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

Google™ books

http://books.google.com

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Књига 20
Vol. 20

БЕОГРАД
1955

Digitized by Google

„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 théorique et appliquée de l' Université, de l'Institut chimique et de l'Institut de charbon à Beograd.

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac* Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 20 Volume 1955 Свеска 1 — 10 No.

САДРЖАЈ

Страна

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ортофосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изовалеријанском киселином . . . 8

Наталија Белегишанин: Проучавање гашења флуоресценције урана у растопу *U—NaF* 28

Велимир Д. Цаниќ: Прилог познавању пиридиндикарбонских киселина 29

Момир С. Јовановић: Модификација једне методе за одвајање антимона од калаја брзом електролизом 89

Из Српског хемиског друштва: Годишњи извештај 74

Нови чланови Српског хемиског друштва 59

Библиографија 61

Errata 61

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ацетамида са ортофосфорном и дихлорсирћетном киселином 73

Велимир Д. Цаниќ: Константе дисоцијације хидразида и амида пиридинмонокарбонских киселина 85

Александар Хоровиц, Радмила Стаменковић и *Весна Драговић:* Прилог познавању етара целулозе IV Зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције 95

Александар Ф. Дамански и *Милица Милосављевић-Јовановић:* Прилог познавању нових деградационих производа *L*-аскорбинске киселине у растворима разних *pH* вредности . . . 113

Момир С. Јовановић и *Стеван Ђ. Јанковић:* Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата I . 121

Момир С. Јовановић и *Стеван Ђ. Јанковић:* Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата II . 127

Александар Ф. Дамански и *Сава Г. Станимировић:* Витамин *C* и друге јако редуктивне материје у листу винове лозе у току вегетационе периоде 185

Момчило Ст. Мокрањац и *Зора Филиповић-Павковић:* Садржај кобалта у нашим пашњацима 148

Марија Митровић: Спектрохемиска анализа нафте са неких наших налазишта 158

Digitized by Google

Страна

Панта С. Тутунџић и *Паула Путанов:* Потенциометриско испитивање течних неводених система. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и пиридина 157

Ексакустодијан Н. Доброцветов: О вези између броја честица у специфичној запремини, коефициента линеарног ширења и топлоте топљења метала 181

Ђорђе М. Димитријевић и *Живорад Д. Таџић:* О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима I. Реакција са анилином, метиланилином и дифениламином. Интрамолекулска ацидолиза *N*-супституисаних хинолинаминских киселина . . 187

Слободан Д. Радосављевић и *Милосав Д. Драгојевић:* О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола I 199

Слободан Д. Радосављевић, Михаило С. Јаћовић и *Милосав Д. Драгојевић:* Квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина 203

Властимир Ивковић: Одређивање сулфидног антимона поред оксидног (претходно саопштење) 207

Властимир Ивковић: Луженье антимонових сулфидних руда и њихових концентрата растворима натријумсулфида . . . 211

Норман Шейард: Изучавање молекулске структуре помоћу инфрацрвене и Raman-ове спектроскопије 221

Панта С. Тутунџић и *Душан Ђорђевић:* Потенцијали радних електрода и напони разлагања у течним неводеним системима. Системи сумпорне киселине и нижих масних киселина и сумпорне киселине и воде 231

Бранимир Т. Милићевић: Моћ лебдења суспензија 251

Слободан Кончар-Ђурђевић и *Радивоје В. Планојевић:* Зависност интензитета обојења од атсорбоване количине обојене материје 257

Јелена Бојановић, Вера Ванђел, Михаило Љ. Михаиловић и *Ђорђе Стефановић:* Добивање симетричних бисамида који садрже у амидном остатку алицикличне, кондензоване или хетероцикличне прстенове 267

Слободан Д. Радосављевић, Михаило С. Јаћовић и *Милосав Д. Драгојевић:* О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола II 273

Библиографија 279

Из Српског хемиског друштва 283

Јован Мићић: Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике 285

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић:* Кондензација хинолинске киселине и фенола 291

Вукић М. Мићовић и *Михаило Љ. Михаиловић:* Редукција α,β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида 299

Ђорђе Стефановић, Милутин Стефановић и *Мирјана Миланковић:* О реакционим способностима бисамида. VII. Кондензације алифатичних и ароматичних бисамида са 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином) 313

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић:* Продукти реакције између хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (перимидин-једињења) 317

Digitized by Google

Страна

Иван Бајаловић и *Коста Николић:* Кулометриско одређивање хидрохинона јодом 329

Светозар Љ. Јовановић и *Вилим Ј. Вајланд:* Одређивање олова у облику оловодиоксида брзом електролизом . . . 335

Ђорђе Стефановић, Томислав Јањић и *Ранко Црнојевић:* Нов начин одвајања неких група катјона помоћу хроматографије на хартији 343

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне киселине са етилетром и амилетром и фосфорне киселине са етилетром 349

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђурђ Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне и фосфорне киселине са алдехидима и кетонима 363

Ерик Хеглунд: Добијање шећера из дрвета по поступку Rheinau 331

Ћирило Јелачић: Алкално лужење концентрата цинка из Межица с обзиром на могућност издвајања германијума 385

Ћирило Јелачић: Огледи пржења рајмовке на агломерационој решетки у циљу концентрисања германијума у добивеном цинкоксиду 391

Властимир Ивковић и *Вера Петроник:* Бистрење магнезијумхлоридом лугова добијених лужењем антимонових руда раствором натријумсулфида 397

Виктор Кунц: Мита Петровић, истакнути књижевни, педагошки и научни радник — наш заслужни хемичар 405

Ђорђе Стефановић, Михаило Љ. Михаиловић, Јелена Бојановић и *Вера Ванђел:* Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже кондензоване, хетероцикличне прстенове. I. 417

Ђорђе Стефановић, Михаило Љ. Михаиловић, Вера Ванђел и *Јелена Бојановић:* Споредни производи добивени при синтези бисамида кондензацијом алдехида и амида киселина у анхидриду сирћетне киселине 439

Александар Ф. Дамански и *Милка М. Миленковић-Беначек:* Прилог познавање улоге аспарагина у биљном свету 453

Властимир Ивковић и *Србислав Шаула:* Одређивање злата из раствора поред бакра и кадмијума 465

Бранко И. Божић: Утицај дебљине пробног штапа на чврстоћу на затезање, издужење и контракцију челика 475

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне и фосфорне киселине са естрима и лактонима 481

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Дијаграми стања и особине течне фазе бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и бензоилхлоридом 497

Digitized by Google

Страна

Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић и *Вера Ванђел:* О реакционим способностима бисамида. VIII. Кондензације *пара*-супституисаних бисамида с једињењима с активном метиленском групом 511

Персида Беркеш-Томашевић и *Мајда Калпакцијан:* Електрофореза и хроматографија неких алкалоида 523

Александар Косицки: Количина сумпора у мешаном гасу добивеном од неких домаћих горива 529

Бранко И. Божић: Добијање феромангана и Hadfield-овог челика из домаће манганове руде у железарама 535

Ћирило Јелачић: Испитивање утицаја хлорирајуће агломерације на састав полетине при преради цинковог концентрата из Межица 541

Ђорђе Стефановић, Вера Ванђел и *Јелена Бојановић:* О реакционим способностима бисамида. IX. Реакције *пара*-супституисаних алдехида с једињењима с активном метиленском групом у присуству ацетамида 545

Ерих Адлер: Прилог синтези β-диетиламиноетиламида 2-хлорцинхонинске киселине 553

Александар Ф. Дамански и *Милан О. Мирић:* Прилог познавању деградационих производа насталих дејством калцијумхидроксида на водени раствор L-аскорбинске киселине (Редуктони, гликолна и глиоксилна киселина) 557

Момчило Ст. Мокрањац и *Сава Радмић:* Прилог питању нормалног садржаја олова у људској крви 565

Ђорђе Стефановић и *Томислав Јањић:* Нов начин за одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији. Део I 569

Бранко И. Божић: Израда челика на бази ниобијума и тантала за гасне турбине млазних авиона 577

Олга Ђурковић: Прилог историји наставе из физике и хемије на Лицеуму, 1839—1863 год. 586

Digitized by Google

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović*: Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Liquid Systems of Orthophosforic Acid with Sulfuric, Acetic, Valeric and Isovaleric Acids Respectively 20

Natalija Belegišanin: Quenching Action of some Metals on the Fluorescence of Uranium in Sodium Fluoride Melts 27

Velimir D. Canić: L'étude potentiométrique des acides pyridinedicarboxyliques 38

Momir S. Jovanović: Modifikation einer Methode zur schnellen elektroanalytischen Antimon-Zinntrenung 45

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Liquid Systems of Acetamide with Orthophosphoric and Dichloroacetic Acids Respectively 82

Velimir D. Canić: Les constantes de dissociation des hydrazides et amides des acides pyridine monocarboxyliques 94

Aleksandar Horovic, Radmila Stamenković and *Vesna Dragović:* The Relation Between the Electrical Conductivity and the D. S. of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose 108

Aleksandar F. Damanski and *Milica Milosavljević-Jovanović*: The Contribution to the Study of New Degradation Products of Ascorbic Acid in the Solutions of Various *pH* values . . . 116

Momir S. Jovanović und *Stevan Đ. Janković:* Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsaueren Lösungen I. Die Wismutbestimmung 123

Momir S. Jovanović and *Stevan Đ. Janković:* Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsaueren Lösungen II. Trennung des Wismuts vom Zinn 180

Aleksandar F. Damanski et *Sava G. Stanimirović:* La vitamine *C* et les autres matières reductrices dans la feuille de vigne au cours de la periode de végétation 138

Momčilo St. Mokranjac et *Zora Filipović-Pavković:* Le Cobalt dans les pâturages de la Serbie 148

Maria Mitrović: Spectrochemical Analysis of the Yugoslav Crude Oil Ashe 156

Panta S. Tutundžić und *Paula Putanov:* Potentiometrische Untersuchung flüssiger nichtwässriger Systeme, Potentiale der Wasserstoff- und Glaselektrode im flüssigen System Essigsäure-Pyridin 176

Digitized by Google

Page

Eksakustodian N. Dobrocvetov: The Relation Between the Number of Particles in the Specific Volume, the Coefficient of Linear Expansion and the Heat of Fusion of Metals 185

Gjorgje M. Dimitrijević and *Živorad D. Tadić:* The Reaction of Quinolinic Anhydride with Amines. Part I. The Reaction with Aniline, Methilaniline and Diphenilamine. Intramolecular Acidolysis of *N*-substituted Quinolinamic Acids 195

Slobodan D. Radosavljević and *Milosav D. Dragojević:* The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes I 202

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović and *Milosav D. Dragojević:* Quantitative Colorimetric Determination of Pyrocatechol 205

Vlastimir Ivković: A New Method for the Determination of Antimony Oxide in Presence of Antimony Sulphide in Antimony Ores (Preliminary Report) 209

Vlastimir Ivković: Leaching of Antimony Sulphide Ores and their Concentrates by Sodium Sulphide 219

Norman Sheppard: The Study of Molecular Structure by Infra-red and Raman Spectroscopy 227

Panta S. Tutundžić und *Dušan Djordjević:* Potentiale der Arbeits-Elektroden und Zersetzungsspannungen in flüssigen nichtwässrigen Systemen. Systeme der Schwefelsäure mit niederen Fettsäuren und Schwefelsäure und Wasser 246

