленковић Милош, инж., Цвијићев булевар, Павиљон 9/15, Београд
331) Миленковић Радмила, наст., Нижа гимназија, Рача код Крагујевца
332) Миливојевић Добрила, инж., Његошева 4, Београд
333) Милић Миленко, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд
334) Милићевић-Гиадрошић, Аранка, инж., Пошт. фах 73, Светозарево
335) Милићевић Бранимир, дипл. хем., Војводе Драгомира 18, Београд
336) Милићевић Даница, М., студ. хем., Војводе Драгомира 18, Београд
337) Милићевић Душан, инж. Институт за испит. матер., Булевар Војводе Мишића 43, Београд
338) Миличић Миодраг, М., студ. технолог., Трг Ослобођења 1, Ковин
339) Миловановић Миланка, лабор., Ул. „7 јули“ 83, Београд
340) Милојковић Александар, инж., Проте Матеје 6/II, Београд
341) Милојковић Радмила, дипл. хем., Топличин венац 14, Београд
342) Милошевић Александар, Б., дипл. хем., „Азот“, Горажде
343) Милошевић Љубинка, настав., Светозара Милетића 7, Ћуприја
344) Милошевић Миодраг, инж., Фабрика боја „Дуга“, улица Ђуре Ђаковића, Београд
345) Милошевић Станислав, хем., Кнез Данилова 57, Београд
346) Милутиновић Вукица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
347) Милутиновић Никола, инж., Вишњићева 11, Београд
348) Минић Боривоје, Т., инж., Голсвортијева 1/II, Београд
349) Мирков Корнелије, инж., Скадарска 17, Београд
350) Мирковић Љубомир ,инж., Љубићка 26, Београд
351) Мирковић Милан, апсолв., Војводе Мишића 41, Београд
352) Митрашиновић Миодраг, инж., Космајска 45, Београд
353) Митровић Марија, пошт. фах 522, Београд
354) Митровић Милан, В., инж., Веселина Маслеше 11, Београд
355) Митровић Мира, инж., Призренска 6, Београд
356) Митровић Никола, инж., Катанићева 12, Београд

357) Мићић Јован, инж., Технолошки факултет Универ., Београд
358) Мићовић Вукић, д-р, Природно-математички факултет, Београд
359) Михаиловић-Дмитровић Анита, инж., Булевар Револуције 112, Београд
360) Михаиловић Михаило, Ђ., инж., Иванковачка 19, Београд
361) Михаиловић Михаило, дипл. хем., Маршала Тита 6/II, Београд
362) Михајловић Александар, В., инж., Ламартинова 21/I, Београд
363) Михајловић Бранислава, техн., Палмотићева 20/IV, Београд
364) Михајловић Славко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
365) Михолић Станко, д-р Свибовац 10, Загреб
366) Мицић Обрад, Д., инж., Ђаковачка 4/II, Београд
367) Мицић Петар, Ј., инж., Колонија „Зорка" 5/I, Шабац
368) Мишовић Јелица, Д., инж., Страхинића Бана 39, Београд
369) Мишчевић Душан, Н., инж., Царице Милице 16, Београд
370) Младеновић Милош, д-р, Фармацеутски факултет, Београд
371) Младеновић Сретен, инж., Кр. Милутина 4, Београд
372) Млакар Иван, инж., Електробосна, Јајце
373) Мокрањац Момчило, д-р Фармацеутски факултет, Београд
374) Момчиловић Никола, дипл. хем., Карађорђева 52, Шабац
375) Мошић Александар, инж., Обала жртава фашизма бр. 16, Сисак
376) Мундрић Глигорије, д-р инж., Саве Ковачевића 49, Београд
377) Мушицки Душан, инж., Бранкова 26/III, Београд

378) Наумовић Милош, дипл. хем., Чарли Чаплина 33, Београд
379) Небригић Љубомир, хем., Облаковска 49, Београд
380) Недељковић Лепосава, инж., Савска 7, Београд
381) Ненадовић Милија, инж., Бетерничка 4, Београд
382) Нешић Драгомир, инж., Јиричекова 3, Београд
383) Нешић Зора, дипл. хем., Мил. Маринковића 19, Београд
384) Нешић Милена, П., дипл. хем., Доситејева 1/I, Београд
385) Никитовић Загорка, инж., Кичевска 13а, Београд
386) Никитовић Загорка, М., дипл. хем., Вите Павловића 41, Титово Ужице
387) Никић Зора, дипл. хем., Београд
388) Николајевић Иванка, Ђ., инж., Стевана Сремца 4, Београд
389) Николић Ангелина, дипл. хем., Ђуре Даничића 13, Београд
390) Николић Варадинка, студ., Дом студент., Далматинска 37, Београд
391) Николић Вељко, д-р, 29 новембра бр. 111, Београд
392) Николић Велимир, д-р, хем., Народног фронта 29, Београд
393) Николић Даринка, инж., Георги Димитрова 39, Београд
394) Николић Ђорђе, Т., инж. Колонија Војне поште IV/4, Жарково
395) Николић Јелица, дипл. хем., Хаци Рувимова 22, Београд
396) Николић Миодраг, инж., Сарајевска 82, Жарково
397) Николић Никола, инж., Покусно постројење „Зајаче", Каштел Шућурац
398) Николић Радомир, настав., Карацићева 1, Зајечар
399) Николић Стеван, д-р инж., Пољопривредни факултет, Земун
400) Николиш Ненад, инж., Теразије 15/I, Београд
401) Нинков Србинка, Ј., дипл. хем., Антуновића 23/III, Суботица
402) Новаковић Љубомир, инж., Звечанска 38, Београд
403) Новаковић Мирјана. дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
404) Новиков Леонид, Б., инж., Кнеза Милоша 43, Београд

405) Његован Владимир, д-р, Ливадићева 16, Загреб

406) Обрадовић Љубинка, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
407) Обрадовић Милева, инж., Рачкога бр. 3, Београд
408) Обрадовић Ненад, техн.-хем., Душанова 52, Београд
409) Обреновић Анђелија, М., дипл. хем., Змај Јовина 11, Београд
410) Опалић Вера, настав., Гимназија, Бијељина
411) Опалић Невенка, инж., Мил. Маринковића 39, Београд