Branimir T. Milićević: Schwebefähigkeit von suspensionen . . . 255

Slobodan Končar-Djurdjević and *Radivoj V. Planojević:* Dependence of the Coloration Intensity of the Adsorbent on the Quantity of the Adsorbed Coloured Matter 265

Jelena Bojanović, Vera Vanđel, Mihailo Lj. Mihailović and *Gjorgje Stefanović:* The Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Alicyclic, Condensed and Heterocyclic Rings in the Amide Rest 271

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović and *Milosav D. Dragojević:* The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes II 277

Jovan Mićić: Estimation of Aromatic Adsorptive Capacity of Silica Gel 289

Borivoje L. Bastić and *Vasilije B. Golubović:* On the Condensation of the Quinolinic Acid with the Phenol 296

Vukić M. Mićović and *Mihailo Lj. Mihailović:* The Reduction of α,β-Epoxy Esters with Lithium Aluminum Hydride 309

Gjorgje Stefanović, Milutin Stefanović and *Mirjana Milanović:* Reactions of Bisamides. VII. Condensations of Aliphatic and Aromatic Bisamides with 4-Oxo-2-Thion-Thiazolidine (Rhodanine) 316

Borivoje L. Bastić and *Vasilije B. Golubović:* On the Reaction Products of Quinolinic Acid with 1,8 Naphtalene Diamine . . . 326

Ivan Bajalović and *Kosta Nikolić:* Coulometric Determination of Hidroquinone by Jodine 332

Digitized by Google

Page

Svetozar Lj. Jovanović und *Vilim J. Vajgand*: Elektroanalytische Schnellbestimmung des Bleis als Bleidioxyd 341

Gjorjge Stefanović, Tomislav Janjić and *Ranko Crnojević:* New Methods for the Separation of some Cation Groups by Paper Chromatography 348

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Djura Kosanović:* Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric Acid with Ethyl Ether and with Amyl Ether Respectively and of Phosphoric Acid with Ethyl Ether 360

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Djura Kosanović:* Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Aldehydes and Ketones 378

Erik Hägglund: Die Holzverzuckerung nach dem Rheinauverfahren 382

Ćirilo Jelačić: Extraction du concentré de zinc de Mežice par les solutions alcalines en vue de la récuperation du germanium . 389

Ćirilo Jelačić: Essais de traitement des cendres de distillation sur la grille d'agglomération en vue de la concentration du germanium dans l'oxyde de zinc obtenu 396

Vlastimir Ivković and *Vera Petronić*: Clarification of the Liquors Obtained by Leaching Antimony Ores with Sodium Sulfide Solution 403

Viktor Kunc: Mita Petrović, unser hervorragender Schriftsteller, Pädagoge und Wissenschaftler — unser verdienstvoller Chemiker 414

Gjorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Jelena Bojanović and *Vera Vandjel:* Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. I. 434

Gjorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Vera Vandjel and *Jelena Bojanović:* By-Products Formed in the Synthesis of Bisamides by the Condensation of Aldehydes and Acid Amides in Acetic Anhydride 451

Aleksandar F. Damanski et *Milka Milenković-Benaček:* Contribution à la connaissance du rôle de l'asparagine dans le monde végétale 460

Vlastimir Ivković and *Srbislav Šaula*: Gold Determination in Presence of Copper and Cadmium 473

Branko I. Božić: Einfluss der Probendicke auf die Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Brucheinschnürrung des Stahles 480

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Viscosity, Electrical Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Esters and Lactones 494

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Equilibrium Diagrams and Liquid Phase Properties of Binary Systems of Sulfuric Acid with Acetyl and Benzoyl Chlorides Respectively 508

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and *Vera Vandjel*: Reactions of Bisamides. VIII. Condensations of *Para*-Substituted Bisamides with Compounds Possessing Active Methylene Groups 520

Persida Berkeš-Tomašević and *Majda Kalpakdžijan*: Electrophoresis and Chromatography of some Alkaloids 527

Digitized by Google

Page

Aleksandar Kosicki: The Sulphur Content in the Mixed Gas Originated from Yugoslavian Combustibles 538

Branko I. Božić: Erzeugung von Ferromangan, sowie auch von Hadfieldstahl aus einheimischem Manganerz in Stahlwerken . . 539

Ćirilo Jelačić: Etude de l'influence de l'addition des chlorures au cours de l'agglomération du concentré de zinc de Mežice sur la composition des poussières 544

Gjorgje Stefanović, Vera Vandjel and *Jelena Bojanović:* Reactions of Bisamides. IX. Reactions of *para*-Substituted Aldehydes with Compounds Possessing Active Methylene Groups, in the Presence of Acetamide 551

Erich Adler: Beitrag zur Synthese des 2-Chlorcinchoninsäure-β-diaethyl-aminoaethylamids 555

Aleksandar F. Damanski et *Milan O. Mirić:* Contribution à la connaissance des produits de degradation, formés par l'action d'hydroxyde de calcium sur la solution aqueuse de l'acide L-ascorbique (réductones, l'acide glicolique et l'acide glyoxylique) 561

Momčilo St. Mokranjac et *Sava Radmić:* Contribution à la question du plomb normal dans le sang humain 567

Gjorgje Stefanović and *Tomislav Janjić:* A New Method for the Separation of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium by Paper Chromatography. Part I 574

Branko I. Božić: Erzeugung von Stahl mit Niob- und Tantalzusatz für Flugzeuge mit Gasturbinenantrieb 583

Olga Djurković: A Contribution to the History of the Instruction in Physics and Chemistry at the Liceum 1839–1863 607

Digitized by Google

Књига 20 1955 Свеска 1

540.57
2
THE JOHN CRERAR LIBRARY
AUG 2 1955

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ:

Страна

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и Ђура Косановић: Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ортофосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изоваленријанском киселином . . . 3

Наталија Белегишанин: Проучавање гашења флуоресценције урана у растопу *U—NaF* 28

Велимир Д. Цаниќ: Прилог познавању пиридиндикарбонских киселина 29

Момир С. Јовановић: Модификација једне методе за одвајање антимона од калаја брзом електролизом 89

Из Српског хемиског друштва: Годишњи извештај 74

Нови чланови Српског хемиског друштва 59

Библиографија 61

Errata 61

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 20 1955 Свеска 1

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ортофосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изовалеријанском киселином*)

од

Пантe С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђурe Косановића

После наших испитивања понашања масних киселина према сумпорној киселини (1, 2, 3) пришли смо испитивању понашања истих тих киселина према фосфорној киселини, која има у погледу структуре неких сличности са сумпорном, али је слабија од ње, што нас је навело да испитамо и особине бинарног система фосфорна — сумпорна киселина.

Способност фосфорне киселине за грађење адиционих једињења са органским кисеоничним једињењима испитивали су први *Klages* и *Allendorff* (4), који су справили адициона једињења фосфорне киселине са низом ароматских кетона, а затим *Raikow* (5, 6), који је справио једињења са низом ароматских алдехида и естара. *Rabinowitsch* и *Jakubsohn* (7) су израдили дијаграм стања система фосфорна киселина — етилетар. *Walton* и *Kepfer* (8) испитујући растворљивост органских киселина у воденим растворима фосфорне киселине разних концентрација дошли су до закључка да фосфорна киселина гради адициона једињења са карбонским киселинама као и сумпорна, само теже. Дијаграме стања фосфорне киселине са низом органских кисеоничних једињења израдили су *Brooks King* и *Walton* (9). Они су успели да добију у кристалном стању адициона једињења са сирћетном (1 : 1, т. т. 33,8°) и пирувинском киселином (1 : 1, т. т. 36,4°), а испитали су још неколико других киселина са којима нису успели да искристалишу једињења.

Испитивања особина течне фазе бинарних система са фосфорном киселином веома су малобројна. Боље су испитане једино особине система фосфорне киселине са водом, за који су дијаграм стања израдили *Smith* и *Menzies* (10) и *Ross*

*) Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

и *Jones* (11). Испитивани су вискозитет (12, 13, 14), електрична проводљивост (12, 13, 15, 16), густина (17, 13), *Hammett*-ова функција киселости (18) и *Raman*-ови спектри (19, 14). Индекс преламања је одређиван само за разблажене растворе (20). *В. Плошников* (21) је испитао електричну проводљивост смеша фосфорне киселине и етра, а *A. Tian* (22) топлоте мешања при справљању ових смеша. *Simon* и *Weist* (14) су испитивали вискозитет смеша фосфорне киселине са перхлорном киселином, док је већ *Arlman* (23) издвојио адиционо једињење ових двеју киселина у кристалном стању.

Подаци о особинама безводне фосфорне киселине такође су доста оскудни у литератури. Тачку топљења и густину безводне фосфорне киселине испитивали су *Ross* и *Jones*, (11, 17), као и утицај додатака воде на ове особине. Вискозитет безводне фосфорне киселине одредили су *Simon* и *Weist* (14). Податак о проводљивости стопроцентне киселине постоји само за 0° (15), и за 98,8%-ну киселину за 29,3° (12). Података о индексу преламања безводне фосфорне киселине у литератури нема. *Raman*-ов спектар безводне киселине обрађивали су *Simon* и *Schulze* (19) и *Simon* и *Weist* (14). Диелектрична константа фосфорне киселине је према претпоставци *P. Walden*-а (24) висока као и код сумпорне киселине.

За наша испитивања справљена је 99,6%-на фосфорна киселина и одређене су јој особине (вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања, све на 25 и 40°), а затим су испитани вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система фосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изовалеријанском киселином на 25° и 40°, као и индекс преламања смеша са водом на истим температурама. Од сумпорне киселине фосфорна киселина је слабија ($K_1 = 1{,}1 \times 10^{-2}$, $K_2 = 1{,}41 \times 10^{-7}$ и $K_3 = 3 \times 10^{-12}$ (25)), а од нижих масних киселина јача (ред величине њихових константа дисоцијације је 10^{-5}). Читав низ нижих масних киселина није обрађен, јер су основне правилности запажене већ при испитивању низа нижих масних киселина са сумпорном киселином (1, 2, 3). Мрављa киселина се разлаже у фосфорној киселини (26).

Фосфорна киселина је припремана упаравањем у вакуму 85%-не фосфорне киселине *B.D.H.* analyt. reagent, на температурама испод 100° уз провођење сувога ваздуха. Киселина добијена на овај начин садржала је још доста воде, те је имала тачку топљења између 30 и 35°. После овога је даље пречишћавана и концентрована фракционом кристализацијом. Кристали су одвајани од течне фазе оцеђивањем, што свакако није било довољно ефикасно. На овај начин справљена је фосфорна киселина тачке топљења 41,8°, која је судећи према тачки топљења и према густини (11, 17) била 99,6%-на. Приликом стајања безводне фосфорне киселине у јенским балонима неки примерци су се замутили

Digitized by Google

услед растварања стакла. Оваква киселина имала је тачку топљења снижену до 38° и врло се тешко могла пречишћавати фракционом кристализацијом, вероватно услед атсорпције силицијумове киселине на кристалима фосфорне киселине. Вискозитет овакве киселине је био повишен за неколико процената, а електрична проводљивост нешто снижена. Киселина са тачком топљења око 36° знатно је мање растварала стакло, и уколико јесте, силицијумова киселина се у оваквој киселини лакше таложила на дно и могла се бистра киселина одливати, а затим фракционом кристализацијом даље одвајати од воде.

Сирћетна, валеријанска и *изовалеријанска киселина* су справљане на начин, који је већ раније описан (1, 3).

Справљање смеша је вршено по тежини у бочицама са брушеним запушачем, тако да је иста смеша употребљавана за сва одређивања уз предострожности да се не навлажи у току рада. Све су смеше, као и сама фосфорна киселина, склоне потхлађивању, те су све особине могле бити одређиване на 25° и 40°, без обзира на то што се фосфорна киселина топи на 41,8° и што се једињење са сирћетном киселином топи на 33,8°. Фосфорна киселина прехлађена у течном стању чувана је у боци са натегом, из које су се лако могле узимати потребне количине.

Мерења су вршена по већ раније описаним методама (1,2).

Резултати испитивања и дискусија

Особине безводне фосфорне киселине као растварача унеколико се ближе особинама безводне сумпорне киселине.

Вискозитет безводне фосфорне киселине (99,6%-не) према нашим подацима износи $\eta_{25°} = 1{,}647$ *poise*, док *Simon* и *Weist* (14) наводе за 99,98%-ну киселину вредност 3,26 *poise* на 20°, која прерачуната на 25° са нашим температурним коефицијентом износи око 3 *poise*. И ако се узме у обзир присуство 0,4% воде у нашој киселини, која изазива извесно снижење вискозитета, ипак вредност *Simon*-а и *Weist*-а остаје скоро два пута већа. Међутим, када се вредност *Скляренка* и *Смирнова* (13), која је дата за 97,35%-ну киселину екстраполише на 99,6%-ну киселину, добија се вредност приближно за 3% виша од наше, што претставља добро слагање. Високи вискозитет фосфорне киселине указује на постојање унутрашње структуре остварене водоничним везама. С обзиром да је фосфорна киселина знатно вискознија од сумпорне, ова је унутрашња структура код фосфорне киселине знатно чвршћа него код сумпорне. О постојању унутрашње структуре у фосфорној киселини сведочи и *Raman*-ов спектар, који су снимили *Simon* и *Weist* (14) и према коме су

Digitized by Google

закључили да се структура фосфорне киселине састоји од јона $H_2PO_4^-$ тетраедарског облика, који су линеарно асоцирани.

Електрична проводљивост износи $\varkappa_{25^0} = 4{,}825 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ и одговара како подацима *Mason*-а и *Culvern*-а (16), тако и подацима *Скляренка* и *Смирнова* (13), када се њихове криве електричне проводљивости система фосфорна киселина — вода екстраполишу до 99,6%-не киселине. Такође и *Philips*-ова вредност проводљивости на 0^0 $1{,}40.10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (15) даје са нашим подацима за 25 и 40^0 нормалан ток зависности електричне проводљивости од температуре. И поред високог вискозитета фосфорна киселина има дакле врло високу сопствену проводљивост, што значи врло велику аутојонизацију. О постојању велике сопствене јонизације могло се закључити и на основу *Raman*-овог спектра, помоћу кога је утврђено да фосфорна киселина у безводном стању не постоји у тзв. „псеудо" (нејонизованом) облику, као нпр. азотна киселина, и да се *Raman*-ов спектар безводне киселине стога не разликује од *Raman*-овог спектра разблажених раствора (19). Такође и додатак јаке перхлорне киселине не мења *Raman*-ов спектар фосфорне киселине (14). Тумачење за структуру фосфорне киселине које предлажу *Simon* и *Weist* (14) и према коме се фосфорна киселина састоји само од јона $H_2PO_4^-$, чврсто спрегнутих помоћу водоничних веза у линеарни полимер, не води рачуна о постојању још једног протона на сваки $H_2PO_4^-$ јон. Стога би по нашем мишљењу требало схватити фосфорну киселину као равнотежу фосфоријум фосфата и молекулске фосфорне киселине, која је знатно померена на десну страну, јер *Raman*-ов спектар не даје евиденцију о постојању нејонизоване киселине:

$$2\ H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

Но пошто *Raman*-ов спектар говори и против строге припадности протона поједином PO_4^{3-}-јону, то се овакво схватање и схватање *Simon*-а и *Weist*-а поклапају, водећи рачуна само о постојању још једног протона на сваки H_2PO_4-јон, који врло вероватно условљава стварање тродимензионалних полимера, какви постоје и у сумпорној киселини. Чињеница да према *Raman*-овом спектру протони нису чврсто везани за поједини PO_4^{3-}-јон може да објасни овако високу електричну проводљивост фосфорне киселине, јер је у оваквој средини провођење протонским скоковима изванредно олакшано. С обзиром на овакав положај протона у фосфорној киселини вероватно је да само преношење протона није процес који одређује брзину провођења.

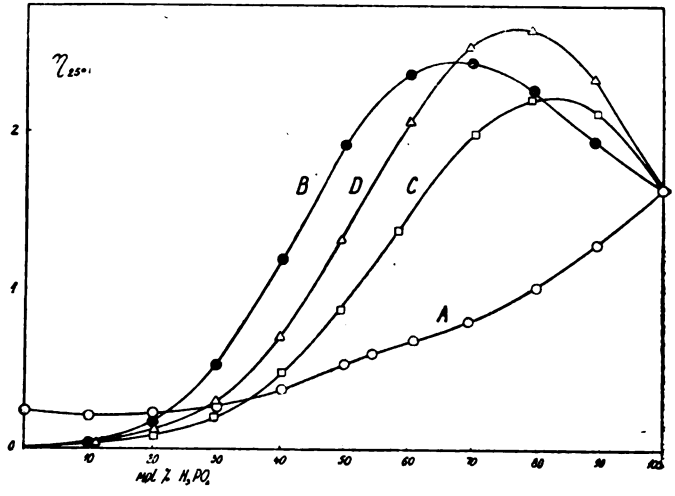
Индекс преламања фосфорне киселине износи према нашим подацима:

t^0	20	25	30	35	40
n_D	1,45121	1,45030	1,44939	1,44854	1,44770
$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$		182	182	170	168

Digitized by Google

Температурни коефицијент индекса преламања у интервалу од 20° до 40° има вредност $dn/dt = -0{,}000175$.

Вискозитет испитаних система дат је у *poise*-има у таблицама 1 — 4 и на сл. 1. Вискозитет система фосфорна-



Сл. 1. A. Фосфорна киселина — сумпорна киселина
Phosphoric acid — sulfric acid
B. Фосфорна киселина — сирћетна киселина
Phosphoric acid — acetic acid
C. Фосфорна киселина — валеријанска киселина
Phosphoric acid — valeric acid
D. Фосфорна киселина — изовалеријанска киселина
Phosphoric acid — isovaleric acid

Таблица 1

Вискозитет система сумпорна киселина — фосфорна киселина

Мол % фосфорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,2419	0,1480	2,59
10,19	0,2140	0,1372	2,89
20,05	0,2232	0,1449	2,84
30,23	0,2716	0,1729	2,42
40,19	0,3767	0,2337	2,53
50,25	0,5496	0,3276	2,69
54,45	0,6085	0,3529	2,79
60,91	0,6879	0,3920	2,87
69,72	0,8105	0,4512	2,96
80,47	1,029	0,5558	3,06
89,71	1,306	0,6837	3,17
100,00	1,647	0,8488	3,23

Digitized by Google

Таблица 2

Вискозитет система фосфорна киселина — сирћетна киселина

Мол % фосфорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,01129	0,009181	1,12
10,22	0,04415	0,08008	2,13
20,10	0,1693	0,09398	2,97
29,96	0,5259	0,2524	3,47
40,08	1,196	0,5225	3,76
50,36	1,918	0,8081	3,86
60,13	2,369	1,008	3,83
70,12	2,448	1,078	3,78
79,41	2,269	1,052	3,58
89,21	1,956	0,9561	3,41
100,00	1,647	0,8488	3,23

Таблица 3

Вискозитет система фосфорна киселина — валеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,02009	0,01553	1,50
10,19	0,04150	0,02972	1,89
19,96	0,09380	0,06057	2,36
29,57	0,2018	0,1182	2,75
40,13	0,4896	0,2622	3,10
49,32	0,8876	0,4427	3,34
58,32	1,3853	0,6678	3,45
70,12	2,0056	0,9574	3,49
79,10	2,212	1,0636	3,46
89,43	2,139	1,050	3,40
100,00	1,647	0,8488	3,23

Таблица 4

Вискозитет система фосфорна киселина — изовалеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0.02140	0,01599	1,69
11,17	0,05386	0,03597	2,21
20,19	0,1259	0,07519	2,72
29,80	0,3163	0,1660	3,16
89,98	0,7147	0,3424	3,47
49,67	1,3234	0,5996	3,64
60,29	2,066	0,9218	3,69
69,77	2,553	1,148	3,67
79,42	2,659	1,233	3,58
89,18	2,350	1,125	3,48
100,00	1,647	0,8488	3,23

сумпорна киселина претставља криву, за коју се на први поглед може рећи да је конвексна према апсцисној оси, но

Digitized by Google

када се пажљивије погледа види се да на њој постоји траг једнога максимума, који је овде врло развучен и благ, а померен је на нешто више од 50 мол % фосфорне киселине. На основу овога максимума може се претпоставити постојање равнотеже стварања соли између сумпорне и фосфорне киселине:

$$H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + HSO_4^-$$

Највероватнија структура овога фосфонијум јона је правилан тетраедар (14). И према сумпорној киселини, као и према перхлорној, фосфорна киселина се понаша, дакле, као база. Општа конвексност криве вискозитета према апсциси значи да у смешама фосфорне и сумпорне киселине, иако су молекули ових двеју киселина по просторној грађи слични, ипак постоји узајамно разарање структуре, односно распадање асоцијата компонената.

Криве вискозитета система фосфорне киселине са сирћетном, валеријанском и изовалеријанском, на којима постоји јасно изражен максимум, сведоче о стварању једињења између фосфорне киселине и масних киселина, у којима се фосфорна киселина понаша као киселина према масним киселинама. Састав ових једињења је 1:1, што је доказано у случају система са сирћетном киселином кристализацијом (9). Померање максимума вискозитета према фосфорној киселини као знатно вискознијој компоненти показује да су ова једињења дисоцирана на компоненте, и то више него у случају истих ових система са сумпорном киселином (1, 3), а само померање на страну фосфорне киселине је утолико веће, зато што је фосфорна киселина много вискознија од сумпорне киселине. Максимум вискозитета у систему са сирћетном киселином налази се на 68 мол % фосфорне киселине, у систему са валеријанском на 82 мол %, а у систему са изовалеријанском киселином на 77 мол %. Померање максимума вискозитета истога смисла посматрали смо у одговарајућим системима са сумпорном киселином (1, 3). Стабилност једињења са валеријанском киселином је мања него са сирћетном, те је стога максимум више померен према фосфорној киселини, док је максимум у систему са изовалеријанском киселином опет померен нешто мање према фосфорној киселини, указујући на нешто већу стабилност једињења између изовалеријанске и фосфорне, него између валеријанске и фосфорне. Такође и апсолутна вредност вискозитета у систему са изовалеријанском је већа него у систему са валеријанском, јер рачвање ланца утиче у смислу повећавања унутрашњег трења. Разматрање понашања вискозитета ових система са фосфорном киселином потврђује наше закључке изведене на основу понашања ових киселина према сумпорној киселини. Уопште разлика постоји само у томе што су једињења са фосфорном киселином више дисоцирана на компоненте, те је стога максимум вискозитета више померен према знатно вискознијој фосфорној киселини.