412) Остојић Каменко, инж., Фабрика „Зорка“, Шабац
413) Острогонац Марко, инж., Пут Југословенске армије 20, Суботица
414) Отовић Надежда, дипл. хем., Српска гимназија, Пећ
415) Павичић Милица, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
416) Павков Душан, инж., Југовићева 7, Београд
417) Павлов Павле, инж., Цвијићева, Павиљон IX, Београд
418) Павловић Бошко, дипл. хем., Добрачина 21, Београд
419) Павловић Васа, лабор., Технолошки факултет Универзитета, Београд
420) Павловић Градимир, Проте Матеје 21, Београд
421) Павловић Б. Даница, дипл. хем., Ветеринарски факултет, Београд
422) Павловић Даница, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
423) Павловић Милош, П., инж., Цвијићева 112, Београд
424) Павловић Наталија, инж., Генерала Ханриса 25, Београд
425) Павловић Олга, М., инж., ул. „27 марта“ 68, Београд
426) Павловић Олга, инж., Курсулина 24, Београд
427) Пајевић Милан инж., Страхинића Бана 69, Београд
428) Пал Јожеф, Ј., студ. технолог., Косовска 32/I, Београд
429) Палавестра Смиља, техн.-хем., Саве Текелије 6, Београд
430) Панковић Живан, инж., Лоле Рибара 14, Београд
431) Пантић Славко, студ, Космајска 35, Београд
432) Пантовић Милутин, инж., Пољопривредни факултет, Земун
433) Пауновић Милан, дипл. хем., Пољопривредни факултет, Земун
434) Пејковић Иванка, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
435) Пејчић Радисав, С., инж. агр., Гимназија, Алексинац
436) Перкучин Јован, Ј., инж., лаборат. „Рудник“, Рудник качерски (Срез таковски)
437) Петковић Споменка, дипл. хем., фаб. лекова „Галеника“, Земун
438) Петровић Бранка, дипл. хем., Душанова 3, Београд
439) Петровић Гроздана, Д., дипл. хем., 27 марта 33, Београд
440) Петровић Ђорђе, Н., инж., Жичка 11, Београд
441) Петровић Милан, Грчића Миленка 71, Београд
442) Петровић Милан, П., настав., Вука Караџића 6, Светозарево
443) Петровић Милица, апсолв. хемије, Кнеза Данила 63, Београд
444) Петровић Мирјана, ул. „27 марта“ бр. 48, Београд
445) Петровић Никола, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
446) Петровић Чедомир, инж., Јевремова 25, Београд
447) Петровски Петар, Т., дипл. хем., Пожаревачка 39, Београд
448) Петровић Верица, Д., инж., Каленићева 4, Београд
449) Пећух Иван, настав. Гимназија, Бијељина
450) Пешић Бранко, д-р, Кнез Михаилова 47, Београд
451) Пешић Димитрије. дипл. физ.-хем., Пошт. фах 522, Београд
452) Пиретић Мирослав, В., инж., Тимочка 9, Београд
453) Подбрежник Фран, инж., Ђуре Даничића 5, Београд
454) Подгорни Виктор, инж., Вељка Милићевића 8, Београд
455) Пожлеп Антон, инж.,
456) Поповић Атанасије, инж., Страхинића Бана 75/III, Београд
457) Поповић Божидар, инж., Ђушина 11, Београд
458) Поповић Даринка, Д., инж., 29 Новембра 39/I, Београд
459) Поповић Илија, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
460) Поповић Љиљана, Љ., техн.-хем., Огњена Прице 26, Београд
461) Поповић-Стојковић Љиљана, Љ., дипл. хем., Страх. Бана 25, Београд
462) Поповић-Јовановић Милица, инж. агр., Ивана Милутиновића 84, Београд
463) Поповић Небојша, инж., Коксара, Нови Лукавац (код Тузле)
464) Поповић Петар, Б., дипл хем., Страхинића Бана 25, Београд
465) Поповић Петар, дипл. хем., Булевар Револуције 94, Београд
466) Прекајски Петар, дипл. хем., Станка Враза 37, Београд
467) Прокић Мирјана, М., студ. хем., Војводе Миленка 50, Београд

468) Прокић Радомир, М., настав., Гимназија, Велика Плана
469) Протић Драгиња, инж., Лазе Симића 5, Београд
470) Прчић Јана, хем. техн., Буњевачка 62, Суботица
471) Пуздерлиски Ангел, В., Милана Ракића 77/I, Београд
472) Путанов Паула, инж., Косовска 51, Београд
473) Пуцаревић Вера, Р., инж., Рачкога 6, Београд