Digitized by Google

Електрична проводљивост ових система дата је у таблицама 5 — 8 и на сл. 2. За све криве проводљивости у области чисте фосфорне киселине карактеристично је опадање проводљивости, које настаје растварањем других киселина у њој.

Таблица 5

Електрична специфична проводљивост система фосфорна киселина — сумпорна киселина

Мол % фосфорне киселине	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	1,04	1,71	4,29
5,00	5,859	8,295	2,77
10,19	7,888	11,071	2,69
15,17	8,637	12,116	2,69
20,05	8,600	12,034	2,66
24.37	8,176	11,494	2,71
30,23	7,242	10,288	2.81
40,19	4,828	7,239	3,32
44,51	3,931	6,109	3,69
50,25	3,159	5,134	4,17
54,45	3,105	5,028	4,13
60,91	3,385	5,435	4,04
69,72	3,819	6,168	4,10
80,47	4,135	6,761	4,28
89,71	4,280	7,154	4,48
94,60	4,487	7,478	4,56
100,00	4,825	8,081	4,50

Таблица 6

Електрична специфична проводљивост система фосфорна киселина — сирћетна киселина

Мол % фосфорне киселине	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$< 10^{-5}$		
10,22	0,01177	0,02167	5,61
19,90	0,09944	0.1659	4,46
29,96	0,2380	0,4386	5,62
40,08	0,3706	0,7218	6,31
50,36	0,5381	1,078	6,69
60,13	0,7931	1,580	6,62
70,12	1,284	2,355	6,06
79,41	1,897	3,466	5,51
89,21	2,980	5,237	5,04
100,00	4,825	8,081	4,50

Ово опадање се код система са масним киселинама протеже све до 100 % друге компоненте, док се код система са сумпорном киселином у области сумпорне киселине јавља већ познати ток проводљивости посматран код свих раније испитиваних киселина у сумпорној киселини. Иако додатак сумпорне киселине фосфорној изазива опадање вискозитета, ипак се тако исто опажа и опадање проводљивости. Ово значи да није пораст вискозитета узрок опадања

Digitized by Google

Таблица 7

Електрична специфична проводљивост система фосфорна киселина — валеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	$\varkappa_{25^0}$	$\varkappa_{40^0}$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$<10^{-7}$		
10,19	$2{,}38 \cdot 10^{-7}$	$3{,}95 \cdot 10^{-7}$	4,38
19,96	$1{,}97 \cdot 10^{-5}$	$3{,}42 \cdot 10^{-5}$	4,90
29,57	$1{,}952 \cdot 10^{-4}$	$3{,}405 \cdot 10^{-4}$	4,96
40,13	$8{,}461 \cdot 10^{-4}$	$1{,}518 \cdot 10^{-3}$	5,28
49,32	$1{,}967 \cdot 10^{-3}$	$3{,}607 \cdot 10^{-3}$	5,56
58,32	$3{,}629 \cdot 10^{-3}$	$6{,}682 \cdot 10^{-3}$	5,61
70,12	$7{,}503 \cdot 10^{-3}$	$1{,}362 \cdot 10^{-2}$	5,43
79,10	$1{,}287 \cdot 10^{-2}$	$2{,}310 \cdot 10^{-2}$	5,30
89,43	$2{,}405 \cdot 10^{-2}$	$4{,}173 \cdot 10^{-2}$	4,90
100,00	$4{,}825 \cdot 10^{-2}$	$8{,}081 \cdot 10^{-2}$	4,50

Таблица 8

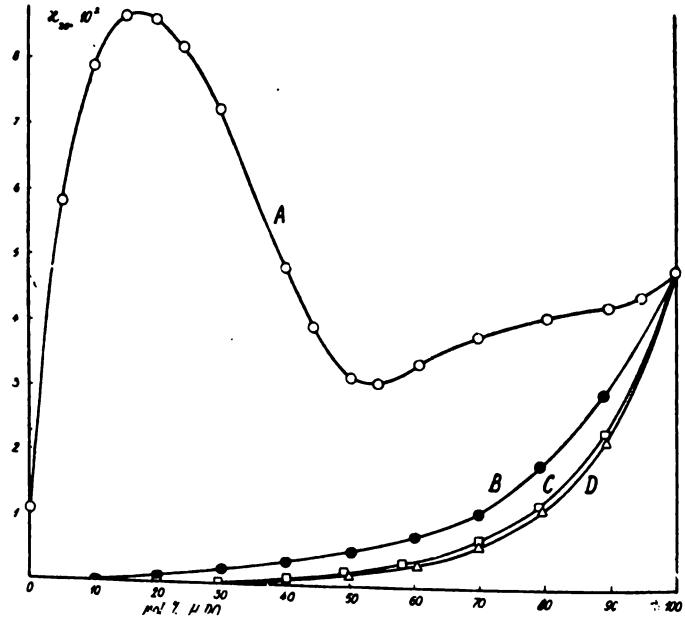
Електрична специфична проводљивост система фосфорна киселина — изовалеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	$\varkappa_{25^0}$	$\varkappa_{40^0}$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$<10^{-7}$		
20,19	$1{,}377 \cdot 10^{-5}$	$2{,}572 \cdot 10^{-5}$	5,78
29,80	$1{,}672 \cdot 10^{-4}$	$3{,}046 \cdot 10^{-4}$	5,48
39,98	$6{,}967 \cdot 10^{-4}$	$1{,}308 \cdot 10^{-3}$	5,85
49,67	$1{,}737 \cdot 10^{-3}$	$3{,}175 \cdot 10^{-3}$	5,52
60,29	$3{,}578 \cdot 10^{-3}$	$6{,}742 \cdot 10^{-3}$	5,89
69,77	$6{,}590 \cdot 10^{-3}$	$1{,}227 \cdot 10^{-2}$	5,75
79,42	$1{,}215 \cdot 10^{-2}$	$2{,}190 \cdot 10^{-2}$	5,85
89,18	$2{,}259 \cdot 10^{-2}$	$3{,}972 \cdot 10^{-2}$	5,06
100,00	$4{,}825 \cdot 10^{-2}$	$8{,}081 \cdot 10^{-2}$	4,50

проводљивости у области фосфорне киселине у овим системима, ма да може утицати у смислу све стрмијег опадања проводљивости, које се опажа у системима са масним киселинама, уколико се максимум вискозитета више помера на страну фосфорне киселине. Да бисмо унеколико елиминисали овај утицај вискозитета конструисали смо и криве $\varkappa \cdot \eta$ (сл. 3). Низ масних киселина изазива све веће опадање кориговане проводљивости овим редом: сирћетна, изовалеријанска, валеријанска, и даје потврду закључку изведеном на основу вискозитета, да је стабилност једињења између изовалеријанске и фосфорне киселине већа него између валеријанске и фосфорне.

Digitized by Google

Постојање утицаја вискозитета на електричну проводљивост ових смеша наводи на мисао, да је и у фосфорној киселини као и у сумпорној (27) ротација јона од утицаја на величину проводљивости, тим пре, што смо констатовали да само преношење протона вероватно није процес меродаван за брзину провођења у фосфорној киселини. Вероватно је међутим да ротација јона $H_2PO_4^-$ у фосфорној киселини игра мању улогу него ротација јона $H_2SO_4^-$ у сумпорној киселини

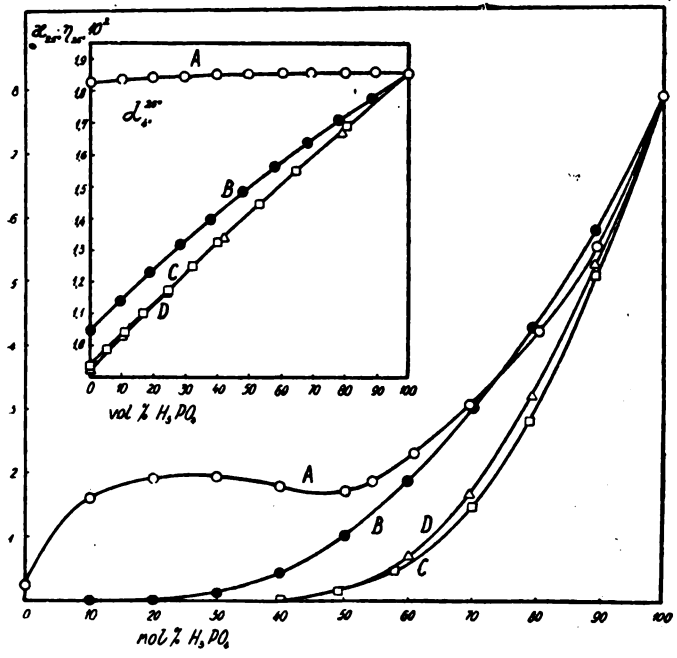


Сл. 2. A. Фосфорна киселина — сумпорна киселина
Phosphoric acid — sulfric acid
B. Фосфорна киселина — сирћетна киселина
Phosphoric acid — acetic acid
C. Фосфорна киселина — валеријанска киселина
Phosphoric acid — valeric acid
D. Фосфорна киселина — изовалеријанска киселина
Phosphoric acid — isovaleric acid

Како се види на сл. 2 и 3 у свим овде испитиваним системима и електрична проводљивост и коригована проводљивост фосфорне киселине као растварача опадају додавањем друге компоненте. Од досада испитаних супстанци у смешама са фосфорном киселином, једино вода изазива лагани пораст електричне проводљивости фосфорне киселине (13, 16) уз истовремени нагао пад вискозитета (13, 14), те би према томе коригована проводљивост раствора воде у фосфорној киселини

Digitized by Google

показивала опадање. Опадање проводљивости фосфорне киселине, које изазивају све ове у њој растворене супстанце, потиче услед рушења оне унутрашње структуре фосфорне киселине, која је нарочито погодна за провођење протонским скоковима. Интересантно је да и сумпорна киселина,



Сл. 8. и 5. A. Фосфорна киселина — сумпорна киселина
Phosphoric acid — sulfric acid
B. Фосфорна киселина — сирћетна киселина
Phosphoric acid — acetic acid
C. Фосфорна киселина — валеријанска киселина
Phosphoric acid — valeric acid
D. Фосфорна киселина — изовалеријанска киселина
Phosphoric acid — isovaleric acid

која је по структури молекула слична фосфорној и могла би се бар делимично уклопити у унутрашњу структуру фосфорне киселине, ипак изазива њено рушење и смањивање како вискозитета тако и проводљивости фосфорне киселине. Природа провођења у систему фосфорна – сумпорна киселина остаје иста, тј. провођење се врши протонским скоковима, а одлучујућа за брзину провођења је молекулска ротација на чију брзину утиче вискозитет смеша. Ово се најбоље може видети када се посматра крива проводљивости упоредо са

Digitized by Google

кривом вискозитета. Види се да је и онако једва приметан и развучен траг максимума вискозитета условио појаву јасног и изразитог минимума проводљивости, а такође и изразит максимум температурног коефицијента проводљивости при 52 мол % H_3PO_4. Минимум постоји код овог система и на кривој кориговане проводљивости, што значи да је смеша 1:1 ових киселина најмање погодна за провођење путем протонских скокова. У системима са масним киселинама, међутим, могућности за провођење протонским скоковима све су слабије са порастом концентрације масне киселине, а како у самим масним киселинама услед њихове ниске константе диелехрицитета ($\varepsilon_{acet.}=6{,}4$, $\varepsilon_{valer.}=2{,}68$, $\varepsilon_{isovaler.}=2{,}79$; *P. Drude*) слабо долази до јонског провођења, то криве проводљивости и $\varkappa\cdot\eta$ опадају континуално од фосфорне до масне киселине. Крива кориговане проводљивости система са сумпорном киселином показује напротив максимум у области сумпорне киселине, који је сличан максимуму који показују све ниже масне киселине растворене у сумпорној киселини. Овај максимум је нижи од максимума у систему сумпорна—сирћетна киселина (1) у складу са слабијим узајамним дејством фосфорне и сумпорне киселине због јаче киселог карактера фосфорне киселине. Сам максимум на кривој проводљивости налази се на 17 мол % фосфорне киселине у сумпорној, док је код свих досада испитиваних киселина (1, 3, 28) био померен у разблаженије растворе. Ово је настало као последица тога што у овоме систему вискозитет врло лагано расте од сумпорне према фосфорној киселини.