474) Радак Бранислав, В., дип. физ.-хем., Пошт. фах 522, Београд
475) Радаковић Ђорђе, инж., Гастона Гравијеа 5, Београд
476) Радановић Војислав, инж., Колонија фабрике стакла, Панчево
477) Раденовић Иван, дипл. хем., Кнеза Милоша 13а, Београд
478) Радмић Сава, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
479) Радовановић Даница, Силвија Крањчевића 18, Београд
480) Радовановић Драгољуб, настав., Гимназија, Трстеник
481) Радовановић Предраг, Р., инж., Маршала Тита 57/III, Београд
482) Радоичић Милка, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета. Београд
483) Радосављевић Бранислав, В., дипл. хем., Пошт. фах 522, Београд
484) Радосављевић Слободан, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
485) Радошевић Ненад, инж., ул. „29 Новембра“ 10, Београд
486) Радуловић Миладин, дипл. хем., Управа за рударска и техн. истраживања, пошт. фах 18, Београд
487) Раић Тома, инж., Маршала Тита 37, Смедерево
488) Рајковић Драгица, дипл. хем., Таковска 12, Београд
489) Рајнвајн Јелена, инж., пошт. фах 522, Београд
490) Раказов Бранка, техн. хем., Цвијићев Бул. пав. IX, Београд
491) Ракинић Вида, И., настав., 17 октобра 39, Смедерево
492) Раковић Вера, М., дипл. хем., Кнез Данилова 20, Београд
493) Ранчић Душан, инж., Технолошки факултет Универзитета. Београд
494) Ратковић Душица, М., инж., Обилићев Венац 24, Београд
495) Рашајски Божидар, дипл. фарм., Војна пошта 4474, Скопље
496) Рашајски Славко, инж., Технолошки факултет Универзитета. Београд
497) Рашић Јеремија, инж., Пољопривредни факултет, Земун
498) Рашић Светолик, инж., Петра Кочића 2, Београд
499) Рекалић Владимир, инж., Технолошки факултет Универзитета. Београд
500) Рибар Драгица, Саве Ковачевића 17/I, Београд
501) Рибар Тибор, Ј., дипл. физ.-хем., Лењинова 16, Сента
502) Рибникар Слободан, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
503) Риковски Илија, д-р, Браничевска 16, Београд
504) Ристановић Радмила, дипломац техн., Пожаревачка 22, Београд
505) Ристић Вера, Д., инж., Овчарска 10, Београд
506) Ристић Живослав, инж., „Партизанка“, Ћирила и Методија 8, Београд
507) Ристић Миодраг, инж., Кнеза Милоша 95, Београд
508) Ристић Слободан, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
509) Ристић Софија, инж., Фармацеутски факултет, Београд
510) Ристић Сретен, апсолв., Захумска 14, Београд
511) Ристовић Љубиша, Д., апсолв. хем., Јове Илића 32, Београд
512) Ришковић Александар, дипл. хем., Хаџи Ђерина 23, Београд
513) Ришковић Оливера, дипл. хем., Хаџи Ђерина 23, Београд
514) Роквић Бранислава, К., дипл. хем., Цетињска 32, Београд
515) Росповић-Окрајнов Божица, дипл. хем., Медицински факултет. Београд
516) Рунац Ратимир, М., дипл. физ. хем., Августа Цесарца 7, Земун

517) Савић Павле, д-р, Природно-математички факултет, Београд
518) Самец Макс, д-р, Богишевићева 11, Љубљана
519) Светел Душан, инж., Далматинска 83, Београд

520) Секулић Александар, инж., Маршала Тита 15/I, Београд
521) Секулић Стеван, инж., Радничка 40, Београд
522) Сенић Радомир, инж., Интернационалне бригаде 71, Београд
523) Сеферовић Бранко, инж., „Југовинил", хотел бр. I, Каштел Гомилица
524) Симић Милица, дипл. хем., Милоша Поцерца 3, Београд
525) Симић Станица, С., настав., Његошева 11, Зајечар
526) Симоновић Душан, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
527) Синђелић-Шимурина Милица, дипл. хем.. Виа Галвани 7/III, Ријека
528) Скендер Аница лабор., Зидане бараке бр. 5, Београд-Железник
529) Сладић Ђурђина, С., дипл. хем.. Пошт. фах 522, Београд
530) Соколовић Војин, инж., Вила Примавера, Опатија
531) Солдатовић Данило, дипл. хем., Народног фронта 72, Београд
532) Солдатовић Радомир, хем.-техн., Народног фронта 72, Београд
533) Спасић Миодраг, А., инж., Влајковићева 20, Београд
534) Стаменковић Драгиша, мр, Првог маја 2, Београд
535) Стаменковић Радмила, П., инж., Станоја Главаша 38, Београд
536) Стангачиловић Душан, дипл. геолог, Далматинска 97, Београд
537) Станковић Антоније, А., техн.-хем., Ратних војних инвалида 8, Београд
538) Станковић Глигорије, инж., Топионица олова Трепча, Звечан
539) Станковић Даница, Чарла Чаплина 2, Београд
540) Станковић Синиша, инж., Косте Стојановића 5, Београд
541) Станојевић Аца, проф., Капетана Завишића 10, Београд
542) Станојевић Вера, М., инж. Моравска 6, Београд
543) Станчић Богдан, дипл. фарм., Медицински факултет, Сарајево
544) Старчевић Стеван, дипл. хем., Радничка 4, Београд
545) Стевановић Јулка, дипл. хем., Драгослава Поповића 6, Београд
546) Стевановић Љубица, Алексе Ненадовића 17, Београд
547) Стевановић-Тецилазић Марија, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
548) Стевановић Марко, инж., Пролетерских бригада 4/I, Београд
549) Стевић Богоје, д-р, Цвијићева 81/IV, Београд
550) Степановић-Јовић Јелица, Г., Браће Недића 13, Београд
551) Стефановић Анкица, инж., Браничевска 21, Београд
552) Стефановић Веселин, инж., ул. 7 Јула бр. 71, Београд
553) Стефановић Владимир, дипл. хем., Господар Јованова 49, Београд
554) Стефановић Даница, студ., Катићева 12, Београд
555) Стефановић Ђорђе, д-р, Природно-математички факултет, Београд
556) Стефановић Лепосава, инж., Свет. Ђоровића 21, Београд
557) Стефановић Љубисављевић Милка, Јованова 49, Београд
558) Стефановић Милутин, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
559) Стефановић Олга, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
560) Стојадиновић Стојанка, дипл. хем., Алајбеговићева 2/II, Сарајево
561) Стојановић Драгомир, С., инж., Вишевачка 3, Раковица
562) Стојановић Душан, дипл. хем., Гимназија, Прокупље
563) Стојановић Живка, инж., Незнаног Јунака 15, Београд
564) Стојановић Михајло, настав., Доситеја Обрадовића 15, Лесковац
565) Стојановић Нада, дипл. хем., Војвођанска ул. 99, Срем. Митровица
566) Стојановић Остоја, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
567) Стојиљковић Александра, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
568) Стојичевић Стојан, студ., Драже Павловића 24, Београд
569) Стојковић Даринка инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
570) Стојковић Синиша, Ј., дипл. хем., Моравска 2, Београд
571) Стојковска Ангелина, Д., инж. агр., 8 Ударна бригада 20, Скопље
572) Стојшић Светолик, инж., Фабрика шећера, Ћуприја

573) Стошић Предраг, инж., Павла Папа 12, Београд
574) Струнцалић Алекса, дипл. хем., Браће Недића 8, Београд
575) Струнцалић Емилија, дипл. хем., Браће Недића 8, Београд
576) Ступар Јелена, дипл. хем., Молерова 66, Београд
577) Ступар Петар, дипл. хем., Краља Милутина 25, Београд
578) Сухај Катарина, Ј., техн. хем., лабораторија „Укрина", Дервента

579) Тадић Живорад, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
580) Танасин Анка, дипл. хем., Војводе Саватија 31, Београд
581) Тасић Владислав, настав., Гимназија, Параћин
582) Тасовац Тома, М., дипл. хем., Пошт. фах 522, Београд
583) Тежак Божо, д-р инж., III Цвјетно насеље 24, Загреб
584) Темали Фидес, инж., Молерова 88, Београд
585) Теодоровић Душан, инж., Голсвортијева 4, Београд
586) Теофиловски Чедомир, М., инж., Пошт. фах 522, Београд
587) Тепла Ана, инж.,
588) Терзић Боривоје, инж., Охридска 7, Београд
589) Тодоровић Емилија, дипл. физ.-хем., Пошт. фах 522, Београд
590) Тодоровић Милан, дипл. хем., Нушићева 25/II, Београд
591) Тодоровић Милица, Ч., инж., Бул. Маршала Тита 51, Београд
592) Тодоровић Миодраг, инж., Војислава Илића 11, Београд
593) Тодоровић Миољуб, дипл. хем., Врњачка 1, Београд
594) Томић Борислав, М., инж., Фабрика шамота, Аранђеловац
595) Томљеновић Томислав, дипл. хем., Пошт. фах 522, Београд
596) Топаловић Радмила, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд
597) Тополац Животије, дипл. физ., Пошт. фах 522, Београд
598) Тотић Миодраг, инж., Љубе Дидића 16/I, Београд
599) Трифуновић Софија, инж., Хаџи Проданова 7, Београд
600) Трпинац Павле, д-р, Медицински факултет, Београд
601) Трпковић Антонија, инж., Скадарска 33, Београд
602) Трпковић Миодраг, Т., инж., Загребачка 1/II, I улаз, Нови Београд
603) Туцаков Јован, д-р мр., Фармацеутски факултет, Београд
604) Тутунџић Панта, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
605) Туфегџић Никола, дипл. фарм., Вука Мандушића 34, Београд

606) Убовић Љиљана, А., инж., Фабрика лекова „Галеника", Земун
607) Угљешић Радмила, студ., Ђорђа Вашингтона 9, Београд
608) Урлић Надежда, инж., Кнеза Милоша 43, стан 68, Београд
609) Урошевић Драгутин, инж., Лазе Симића 18, Београд
610) Урошевић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа, Београд
611) Ускоковић Милан, инж., Јованова 50, Београд
612) Утвић Милица, лабор., Каленићева 5, Београд

613) Ђелап Миленко, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
614) Ђирић Јован, дипл. хем., Скадарска 12, стан 45, Београд
615) Ђосић-Драгаш Ранка, дипл. хем., Теодора Драјзера 5а, Београд

616) Ђосић Славко, инж., Југ. Нар. Армије 24/3, Бор

617) Филиповић-Павковић Загорка, дипл. хем., Фармацеутски факултет, Београд
618) Филиповска Нада, Ј., инж., 11 март 21, Скопље
619) Федор-Мандушић Даница, дипл. фарм., Фармацеутски факултет, Београд

620) Хагер Егон, инж., Београд
621) Хајдуковић Радослав, инж., „Керамика", Младеновац
622) Хан Виктор, д-р инж., Гољак 48, Загреб

623) Хасанагић Омер, дипл. хем., Завод за индустриска истраживања, Сарајево
624) Хојман Јоланда, д-р, пошт. фах 522, Београд
625) Хоровиц Александар, д-р, Теразије 31-33, Београд
626) Хранисављевић Мирјана, дипл. хем., Природно-математички факултет, Београд
627) Христић Бисенија, инж., Хем. инст., Кр. Милутина 25, Београд

628) Цанић Велимир, д-р инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
629) Царић Јурај, инж., ул. 29 Новембра бр. 20/I, Београд
630) Цветковић Даринка, дипл. хем., Булевар Југословенске армије 29, Београд
631) Цветковић Живојин, инж., Бирчанинова 8/V, Београд
632) Цветковић Миодраг, Д., дипл. хем., Чубрина 4, Београд
633) Цвјетичанин Дане, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
634) Цекић Милорад, инж., Дубљанска 94, Београд
635) Цонев Игњат, хем. техн., Београд
636) Цукер Ева, пошт. фах 522, Београд

637) Чкоњовић Радмило, инж., Максима Горког 20, Београд
638) Чмелик Стјепан, дипл. хем., Камауфова 13, Загреб
639) Чонкић Милица, инж., Јованова 30, Београд
640) Чупић Марија, дипл. хем., Медицински факултет, Београд

641) Џамић Миломир, инж., Пољопривредни факултет, Земун
642) Џокић Димитрије, инж., Технолошки факултет Универзитета, Београд
643) Џонова Марија, П., дипл. хем., Ђуре Ђаковића 11, Скопље