Индекси преламања ових система дати су у таблицама 9 – 13 и на сл. 4. Ако бисмо индексе ових система третирали

Таблица 9

Индекс преламања система фосфорна киселина — сумпорна киселина

Мол % фосфорне киселине	Запр. % фосфорне киселине	n_D^{25}	$\Delta n_D^{25}\cdot 10^5$ (vol %)	$\Delta n_D^{25}\cdot 10^5$ (mol %)	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt}\cdot 10^6$
0	0	1,41680	—	—	1,41365	210
10,19	10,02	1,42161	145	140	1,41846	210
15,17	14,93	1,42386	156	148	1,42028	205
20,05	19,75	1,42532	190	180	1,42242	193
30,23	29,84	1,42901	221	208	1,42611	193
40,19	39,68	1,43207	198	181	1,42937	180
44,51	44,05	1,43327	171	156	1,43047	186
50,25	49,78	1,43517	169	154	1,43237	186
54,45	53,98	1,43646	158	142	1,43376	180
60,91	60,46	1,43841	136	121	1,43571	180
69,72	69,33	1,44120	117	104	1,43860	173
80,47	80,17	1,44460	94	84	1,44190	180
89,71	89,54	1,44740	60	55	1,44490	173
94,60	94,50	1,44880	34	31	1,44620	167
100,00	100,00	1,45030	—	—	1,44770	173

Digitized by Google

Таблица 10

Индекс преламања система фосфорна киселина — сирћетна киселина

Мол % фосфорне киселине	Запр. % фосфорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (vol %)	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (mol %)	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,36984	—	—	1,36414	380
10,22	9,42	1,38418	675	611	1,37883	356
19,90	18,35	1,39650	1190	1065	1,39099	299
20,10	18,71	1,39660	1171	1059	1,39200	307
25,66	28,13	1,40713	1466	1318	1,40251	308
40,08	37,97	1,41603	1564	1394	1,41173	287
50,36	48,14	1,42366	1509	1330	1,41964	268
60,13	57,98	1,43014	1364	1178	1,42614	267
70,12	68,23	1,43562	1088	936	1,43220	228
79,41	77,92	1,44040	787	667	1,43750	193
89,21	88,32	1,44510	420	348	1,44285	183
100,00	100,00	1,45030	—	—	1,44770	173

Таблица 11

Индекс преламања система фосфорна киселина — валеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	Запр. % фосфорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (vol %)	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (mol %)	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,40776	—	—	1,40154	414
10,19	5,20	1,41168	171	—41	1,40598	380
19,96	10,76	1,41553	319	—72	1,41013	360
20,19	10,77	1,41567	333	—68	1,41027	360
29,57	16,87	1,41946	450	—88	1,41441	337
30,23	17,11	1,41982	478	—80	1,41488	330
40,13	24,47	1,42410	593	—73	1,41950	307
49,32	31,99	1,42818	681	—56	1,42383	290
58,32	40,35	1,43204	707	—53	1,42804	267
70,12	53,15	1,43709	672	—50	1,43354	237
79,10	64,66	1,44089	562	—52	1,43769	213
89,43	80,35	1,44540	346	—40	1,44250	193
100,00	100,00	1,45030	—	—	1,44770	173

на начин који смо досада примењивали (2), тј. у односу на апсцисну осовину у моларним процентима, показало би се да су отступања од адитивности у систему са водом позитивна и врло велика, у системима са сирћетном и сумпорном киселином такође позитивна, а у системима са валеријанском и изовалеријанском киселином негативна (види пети стубац у таблицама 9—13). Ово би према класификацији *Аносов*-а значило да у овим последњим системима долази до распадања асоцијата компонената и да оно преовлађује над стварањем једињења, уколико се једињење уопште ствара. Овакав би закључак био у супротности са закључком који изводимо

Digitized by Google

Таблица 12

Индекс преламања система
фосфорна киселина — изовалеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	Запр. % фосфорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (vol %)	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (mol %)	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,40145	—	—	1,39518	418
9,91	4,98	1,40590	202	—89	1,40000	390
11,17	5,66	1,40609	188	—82	1,40052	380
20,19	10,77	1,41049	378	—82	1,40509	360
29,80	16,84	1,41521	553	—80	1,41021	333
39,98	24,11	1,42016	693	—82	1,41551	310
49,67	32,01	1,42502	793	—69	1,42067	290
60,29	42,01	1,43027	880	—63	1,42617	273
69,77	52,41	1,43499	794	—54	1,43139	240
79,42	64,80	1,43977	667	—48	1,43652	216
89,18	79,72	1,44457	418	—44	1,43167	193
100,00	100,00	1,45030	—	—	1,44770	173

Таблица 13

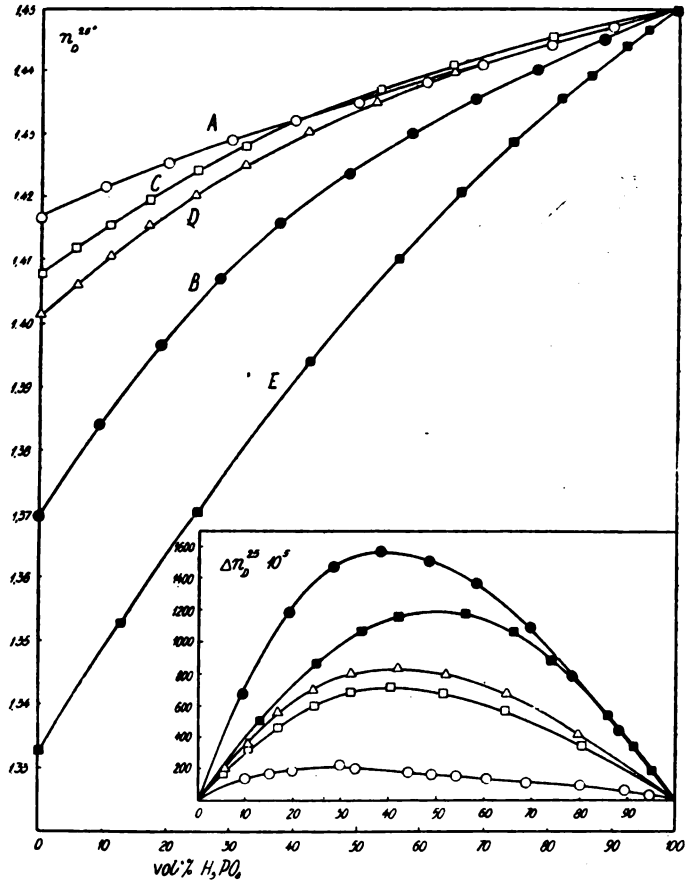
Индекс преламања система фосфорна киселина — вода

Мол % фосфорне киселине	Запр. % фосфорне киселине	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (mol %)	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$ (mol %)	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,33250	—	—	1,33065	128
4,83	12,88	1,35285	518	1466	1,35070	143
10,16	24,79	1,37031	861	2584	1,36776	170
15,01	33,97	1,38312	1060	3294	1,38042	180
20,14	42,56	1,39394	1154	3771	1,39124	180
30,52	56,14	1,41036	1173	4191	1,40751	190
39,92	65,94	1,42081	1063	4128	1,41796	190
49,86	74,34	1,42883	876	3759	1,42593	193
54,74	77,89	1,43237	812	3539	1,42937	200
60,40	81,63	1,43577	711	3212	1,43277	200
68,15	86,18	1,43937	535	2659	1,43667	180
79,10	91,68	1,44390	340	1822	1,44120	180
87,17	95,19	1,44650	187	1133	1,44395	170
100,00	100,00	1,45030	—	—	1,44770	178

на основу вискозитета и густина. Класификација *Аносов*-а полази од претпоставке да за идеалан систем индекси преламања дати у односу на моларни проценат компонената претстављају праву линију, тј. да су адитивни. Међутим, како нам је *Ранчић* (29) скренуо пажњу да су за идеалну смешу индекси преламања адитивни само у односу на запремински проценат компонената, то је претстављање индекса преламања у овом координантном систему у принципу исправније. И *Н. А. Пушин*, који је много користио претстављање индекса преламања у односу на моларни проценат компонената, у једном од својих последњих радова на индексу преламања (30)

Digitized by Google

прелази на претстављање састава у тежинским процентима, што значи да је осетио неисправност претстављања у моларним процентима.



Сл. 4. A. Фосфорна киселина — сумпорна киселина
Phosphoric acid — sulfric acid
B. Фосфорна киселина — сирћетна киселина
Phosphoric acid — acetic acid
C. Фосфорна киселина — валеријанска киселина
Phosphoric acid — valeric acid
D. Фосфорна киселина — изовалеријанска киселина
Phosphoric acid — isovaleric acid
E. Фосфорна киселина — вода
Phosphoric acid — water

Digitized by Google

Када се подаци о индексу преламања овде испитаних система претставе у односу на запремински проценат компонената (сл. 4), долази се до закључка да је отступање од адитивности код свих система позитивно. Претстављање индекса преламања у односу на запремински проценат компонената унело би извесне измене и у закључке изведене на основу индекса преламања у нашим ранијим радовима (2, 3, 31, 32).

Индекс преламања система фосфорна киселина—вода при оваквом претстављању не показује тако велико отступање од адитивности као у односу на мол % компонената, јер је у овом последњем случају велико отступање последица велике разлике у моларним запреминама компонената. Претстављање индекса преламања овога система у односу на запремински проценат компонената даје реалнију слику о јачини узајамног дејства воде и фосфорне киселине у поређењу са узајамним дејством фосфорне киселине са масним киселинама. При таквом претстављању вода се не издваја величином позитивног отступања од адитивности, као што се у суштини не издваја ни јачином узајамног дејства са фосфорном киселином. Максимално отступање индекса преламања од адитивности одговара концентрацији од 51,5 запремінских %, односно 26,7 моларних % фосфорне киселине. Ово би значило да је главна равнотежа у течној фази:

$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + 3H_3O +$$

тј. стварање неутралног оксонијум фосфата. У кристалној фази издвојено је, међутим, између фосфорне киселине и воде једињење састава $2H_3PO_4 \cdot 1H_2O$ (10, 11). Постојање оваквог једињења у кристалном стању може бити последица велике асоцијације фосфорне киселине. У прилог овом гледишту иде чињеница да фосфорна киселина гради са етром у кристалној фази једињења, која садрже 4 и 6 молова фосфорне киселине према једном молу етра (7), док би се на основу тока мешања ових смеша извео закључак о настајању једињења 1 : 1 (22).

Индекс преламања система са сумпорном киселином показује позитивно, мада не велико отступање од адитивности, што потврђује изнето мишљење о стварању једињења у овом систему. Максимално отступање од адитивности налази се на приближно 30 мол % фосфорне киселине.

Индекс преламања система са сирћетном киселином такође показује отступања од адитивности у позитивном смислу и то највећа међу овде испитаним системима. Максимум отступања од адитивности је код 40 мол % фосфорне киселине, дакле померен је нешто од састава једињења 1 : 1.

Отступања индекса преламања од адитивности у системима са валеријанском и изовалеријанском киселином такође

Digitized by Google

су позитивна када се индекс преламања да у односу на запреминski проценат и мања су од отступања у систему са сирћетном киселином због мање стабилности једињења. При томе је отступање у систему са изовалеријанском киселином веће, потврђујући закључак изведен на основу вискозитета и проводљивости о већој стабилности једињења у овом систему него у систему са валеријанском киселином. Максимум отступања у ова два система налази се на око 40 запреминских %, одн. 60 мол % фосфорне киселине, тј. такође је нешто померен од састава једињења 1 : 1.

Док у системима са сумпорном киселином (2, 3) масне киселине дају индекс преламања са изразитим максимумом (што настаје делимично и услед мање разлике у индексима преламања компонената), са фосфорном киселином оне не дају максимум индекса преламања, а отступања од адитивности, рачуната у односу на запреминске проценте, мања су у системима са фосфорном киселином него са сумпорном. И индекс преламања, као и вискозитет ових система, указује

Таблица 14

Густина система сумпорна киселина — фосфорна киселина

Мол % фосфорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	1,8278	1,8137
10,19	1,8363	1,8220
20,05	1,8431	1,8298
30,23	1,8485	1,8349
40,19	1,8517	1,8383
50,25	1,8540	1,8314
60,91	1,8565	1,8440
69,72	1,8585	1,8460
80,47	1,8605	1,8483
89,71	1,8610	1,8491
100,00	1,8609	1,8497

Таблица 15

Густина система фосфорна киселина — сирћетна киселина

Мол % фосфорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	1,0441	1,0272
10,22	1,1381	1,1230
20,10	1,2274	1,2129
29,96	1,3137	1,2999
40,08	1,3987	1,3857
50,36	1,4819	1,4692
60,13	1,5597	1,5475
70,12	1,6345	1,6229
79,41	1,7064	1,6951
89,21	1,7801	1,7686
100,00	1,8609	1,8497

Digitized by Google

дакле на мању стабилност једињења у системима са фосфорном киселином у односу на системе са сумпорном киселином.

Густина ових система приказана је у таблицама 14 – 17 и на слици 5 у односу на запремински % компонената. Отступања густина од адитивности у свим системима су позитивна. У систему сумпорна – фосфорна киселина отступање

Таблица 16

Густина система фосфорна киселина — валеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9370	0,9234
10,19	0,9884	0,9751
19,96	1,0435	1,0300
29,57	1,0998	1,0867
40,13	1,1766	1,1640
49,32	1,2500	1,2372
58,32	1,3287	1,3165
70,12	1,4480	1,4361
79,10	1,5514	1,5400
89,43	1,6918	1,6806
100,00	1,8609	1,8497

Таблица 17

Густина система фосфорна киселина — изовалеријанска киселина

Мол % фосфорне киселине	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0,9248	0,9112
11,17	0,9818	0,9689
20,19	1,0341	1,0207
29,80	1,0950	1,0818
39,98	1,1674	1,1543
49,67	1,2447	1,2317
60,29	1,3407	1,3283
69,77	1,4384	1,4263
79,42	1,5520	1,5405
89,18	1,6695	1,6581
100,00	1,8609	1,8497

је врло мало. У систему сирћетна — фосфорна киселина је веће, али знатно мање него у одговарајућем систему са сумпорном киселином (1), док су отступања у системима са валеријанском и изовалеријанском киселином скоро упола мања од отступања у систему са сирћетном киселином, а такође мања и од одговарајућих отступања у системима са сумпорном киселином (3). Разлика у отступањима од адитивности између ова два последња система је безначајна.

Digitized by Google

Извод

Мерени су вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система фосфорне киселине са сумпорном, сирћетном, валеријанском и изовалеријанском киселином на 25 и 40°, као и индекс преламања система фосфорна киселина — вода на истим температурама. Криве вискозитета указују на стварање једињења у свим овим системима. Фосфорна киселина гради са сумпорном киселином једињење 1:1, које је дисоцирано на компоненте и у коме фосфорна киселина игра улогу базе. Са масним киселинама фосфорна киселина такође гради једињења 1:1 дисоцирана на компоненте, у којима она игра улогу киселине према масним киселинама. Највећу стабилност показује једињење између фосфорне киселине и сирћетне киселине, а затим долази једињење са изовалеријанском и најзад са валеријанском киселином. Исти односи стабилности једињења посматрани су у одговарајућим системима са сумпорном киселином (1, 2, 3), али су једињења са фосфорном киселином уопште мање стабилна. Електрична проводљивост система фосфорна — сумпорна киселина показује да сумпорна киселина у фосфорној изазива опадање проводљивости, док фосфорна киселина у сумпорној изазива пораст проводљивости са појавом максимума. Такође и све масне киселине растворене у фосфорној киселини изазивају опадање проводљивости. И на кривама кориговане проводљивости ($\varkappa \cdot \eta$) постоји сталан пад од фосфорне киселине до масних киселина, док се на овој кривој за систем са сумпорном киселином у области сумпорне киселине јавља један максимум. У вези са овим резултатима дискутована је унутрашња структура фосфорне киселине и механизам провођења електрицитета у овим смешама. Поводом индекса преламања ових система разматрано је питање претстављања индекса преламања бинарних система у односу на моларни, односно запремински проценат компонената и дата је предност овом последњем начину претстављања (29). При оваквом претстављању индекс преламања ових система показује позитивна отступања од адитивности у свим случајевима и потврђује закључак о стварању једињења у овим системима. Отступање индекса од адитивности је највеће у систему са сирћетном киселином, а затим долазе вода, изовалеријанска, валеријанска и сумпорна киселина, у складу са изведеним закључком о релативној стабилности једињења на основу вискозитета. Индекс преламања система фосфорна киселина — вода указује на постојање равнотеже једињења 1:3 у течној фази. Густине ових система показују позитивна отступања од адитивности, и то највећа у систему са сирћетном киселином, знатно мања у системима са валеријанским киселинама, а такође врло мала у систему са сумпорном киселином.

Хемиски институт, Београд
Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију,
Београд

Примљено 3 јуна 1954

Digitized by Google

SUMMARY

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Liquid Systems of Orthophosphoric Acid with Sulfuric, Acetic, Valeric and Isovaleric Acids Respectively

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Viscosities, electric conductivities, refractive indexes and densities of the systems of orthophosphoric acid with sulfuric, acetic, valeric and isovaleric acids respectively, and also the refractive index of the system with water have been measured at 25 and 40°C. Viscosity curves of these systems indicate compound formation in all of them. Phosphoric acid forms a compound 1:1 with sulfuric acid, showing its basic properties toward the stronger acid. Phosphoric acid forms also compounds 1:1 with fatty acids as bases, which are dissociated into components. The most stable of these compounds is the compound with acetic acid, followed by the compounds with isovaleric and valeric acids. The same stability relations have been observed in the corresponding systems with sulfuric acid (1, 2, 3), but the compounds with phosphoric acid are in general less stable. The electric conductivity of the system phosphoric acid — sulfuric acid shows a maximum at 17 mol % and a minimum at 52 mol % of phosphoric acid. The fatty acids give electric conductivity curves decreasing steadily from the high value $4{,}8 \times 10^{-2}$ for phosphoric acid to the values less than 1×10^{-7} for the fatty acids. The electric conductivity and $\varkappa.\eta$ curves of these systems have been discussed with consideration of the inner structure of phosphoric acid and the chain mechanism of conductance in it. The refractive indexes of these systems have been represented vs. composition in volume percents of the components, according to the suggestion of *Rančić* (29). The deviations of the refractive indexes from additivity are positive in all these systems. In the systems with aliphatic acids the deviations decrease in the order: acetic, isovaleric and valeric acids. The refractive indexes of the system phosphoric acid — sulfuric acid show little deviations from additivity. The refractive indexes of the system orthophosphoric acid — water indicate the existence of the equilibrium 1:3 in the liquid state. The densities of all these systems show positive deviations from additivity.

Chemical Institute, Beograd

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Beograd

Received June 3, 1954

Digitized by Google

Литература

1) *П. С. Тутунџић, М. Лилер,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **18,** 521 (1958)
2) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **18,** 541 (1953)
3) *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19,** 277 (1954)
4) *A. Klages, P. Allendorff,* Ber., **31,** 1298 (1898); Ber., **35,** 2313 (1902)
5) *P. N. Raikow,* Chemiker Ztg., **24,** 367 (1900)
6) *P. N. Raikow, P. Schtarbanow,* Chemiker Ztg., **25,** 1134 (1901)
7) *M. Rabinowitsch, S. Jakubsohn,* Z. anorg. allg. Chem., **129,** 55 (1923)
8) *J. H. Walton, R. J. Kepfer,* J. Phys. Chem., **34,** 543 (1930)
9) *G. Brooks King, J. H. Walton,* J. Phys. Chem., **35,** 1745 (1931)
10) *A. Smith, A. W. C. Menzies,* J. Am. Chem. Soc., **31,** 1183 (1909)
11) *W. H. Ross, R. M. Jones,* J. Am. Chem. Soc., **47,** 2165 (1925)
12) *A. Smith, A. W. C. Menzies,* J. Am. Chem. Soc., **31,** 1191 (1909)
13) *С. И. Скляренко, И. В. Смирнов,* Жур. Физ. Хим., **25,** 24 (1951)
14) *A. Simon, M. Weist,* Z. anorg. allg. Chem., **268,** 301 (1950)
15) *H. E. W. Phillips,* J. Chem. Soc., **95,** 59 (1909)
16) *C. M. Mason, J. B. Culvern,* J. Am. Chem. Soc., **71,** 2387 (1949)
17) *W. H. Ross, R. M. Jones,* Ind. Eng. Chem., **27,** 1170 (1925)
18) *E. Heilbronner, S. Weber,* Helv. Chim. Acta, **32,** 1513 (1949)
19) *A. Simon, G. Schulze,* Z. anorg. allg. Chem., **242,** 318 (1939)
20) *H. C. Jones, F. H. Getman,* Z. physik. Chem., **46,** 278 (1904)
21) *В. Плотников,* Жур. Рус. Физ.-Хим. Общества, **36,** 1282 (1904)
22) *A. Tian,* Bull. Soc. chim. France, **1946,** 407
23) *E. J. Arlman,* Rec. trav. chim., **56,** 1919 (1937)
24) *P. Walden* „Das Leitvermögen der Lösungen", II Teil, Leipzig, 1924, str. 264
25) *G. A. Abbott, W. C. Bray,* J. Am. Chem., Soc., **31,** 729 (1909)
26) *J. H. Walton, H. M. Stark,* J. Phys. Chem., **34,** 359 (1930)
27) *R. J. Gillespie, S. Wasif,* J. Chem. Soc., **1953,** 209
28) *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), 19, 549 (1954)
29) *Д. Ранчић,* приватно саопштење
30) *Н. А. Пушин,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19,** 267 (1954)
31) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19,** 99 (1954)
32) *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић,* Гласник хем. друштва (Bull. Soc. chim., Beograd), **19,** 207 (1954)

Digitized by Google

Digitized by Google

Проучавање гашења флуоресценције урана у растопу *U – NaF*

од

Наталије Белегишанин

Флуоресценцију извесних уранових једињења, која се опажа када се та једињења изложе дејству ултраљубичасте светлости, првипут спомиње *Stokes* (1), а потом *Becquerel* (2). Појава флоуресценције урана била је у прво време потиснута открићем радиоактивних особина урана, све док *Nichols* и *Slattery* (3), а потом *Papish* и *Hoag* (4) нису објавили, после детаљног испитивања, да флуоресценција уранових једињења бива знатно интензивнија после стапања урана са натријум флуоридом или бораксом, што је омогућило доказивање и минималних количина урана.