644) Шакић Агица, инж., Коле Неделковски 15, Скопље
645) Шакић Никола, инж., Коле Неделковски 15, Скопље
646) Шамин Јован, студ., Београд
647) Шалер Радомир, инж., Васина 3, Београд
648) Шаула Србислав, А., инж., Краља Милутина 54, Београд
649) Шеваљевић Љиљана, дипл. хем., Франша Д'Епереа 64, Београд
650) Шепа Јован, хем., Делиградска 22, Београд
651) Шећеров Милета, инж., Фаб. „Дуга", Вилине Воде 6, Београд
652) Шећеров Нада, инж., Фаб. „Дуга", Вилине Воде 6, Београд
653) Шибалић Милева, инж., Баба Вишњина 24, Београд
654) Шибалић Станимир, дипл. хем., Баба Вишњина 24, Београд
655) Шилов Александар, инж., Лабораторија, Мајданпек (Рудник)
656) Шлингар Илонка, дипл. техн., Санитарно-епидемиолошка станица, Суботица
657) Шљивар Милица, инж., Народног фронта 60, Београд
658) Шолаја Богдан, д-р, Војводе Добрњца 26/II, Београд
659) Шонда Коста, инж., Косовска 5, Београд
660) Шотра Ранко, инж., Теслина 2, Београд
661) Шоштарић Јелена, дипл. хем., Мачванска 21, Београд
662) Штерић Петар, инж., Зетска 3, Београд
663) Шћепановић Вера, инж., Светозара Марковића 6, Београд
664) Шуговић Матеја, дипл. хем., Милана Танкосића 12, Београд
665) Шуговић Милева, дипл. хем., Милана Танкосића 12, Београд
666) Шушић Миленко, дипл. хем., пошт. фах 522, Београд
667) Шушић Слободан, инж., Пољопривредни факултет, Земун

ПОДРУЖНИЦА НОВИ САД

1) Бенке Естер, настав., Осмолетка, Торда
2) Благотић Нада, инж., Фабрика „Новкабел", Нови Сад
3) Бојановић Добрила, настав., I Осмолетка, Житни трг, Нови Сад
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) Вуковић Јелисавета, инж., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
8) Вучковић Жика, дипл. фарм., Масарикова 29, Нови Сад

9) Гавриловић Ђорђе, апсолв., Руменачка 13, Нови Сад
10) Гаврић Даница, настав., Осмолетка, „Вук Караџић“, Кикинда
11) Гере Клара, настав., Осмолетка, Бездан
12) Грујић Ђорђе, дипл. хем., Максима Горког 36, Нови Сад

13) Дачић Мирко, техничар, Фабрика „Албус“, Нови Сад

14) Институвис Јелисавета, студ., Виша педагошка школа, Нови Сад

15) Келемен Армин, инж., ул. Југословенске армије 40, Нови Сад
16) Керекеш Иштван, инж., Николе Тесле 25, Кикинда
17) Корнфелд Павле, инж., Маршала Тита 12, Футог
18) Кралик Павле, наст., IX Осмолетка, Његошева ул., Нови Сад
19) Крижнар Мара, инж., Фабрика „Електропорцелан“, Нови Сад
20) Кунц Виктор, професор, Максима Горког 48, Нови Сад

21) Лесковац Смиља, дипл. хем., Змај Јовина 6, Нови Сад

22) Мајшаји Јелена, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад
23) Мајшаји Фрања, настав., Мађарска гимназија, Нови Сад
24) Максимовић Војислав, инж., Станојевићева 9, Нови Сад
25) Мандрино Ђорђе, инж., Завод за пољопривредна истраживања, Нови Сад
26) Марић Тамара, инж., Државни хигијенски завод, Нови Сад
27) Матицки Милица, дипл. хем., II Виша гимназија, Нови Сад
28) Месарош Јелена, лабор., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
29) Метикош Милица, настав., Осмолетка, Футог
30) Милованов Славинка, дипл. хем., IV Осмолетка, Платонова ул., Нови Сад
31) Мина Нестор, дипл. хем., Пећска 16, Нови Сад
32) Мулић Михајло, техн., Ж. Зрењанина 86, Зрењанин

33) Немеш Ружа, настав., X Осмолетка, Петроварадин
34) Николајевић Раде, техн. хем., Нови Сад
35) Николић Зора, настав., Виша педагошка школа, Нови Сад
36) Николић Теодор, студ., Саве Вуковића 26, Нови Сад

37) Олах Ружа, лабор., Фабрика „Албус“, Радничка 34, Нови Сад

38) Паважан Карло, студ., Богобоја Атанацковића 22, Нови Сад
39) Павловић Ранко, техн., Творница „Соња Маринковић“, Нови Сад
40) Петровић Оливера, агр., Покрајински завод за сточарство Нови Сад
41) Полак Марија, студ., Толстојева 38, Нови Сад
42) Прчић Стеван, инж., Шафарикова 15, Нови Сад

43) Ракић Нада, инж., Средња економска школа, Нови Сад
44) Ритер Фрања, инж., Фабрика „Идол“, Нови Сад

45) Симић Иван, инж., Државни хигијенски завод, Нови Сад
46) Симоновић Христина, инж., Косовска 19, Нови Сад
47) Славић Ладислав, д-р инж., Покрајински завод за сточарство, Нови Сад
48) Слани Људевит, инж., Максима Горког 36, Нови Сад
49) Стевин Нада, инж., Пећска 12, Нови Сад

50) Тодоровић Миленко, инж., Фабрика „Кулпин“, Нови Сад

51) Удицки Олга, настав., Осмолетка, „Ђура Јакшић“, Кикинда

52) Ћук Софија, дипл. хем., Нови Сад

53) Фараго Катица, техн., Фабрика „Новкабел“, Нови Сад
54) Ферко Павле, инж., Фабрика „Југосилик“, Д. Васиљева 18, Нови Сад

55) Халаши Ружа, студ., ул. Бирчанинова 23, Нови Сад
56) Хаџијев Димитрије, дипл. хем., Милетићева 14, Нови Сад
57) Хинић Душан, дипл. хем., Максима Горког 36, Нови Сад
58) Хусар Карло, настав., Виша педагошка школа, Нови Сад

59) Царић Вера, проф., Економски факултет, Петроварадин

60) Чеперковић Јелисавета, техн., Фабрика „Кулпин“, Нови Сад
61) Чонкаш Емил, настав., Југослов. Народне Армије 135, Нови Сад

62) Шингали Ото, техн., Средња економска школа, Нови Сад
63) Шовљански Сава, техн., „Млекокомбинат“, Нови Сад