Hernegger и *Karlik* (5) применили су ову методу за квантитативно одређивање урана, а доцнији истраживачи *Price*, *Ferretti* и *Schwartz* (6, 7) усавршили су флуориметриску методу и постигли велику прецизност и тачност.

Флуоресцентан спектар U – NaF

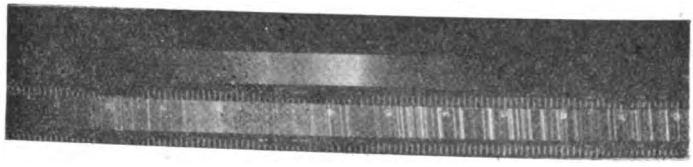
Природа флуоресцентног спектра урана, испитивана од стране горе поменутих истраживача, показује да уран стопљен са натријум флуоридом даје карактеристичан флуоресцентан спектар са 5 – 7 трака у области од 630 – 470 *mμ*, од којих је трака у области од 555 *mμ* најинтензивнија. *Scheminzky* је добио седам трака употребљавајући специјалан, импровизован Contax-спектрограф, а као фотографски материјал Agfa Isopan-Ultra филм који је био сензибилизован до 680 *mμ*. *Price* и сар. 7) користили су се спектрографом са решетком *Baird*-ове конструкције, дисперзије од 5 *Å* на *mm* и *Eastman* спектрографским плочама са *I – F* емулзијом.

У циљу проверавања ових вредности снимили смо флуоресцентан спектар *U – NaF* перле *Hilger*-овим спектрографом *E*-478 у области од 7000 – 4200 *Å* са стакленом оптиком, употребљавајући лучни спектар *Fe* као основу. Као фотографски материјал употребљаван је Kodak Super XX филм и

Digitized by Google

панхроматске Ilford плоче (Ilford rapid process panhromatic plates). Време експонирања износило је око 40 мин. (слика 1).

Наша мерења максимума интензитета флуоресцентних трака приказана су у таблици 1.



Слика 1

Флуоресцентни спектар $U-NaF$. — Fluorescent $U-NaF$ spectre

Из таблице се види да се максимуми трака које смо одредили највише подударају са таласним дужинама које су нашли *Price* и сар., при чему је трака од 626 $m\mu$ једва видљива са употребљеним фотографским материјалом.

Таблица 1

Nichols — Slattery λ у mμ	Hernegger — Karlik λ у mμ	Scheminzky λ у mμ	Price, Ferretti, Schwartz λ у mA°	Н. Белегишанин λ у mμ
		663		
634	626	635	6284	626
606		610		
	602		6016	602
577		577	5771	577
557	557	557		557
	555		5546	555
	553			
		537	5356	536
	515	515		

Утицај различитих елемената као гасила на општи карактер флуоресцентног $U-NaF$ спектра

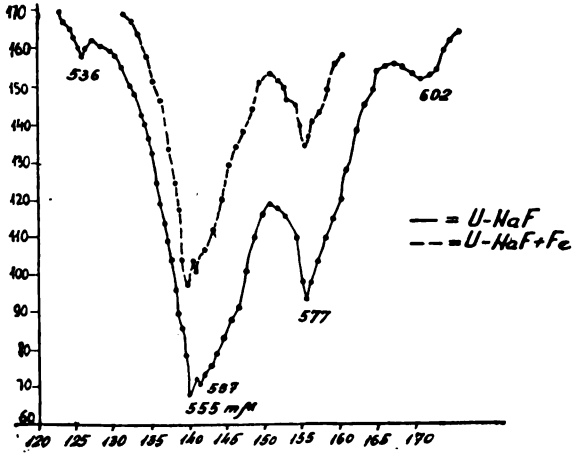
Код флуориметриске методе која проучава зависност интензитета флуоресценције од концентрације урана познато је да многи елементи које уран садржи као нечистоће смањују интензитет његове флуоресценције. Елементи који највише слабе интензитет флуоресценције су: *Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Ni.*

Digitized by Google

Досадашња испитивања су углавном показала да гашење не зависи од односа гасила према урану него гасила према топитељу и да у већини случајева гашење остаје константно ако је концентрација гасила и топитеља константна, мада концентрација урана варира за више потенца.

За нас је било интересантно да испитамо како делују поједини елементи као гасила на саму структуру *U – NaF* спектра. Због тога смо раствору урана додавали еквимолекулске растворе 25 различитих елемената идући по групама периодног система. Концентрација чистог урана износила је $2{,}38.10^{-5}$ *g U* у 0,1 *ccm*, а нитратни раствори појединих елемената који су додавани били су 0,2 *M*. Количина *NaF* у свакој употребљеној проби износила је око 200 *mg*. После стапања са *NaF* у платинским судићима пробе су озрачиване са *UV*-светлошћу, добивеном помоћу *Hg*-лампе која је имала *Wood*-ов филтар. Флуоресцентна светлост снимана је помоћу спектрографа, водећи рачуна да ексцитаторска светлост *Hg*-лампе буде што је могуће више отклоњена.

Фотометрирањем добивених снимака, помоћу нерегиструјућег микрофотометра *Hilger H – 451*, показало се да ни један од ових елемената не утиче на промену опште структуре *U – NaF* спектра. Алкални и земноалкални метали утичу незнатно на промену интензитета флуоресцентног *U – NaF* спектра, док елементи, нарочито они (*Cr, Mn, Fe, Co* и *Ni*) који припадају прелазној серији смањују интензитет флуоресценције, али не мењају таласне дужине флуоресцентних трака (дијагр. 1).



Дијаграм 1

Скала снимљена на спектрографу у *mm*

Digitized by Google

Из дијаграма се види да је флуоресцентан спектар урана коме је додато гвожђе само померен вертикално на горе без битне промене положаја максимума флуоресцентих трака.

Специфично гашење флуоресценције урана у раствору U – NaF

а) Природа елемента.

Фотометрирањем флуоресцентне траке од 555 $m\mu$ код снимка где имамо чист уран и снимка где су додавани елементи могао се израчунати проценат гашења код оних елемената који се јављају као најјача гасила. Сама способност гашења, изражена у процентима. дата је овим изразом по *Price*-у (б) $\Theta = 100(1 - Ф)$. Ф је дефинисан као однос нађене флуоресценције са флуоресценцијом произведеном са једнаком количином урана у отсуству гасила. После извршених мерења елементи су поређани у таблици по њиховој способности гашења (табл. 2).

Таблица 2

елеменат	% гашења флуоресценције
Mn	82
Bi	81
Cr	80,5
Pb	80
Cd	79
Fe	78
Co	65
Cu	42,5
Ni	30

Као најјача гасила, као што се из таблице види, јављају се *Mn*, *Bi*, *Cr*, *Fe* и на крају *Co* и *Ni*. Интересантан је случај *Bi* који се при овим спектрографским испитивањима флуоресцентног *U – NaF* спектра показује као елеменат са великим процентом гашења, мада се код флуориметриског испитивања флуоресценције урана не наводи да *Bi* смањује интензитет флуоресценције урана.

b) Утицај различитих концентрација.

Испитан је затим утицај различитих концентрација појединих ових елемената на флуоресцентан спектар *U-NaF*. Испитивање је вршено на тај начин што су елементи додавани у количинама од $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ *g* на сталну количину урана и сталну количину *NaF*.

Digitized by Google

Показало се да ови елементи делују као гасила у концентрацијама од $5 \cdot 10^{-6}$ *g* док у концентрацијама од $5 \cdot 10^{-4}$ *g* – $1 \cdot 10^{-3}$ *g* сви ови елементи потпуно пригушују *U-NaF* спектар.

Испитивања утицаја концентрације гасила на интензитет флуоресценције *U-NaF* растопа показала су да углавном постоји линеаран однос између *log* концентрације гасила и *log* гашења. Под гашењем у овом случају подразумевамо *log* количника из флуоресценције посматраног растопа са гасилом и флуоресценције чистог растопа урана. За сада се ова линеарна зависност могла потврдити на овим елементима: *Fe, Bi, Cu.* У току су испитивања и на осталим напред поменутим елемеитима.

Нарочиту захвалност дугујем г. г. професору *Павлу Савићу* и предавачу *Слободану Ристићу* на саветима у току рада.

Извод

Испитиван је утицај присуства разних елемената на интензитет гашења флуоресценције урана у растопу са *NaF*. Уочене су знатне разлике између појединих елемената:

Алкални и земноалкални елементи незнатно утичу на слабљење интензитета флуоресцентног *U-NaF* спектра.

Као типична гасила појављују се у првом реду елементи из прелазних серија (*Cr, Mn, Fe, Co, Ni*), а осим тога и неки други чије је гашење нарочито изразито (*Bi*). Фотометриским мерењем гашења показало се да ни један од ових елемената не утиче на промену таласних дужина флуоресцентног *U-NaF* спектра (дијагр. I).

Утицај концентрације гасила на флуоресценцију показује извесну правилност која је за сада испитана само на извесном броју елемената (*Fe, Bi, Cu*).

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич"
Физичко хемиска лабораторија
Београд — Винча

Примљено 6 априла 1954

SUMMARY

Quenching Action of some Metals on the Fluorescence of Uranium in Sodium Fluoride Melts

by

Natalija Belegišanin

Investigations of the quenching action of different elements on the fluorescence of *U* in *NaF* meltes were carried out. Considerable differences between individual elements ware observed.

Digitized by Google

Alkali metals and alkaline earths have a slight quenching action on the fluorescence of *U* in *NaF* melts.

The typical quenchers are the transition elements (*Cr, Mn, Fe, Co, Ni*) and besides some others whose quenching is considerable (*Bi*). The quantitative photometric measurements of the quenching shows that neither of these elements change the wavelengths of the fluorescent *U-FaN* spectre (Fig. I).

The effect of the concentration of quenchers on the fluorescence shows a regularity which has been investigated in some details only on a few elementes (*Fe, Bi, Cu*).

Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič"
Laboratory of Physical Chemistry
Beograd — Vinča

Received April 6, 1954

Литература

1) *Stokes G.*, Phil. Trans. **142**, 517 (1852)
2) *Becquerel E.*, Ann. Chem. Phys., **55**, 86 (1859)
3) *Nichols L., Slattery, M.*, J. Opt. Soc. Am., **12**, 449 (1926)
4) *Papish J., Hoag L. E.*, Proc. Nat. Acad. Sc., **13**, 726 (1927)
5) *Hernegger F., Karlik B.* Sitzber. Acad. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl. II a 144, 217 (1934)
6) *Price G., Ferretti R., Schwartz S.*, AECD, 2282
7) *Price G., Ferretti R., Schwartz S.*, Anal. Chem., **25**, 822 (1953)
8) *Scheminzky F.*, Spectrochim. Acta, 3, 191 (1948)

Digitized by Google

Прилог познавању пиридиндикарбонских киселина

од

Велимира Д. Цанића

Увод

Проучавајући амфотерност пиридинмонокарбонских киселина (1) изгледало нам је да би познавање ове амфотерности могло ближе да објасни различиту јачину пиридиндикарбонских киселина ако би ове посматрали као деривате монокарбонских киселина.