ПОДРУЖНИЦА НИШ

1) Антић Д. Томислав, настав., Душанова 28, Ниш
2) Арсенијевић Р. Станимир, дипл. хем., Владимира Назора 10, Ниш
3) Арсић Чедомир, дипл. хем., ул. Ник. Дражића, Школа за глувонеме, Ниш
4) Атовић Владимир, хем.-техн., Стојана Протића 38, Ниш

5) Божан Блажија, хем.-тех., Рентгенова 13/II, Ниш
6) Бошњаковић Славка, дипл. хем., Светозара Марковића 4-б, Ниш

7) Драгић Емилија, настав., Хајдук Вељкова 49/I, стан 13, Ниш

8) Костадиновић Младен, хем.-тех., Момчила Поповића 2а, Ниш

9) Мијалковић Олга, настав., Мачванска 6, Ниш
10) Миленковић Драгомир, настав., село Малошиште, срез Нишки
11) Милојевић Загорка, инж., Фабрика гуме „Вулкан“, Ниш
12) Митић Велимир, настав., Ратка Павловића 14, Ниш

13) Никодијевић Ђура, занат., Југ Богданова 15, Ниш

14) Павловић Драгослав, инж., Рентгенова 11/II, Ниш
15) Павловић Надежда, инж., Рентгенова 11/II, Ниш
16) Перовић Миленко, настав., Сретена Стефановића 10, Ниш
17) Петровић Босиљка, инж., Мачванска 26, Ниш
18) Петровић Миодраг, проф., Немањина 2-а, Ниш

19) Раденковић Бранко, дипл. хем., Ристићева 16, Ниш
20) Радивојевић Смиља, дипл. хем., Цвијићева 22, Ниш
21) Радовановић Душан, настав., ул. IX Бригаде бр. 23-б, Ниш
22) Радовановић Радмила, дипл. хем., Виша педагошка школа, Ниш

23) Симић Димитрије, настав., Обилићев Венац 34, Ниш
24) Станковић Вида, дипл. хем., Јеронимова 39, Ниш
25) Стојановић Вероклава, инж., Душанова 84, Ниш
26) Стојановић Михајло, настав., Виша мешов. гимназија, Лесковац

27) Тодоровић Предраг, настав., Осмолетка „Маршала Тита“, Ниш

28) Хловач Ана, хем.-техн., РР Заводи, Ниш

29) Цветковић Милан, инж., Хигијенски завод, Ниш
30) Цветковић Никола, дипл. хем., Лешјанинова 36, Ниш

ПОДРУЖНИЦА КРАГУЈЕВАЦ

1) Антонов Василије, проф., ул. Првог маја 18, Крагујевац

2) Благојевић Милка, настав., Осмолетка „Ст. Сремчевић", Крагујевац

3) Вељковић Владимир, проф., I Мушка гимназија, Крагујевац

4) Ћекић Мирослав, настав., Средња економска школа, Крагујевац

5) Ивановић Света, проф., Учитељска школа, Крагујевац

6) Каличанин Мирослава, настав., Школа ученика у привреди, Крагујевац
7) Коцић Бошко, настав., Осмолетка, Марковац

8) Малетић Михајло, настав., Средња економска школа, Крагујевац
9) Марковић Радмила, проф., Виша педагошка школа, Крагујевац
10) Мијатовић Филип, проф., Виша педагошка школа, Крагујевац

11) Обрадовић Вера, настав., Осмолетка „Мома Станојловић", Крагујевац
12) Оташевић Јелица, настав., Осмолетка „Ђура Јакшић", Крагујевац

13) Рудски Олга, проф., II Мешовита гимназија, Крагујевац

14) Стаменковић Вера, настав., Осмолетка „Радоје Домановић", Крагујевац

15) Ћировић Боривоје, настав., Осмолетка бр. 3, Крагујевац

ПОДРУЖНИЦА ЗРЕЊАНИН

1) Бздушек Ана, дипл. техн., Скробни комбинат, Зрењанин
2) Божић Вера, маг., Санитарно епидемиолошка станица, Зрењанин
3) Бољац-Путник Радмила, техн.-хем., Фабрика уља, Зрењанин
4) Борбељ-Гразол Илонка, техн. хем., Карађорђев трг, Зрењанин
5) Борјановић Војислав д-р, Максима Горког 6, Зрењанин
6) Бошков Жарко, инж., Скробни комбинат, Зрењанин

7) Величковић Станко, инж. Фабрика шећера, Зрењанин
8) Влаховић Даница, техн.-хем., Дом народног здравља, Зрењанин
9) Влаховић Стеван, маг. фарм., Градска болница, Зрењанин
10) Волф Сигмунд, инж., Скробни комбинат, Зрењанин

11) Георгијевић Ђурица, маг., Шајкашка бр. 1, Зрењанин

12) Јаношев Вукосава, техн. хем., Скробни комбинат, Зрењанин
13) Јеротијевић Стеван, инж., Фабрика уља, Зрењанин
14) Јовановић Теодора, проф., Београдска 35, Зрењанин
15) Јозо Јанош, дипл. хем., Иве Лоле Рибара 22, Зрењанин
16) Јоксимовић Наташа, дипл. техн., Скробни комбинат, Зрењанин

17) Калапиш Дамјан, техн.-хем., Фабрика котлова и радијатора, Зрењанин
18) Комердељ Божа, настав., Осмољетка бр. 2, Зрењанин
19) Кукић Вера, инж., Осмолетка бр. 3, Зрењанин
20) Курков Виктор, техн-хем., Скробни комбинат, Зрењанин

21) Межнар Ђурђица, дипл. техн., Средња техничка школа, Зрењанин

22) Месарош Ласло, инж., Средња техничка школа, Зрењанин
23) Миливојевић Јелица, техн.-хем., Фабрика уља, Зрењанин
24) Милованов Вера, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
25) Михаиловић Вера, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
26) Михаиловић Љубомир, инж., Скробни комбинат, Зрењанин
27) Мољац Миливој, маг. фарм., Иве Лоле Рибара 20, Зрењанин
28) Мошорински Милован, д-р, Српски Итебеј (Банат)
29) Мулади Стеван, настав., Занатска индустриска школа, Зрењанин

30) Нађ Ерне, настав., Државна мађарска гимназија, Зрењанин
31) Николић Бора, дипл. техн., Скробни комбинат, Зрењанин
32) Николић-Маркуш Дана, дипл. хем., Ечански друм 47, Зрењанин

33) Паковић Јован, инж., Фабрика шећера, Зрењанин
34) Петровић Олга, дипл. техн., Скробни комбинат, Зрењанин
35) Поповић Иванка, дипл. хем., Државна српска гимназија, Зрењанин
36) Протић Драгомир, инж., Скробни комбинат, Зрењанин

37) Радивојевић Миша, техн. хем., Скробни комбинат, Зрењанин
38) Радојчић Нада, настав., Иве Лоле Рибара 40, Зрењанин
39) Ракић Петар, дипл. техн., Фабрика котлова и радијатора, Зрењанин
40) Ранков Милица, дипл. техн., Дом народног здравља, Зрењанин

41) Секереш Естер, настав., Торда, (Банат)
42) Сиришки Сима, инж., Обилићева 6, Зрењанин
43) Слобода Невенка, настав., Школа ученика у привреди, Зрењанин
44) Стефановић Слободан, инж., Фабрика шећера, Зрењанин

45) Торде Филип, дипл. хем., Иве Лоле Рибара 58, Зрењанин

46) Фридл Золтан, настав., Занатска индустриска школа, Зрењанин

47) Херке Робер, настав., Средња техничка школа, Зрењанин

48) Чисар Михаило, дипл. техн., Термоелектрана, Зрењанин
49) Чубенко Јован, техн.-хем., Скробни комбинат, Зрењанин
50) Чукуров Смиља, настав., Средња техничка школа, Зрењанин

51) Швиртлих Бела, инж., Фабрика „Луксол“, Зрењанин

ПОДРУЖНИЦА СУБОТИЦА

1) Адам Шара, хем. техн., Браће Радића 62, Суботица
2) Андричек Ђуро, инж., Западни Виногради 302, Суботица
3) Арпаш Андраш, хем. техн., Брозова 8, Суботица

4) Балуновић Јулије, хем. техн., Ријечка 9, Палић
5) Бартуш Тибор, хем. техн., Лазе Лазаревића 4, Суботица

6) Видаковић Манда, настав., Марксов пут 34, Суботица

7) Дирнер Јелена, санит. хем., Браће Радића 88, Суботица
8) Дулић Мирјана, хем. техн., Натошићева 44, Суботица

9) Ивић Стеван, настав., Кумановска 5, Суботица
10) Ивић Терезија, настав., Кумановска 5, Суботица

11) Калмар Павле, д-р., инж., Генерала Драпшина 18, Суботица
12) Касиба Ана, настав., Бр. Мајера 30, Суботица

13) Киш Јелица, настав., Трг жртава фашизма 12, Суботица
14) Киш Тибор, апсолв., Трг жртава фашизма 12, Суботица

15) Лакатош Марта, настав., Загребачка 4, Суботица
16) Лалић Павле, хем. техн, Франкопанска 27, Суботица

17) Међеши Акош, хем. техн., Максима Горког 43, Суботица

18) Нагл Андрија, апсолв., Чикош Беле 2, Суботица

19) Попов Јованка, хем. техн., Западни Виногради 500, Суботица
20) Плавшић Александар, хем. техн., Кизурова 27, Суботица

21) Резмањ Јанош, хем. техн., Крагујевачка 20, Суботица
22) Ромчек Пајо, хем. техн., Војнић Луке 1, Суботица

23) Себењи Фрањо, проф., Марка Орешковића 11, Суботица
24) Станићев Весела, хем. техн., Трг Октобарске револуције 9, Суботица

25) Терјек Јелисавета, хем. техн., Палмотићева 82, Суботица

26) Чисар Фрањо, инж., Загребачка 15, Суботица

27) Фехер Роза, настав., Максима Горког 9, Суботица

28) Хегедиш Маргита, санит. хем., Мандићева 6, Суботица
29) Хорват Ференц, хем. техн., Франкопанска 27, Суботица
30) Хорват Ласло, проф., Л. Мамузића 16, Суботица

31) Шавања Олга, настав., Позоришна 2/I, Суботица
32) Шаму Стеван, хем. техн., Пионирска 4, Суботица
33) Шершевицки Никола, проф., Скадарска 2, Суботица
34) Шлингар Јелена, хем. техн., Бошковићева 33, Суботица

Из Српског хемиског друштва

Српско хемиско друштво примило је у размену за свој часопис Гласник хемиског друштва, Београд, од 1-XII-1953 до 15-XII-1954 год. ове часописе:

1) Abstracts of Bioanalytic Technology, Chicago, Vol. I, No 1, 2, 3,4; Vol. II, No 1, 2, 3.

2) Abstracts from Kagaku—Kenkyu-jo Hokoku (Peports of the Scientific Research Institute), Tokyo, Vol. 20, 1950; Vol. 21, 1951; Vol. 23, 1953.

3) Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest, Tomus 1, No 1, 2; Tomus 2, No 2—3, 4; Tomus 3, No 3, 4; Tomus 4, No 1, 2—4.

4) Acta Pharmaceutica Jugoslavica, Zagreb, god. III, No 2—3, 4; god. IV, No 1, 2, 3.

5) Agrokémia es Talajtan, Budapest, Tom 2, No 1, 2, 3, 4; Tom 3, No 1—2.

6) Annales de la Asociation quimica Argentina, Tomo 41, No 4; Tomo 42, No 1, 2

7) Annales Guébhard — Severine, Neuchatel, 29 année, 1953.

8) Annali di chimica, Roma, Vol. 43, Fasc. 11, 12; Vol. 44, Fasc. 1, 2, 3—4 ,5—6, 7—8, 9, 10.

9) Annzeiger, 90 Jahrgang — 1953, No 1—15 Oesterreichische Akademie der Wissenschaften, Wien.

10) Архив за фармацију, Београд, год. III, 5, 6; год. IV, 1, 2—3, 4.

11) Arhiv za higijenu rada, Zagreb, Vol. 5, No 1, 2.

12) Arhiv za kemiju, Zagreb, god. XXV, No 3, 4; god. XXVI, No 1, 2, 3.

13) The British Chemist, London, Vol. XXV, No 12, Vol. XXVI, No 5, 6.

14) Bulletin of the Chemical Society of Japan, Tokyo, Vol, 26, No 8, 9; Vol. 27, No 1, 2, 3, 4, 5, 6.

15) Bulletin de l' Institut du froid, Paris; Tome XXXIII, No 5,6. Annexe 1953 — 1; Tome XXXIV, No 1, 2, 3, 4. Annexe 1954 — 1, 2, 3.

16) Bulletin of the Institut of Nuclear Sciences »Boris Kidrich«, Beograd, Vol. 4 (1954).

e 17) Bulletin de la Société scientifique de Bretagne, Reinnes, Tome XXIII, No 1—4.

18) Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, Tome LXXVII, No 4—6.

19) Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar, Gothenburg, Sweden (Transaction of Chalmers University of Technology), 1953, No 133, 1954, No 143, 144, 147.

20) The Chemical Bulletin, Chicago, Vol. 40, No 8, 9, 10; Vol. 41, No 1.

21) La Chimica e l'Industria, Milano, Anno 35, No 11, 12; Anno 36, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10—11.

22) Chimie analitique Paris, Vol. 35, No 12, Vol. 36, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

23) Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Praha, Vol. 18, No 5, 6; Vol. 19, No 1, 2, 3, 4.

24) Доклади Болгарской Академий Наук, София, Т3,о ж,No1 —3 Том 4, No 1. 2—3, Том 5, No 1, 2—3; Том 6, No 1, 2, 3.

25) Дуван, Прилеп, год IV, 4, 5, 6—7, 8—9, 10.

26) Endeavour, London, Vol. XII, No 48, Vol. XIII, No 49, 50, 51, 52.

27) Glasnik društva hemičara N. R. Bosne i Hercegovine, Sarajevo, 1953, Vol. 2.

28) Helvetica Chimica Acta, Vol. XXXVI, No 8; Vol. XXXVII, No 1, 2, 3, 4, 5, 6.

29) Hempro Bilten, Beograd, 1953 — god. III, No 3, 4, 5—6, 7, 9, 10, 12, 13—14, 16—17 19—20, 21—22, 23, 24; 1954 — god. IV. No 1, 1a, 2, 2a, 3, 4, 3—4a, 5, 6—7, 8—9, 10—11, 12—13, 14—15, 16—17, 18—19, 20—21.

30) Himika Hronika, Athènes, Grèce, 16 année, No 1—2, 3—4, 5—6, 7—8, 9—10, 11—12; 17 année, No 1—2, 3—4, 5—6, 7—8, 9—10, 11—12; 18 année, No 1—2, 3—4, 5—6, 7—8, 9—10, 11—12, 19 année, No 3—4, 5—6, 7—8.

31) Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, No 12; Vol. 46, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 10.

32) Industria y Quimica, Buenos Aires, Vol. XV, No 4, 5—10; Vol. XVI, No 1, 2, 3, 4, 5

33) Journal of the American Chemical Society, Vol. 75, No 22, 23, 24; Vol. 76, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10; 11; 12; 13; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.

34) Journal of the Association of offical Agricultural Chemists, Washington, Vol. 36, No 4; Vol. 37, No 1, 2, 3.

35) Journal, de Chimie physique, Paris, Tome 50, No 10, 11—12; Tome 51, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7—8.

36) Journal of the Indian Chemical Society, Calcuta, Vol. XXX, No 9, 10, 11, 12; Vol. XXXI, No 1, 2, 3, 4, 5, 6.

37) Journal of the Scientific Research Institute, Tokyo. Vol. 47, No 1317—1340; Vol. 48, No 1349—1357.

38) Journal of the Scientific Research, Djakarta, Vol. I, No 10—12; Vol. II, No 1, 2; Vol. III, No 1, 2.

39) Kemija u industriji, Zagreb, god. II, No 2, 3, 5, 6, 7, 8—9, 12; god. III, No 1, 2—3, 4, 5, 6.

40) Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Götingen, Mathematisch-Physikalisch-Chemische Abteilung, 1953, No 5, 6, 7, 8, 9, 10; 1954, No 1, 2, 3.

41) Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Götingen, Biologisch-Physiologisch-Chemische Abteilung, 1954, No 1, 2, 3.

42) Proceedind of the American Academy of Arts and Sciences. Boston, Vol. 80, No 1, 2, 3, 4, Vol. 81, No 1, 2, 3, 4; 5, 6; 7; Vol. 82, No 2, 3, 4, 5, 6, 7; Vol. 83, No 1, 2, 3.

43) Reports of the Governement Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, Vol. 49, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

44) The Science Report of the Research Institutes, Serie 1, Tohoku University, Sendai, Japan, Vol. 5, No 5, 6; Vol. 6, No 1, 2, 3, 4, 5.

45) Scientific Papers of the College of General Education University of Tokyo, Tokyo, Vol. III, No 1, 2; Vol. IV, No 1.

46) Vestnik Slovenskega kemijskega društva, Ljubljana, Vol. I, No 1.

Постаните члан Српског хемиског друштва!

Претплатите се на Гласник хемиског друштва!

Претплатите се на Хемиски преглед!

Сарађујте у часописима Српског хемиског друштва!

Посетите изложбу хемиске књиге
од 17 до 21 јануара 1955 год. у просторијама
IV Саветовања хемичара НР Србије.

Le Bulletin de la Société chimique est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorétique et appliquée de l' Universite, de l'Institut chimique et de l'Institut du charbon à Beograd

SOMMAIRE vol. 19
№ 10