Видели смо да азот пиридиновог прстена различито утиче на карбоксилну групу у разним положајима у пиридинмонокарбонским киселинама и условљава већи или мањи базни карактер ових једињења. Киселе константе дисоцијације су за ове киселине мање од константе за бензоеву киселину ($Ka = 6{,}3.10^{-5}$), док базне константе које смо ми одредили потенциометриски имају мање вредности од одговарајућих константи за *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеву киселину.

	Ka (25°)	Kb (25)°
Никотинска киселина	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$
Изоникотинска киселина	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-12}$
Пиколинска киселина	$4{,}40 \cdot 10^{-6}$	$0{,}6 \cdot 10^{-12}$

Напомињемо да су недавно *Evans*, *Harington* и *Kynaston* (2) испитивали ове киселине ултраљубичастом спектрофотометријом и нашли на 25° следеће вредности које су приближне нашим:

Никотинска киселина	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}04 \cdot 10^{-12}$
Изоникотинска киселина	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$	$5{,}9 \cdot 10^{-12}$
Пиколинска киселина	$4{,}03 \cdot 10^{-6}$	$1{,}02 \cdot 10^{-12}$

Разматрањем ових константи претпоставили смо да као што базни пиридинов азот има утицаја на карбоксилне групе пиридинмонокарбонских киселина, он свакако утиче и на карбоксилне групе пиридиндикарбонских киселина, те у зависности од положаја ових има већи или мањи утицај на њихову јачину која је прилично различита.

Digitized by Google

Константе дисоцијације пиридиндикарбонских киселина су одређене кондуктометриски и износе:

	по *Ostwald*-у (3)	по *Tropsch*-у (4)
α – α' – Пиридинкарбонска киселина	–	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$
Лутидинска киселина (α,γ)	$6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Изоцинхомеронска киселина (α, β')	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
Хинолинска киселина (α, β)	$3 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$
Цинхомеронска киселина (β, γ)	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$
Диникотинска киселина (β, β')	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$

Пада у очи неочекивано висока вредност константи ових дикарбонских киселина у поређењу са фталним киселинама. Најјача дикарбонска киселина бензола *о*-фтална киселина има константу мању од најслабије пиридиндикарбонске киселине. Изгледа као да овде присуство азота пиридина условљава већу киселост пиридиндикарбонских киселина у поређењу са дикарбонским киселинама бензола. Код ових киселина је врло необичан и ред кад се поређају по јачини (3). Најјаче дикарбонске киселине су противно монокарбонским киселинама оне које карбоксилну групу садрже у α-положају, дакле поред азота. Поређане по јачини иду овим редом: лутидинска, изоцинхомеронска, хинолинска. И ако обе последње садрже карбоксилну групу на истом удаљењу од азота, оне су врло различите. Ово *Ostwald* тумачи тиме што хинолинска киселина има суседне карбоксилне групе, док изоцинхомеронска киселина садржи карбоксилне групе у пара положају. Цинхомеронска киселина је јача него β-β'-пиридиндикарбонска киселина и за ово није дат одређен одговор. *Ostwald* сматра да је разлог или у томе што прва киселина садржи карбоксилне групе у суседном положају или је узрок присуство γ-карбоксилне групе. На крају закључује да су дикарбонске киселине пиридина са карбоксилним групама у α-положају најјаче, β-положају најслабије, а γ-положају у средини.

Према *Tropsch*-у (4) лутидинска киселина је јача од дипиколинске киселине, што би могло унеколико да демантује напред поменуто гледиште, јер би се могло очекивати да дипиколинска киселина буде јача од лутидинске киселине. Разлика између ових киселина је мања, него код ма које друге две киселине ако их поређамо по јачини.

Ми смо потенциометриском методом одредили обе константе дисоцијације пиридиндикарбонских киселина, сматрајући да ће нам познавање и друге константе допринети ближем познавању ових једињења и унеколико припомоћи код расветљавања јачине ових киселина. Најзад интересантно је упоредити друге константе са одговарајућим константама бензолових дикарбонских киселина.

	K_1 (4)	K_2 (5)
о–Фтална киселина	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
m–Фгална киселина	$2{,}87 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
p–Фтална киселина	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	–

Digitized by Google

Експериментални део

Вршена је титрација базних раствора киселина хлороводоничном киселином и праћена промена *pH*.

Употребљен је *pH*-метар „Radiometer 22". Употребљена је хинолинска киселина марке Light, пошто је претходно прекристалисана из воде, тачке топљења 195°. Цинхомеронска киселина марке Light прекристалисана је из воде, тачка топљења 259°. Изоцинхомеронска киселина је добијена оксидацијом алдехидколидина (5), прекристалисана из воде и сушена, тачка топљења 233°. Лутидинска киселина је добијена оксидацијом трговачког техничког продукта α-γ-лутидина (7), прекристалисана из воде, сушена, тачка топљења 245°. Дипиколинска киселина је добијена оксидацијом α—α'—лутидина (7), прекристалисана из воде, сушена, тачка топљења 226°. α—α'—Лутидин потребан за ову реакцију добијен је по поступку *Behrle, Singer* и *Mc Elvain*-у (8).

Раствори су справљени тако што је 0,0835 *g* ($M = 167,12$) супстанце растворено у 10 *ml* дестилисане воде и додато 10 *ml* *n*/10 *NaOH*. Раствори су титрисани са *n*/10 раствором хлороводоничне киселине. Титрација је вршена на температури 25±1°. Резултати су дати у табл. 1, а на дијаграму дата је титрациона крива за хинолинску киселину према подацима из табл. 1.

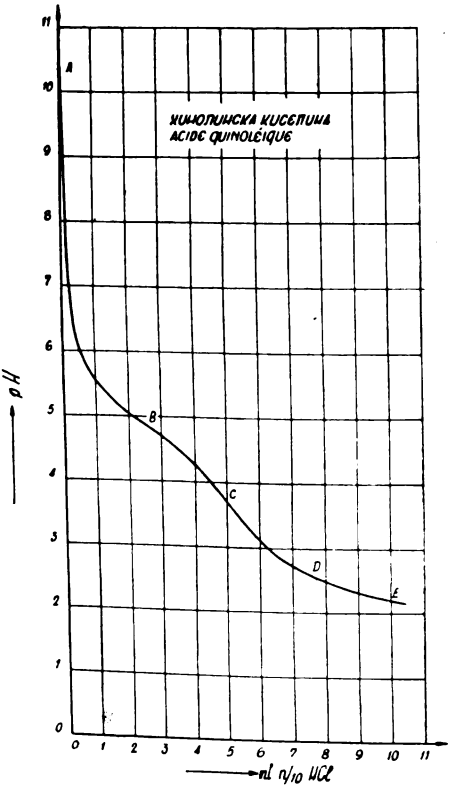
Таблица 1

ml *n*/10 *HCl*	*pH* хинолин. киселине	*pH* цинхомеронске киселине	*pH* изоцинхомеронске киселине	*pH* лутидинске киселине	*pH* дипиколинске киселине	подручје
0	10,40	10,50	10,50	10,40	10,60	
1	5,50	5,55	5 66	5,60	5,45	*A*
2	5,04	5,08	5,10	5,10	4,99	
2,5	4,88	4,90	4,89	4,92	4,80	
3	4,70	4,72	4,71	4,74	4,63	*B*
4	4,31	4,36	4,35	4,37	4,25	
4,5	4,07	4,13	—	4,10	—	
5	3,73	3,84	3,80	3,72	3,62	
5,5	3,38	3,51	—	3,80	3 22	*C*
6	3,10	3,24	3,10	2,99	2,94	
7	2,73	2,89	2,71	2,61	2,60	
7,5	2,63	2,76	2,57	2,49	2,49	
8	2,50	2,63	2 48	2,40	2 39	*D*
9	2,32	2,44	2,29	2,21	2,21	
10	2,19	2,29	2,16	2,10	2,10	*E*

Тачка *A* одговара стварању динатријумове соли киселина. Подручје *A*—*C* одговара ослобађању примарне соли киселине и у тачки *B* имамо еквимолекулску смешу примарне

Digitized by Google

и секундарне соли. Тачка *C* одговара киселој примарној натријумовој соли дикарбонских киселина. У подручју *C — E* ослобађа се и друга карбоксилна група и у тачки *E* киселост потиче од чисте киселине. У тачки *D* имамо еквимолекулску смешу киселине и њене примарне соли.



Дијаграм 1

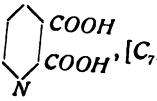
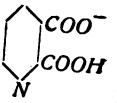
У подручју *C — E* имамо следећу дисоцијацију код хинолинске киселине

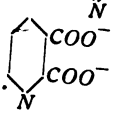
$$K_1 = \frac{[H^+]\,[C_7H_4O_4N^-]}{[C_7H_5O_4N]},$$

а у подручју *A — C*

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[C_7H_3O_4N^{--}]}{[C_7H_4O_4N^-]}$$

Digitized by Google

где је $[C_7H_5O_4N]$ молекул  , $[C_7H_4O_4N^-]$ јон 

а $[C_7H_3O_4N^{--}]$ јон 

На дијаграму 2 дате су титрационе криве за хинолинску и оксалну киселину. 20 *ml m*/40 раствора киселина титрисано је са *n*/10 раствором натријумхидроксида. Из дијаграма се може већ оценити у количој мери је оксална киселина јача од хинолинске киселине. Константе за оксалну киселину су $K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$.

Дијаграм 2

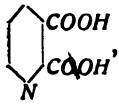
Израчунавање константи и резултати

Константу дисоцијације K_1 израчунали смо из вредности *pH* у тачки *D* примењујући формулу

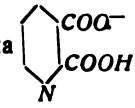
Digitized by Google

$$[H^+] = K_1 \frac{C - [H^+]}{C_1 + [H^+]},$$

где је C концентрација молекула напр. код хинолинске киселине



, C_1 концентрација јона



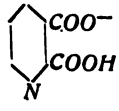
. Овде смо занемарили утицај фактора активности.

Константу K_2 израчунали смо из вредности pH у тачки B примењујући формулу

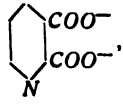
$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{C}{C_1} \cdot \frac{f_{HA^-}}{f_{A^{2-}}}, \text{ односно}$$

$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{f_{HA^-}}{f_{A^{2-}}}$$

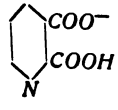
где је C концентрација јона



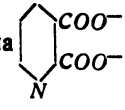
, а C_1 концентрација јона



, f_{HA^-} фактор активности јона



и $f_{A^{2-}}$ јона



За дипиколинску киселину напр. у тачки D имамо следеће податке:

$$[H^+] = 3{,}24 \cdot 10^{-3} \qquad C = C_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-3}$$

Добијена вредност K_1 износи $6{,}8 \cdot 10^{-8}$.

За дипиколинску киселину у тачки B имамо следеће податке:

$$(Na^+) = 4{,}44 \cdot 10^{-2} \qquad [H^+] = 1{,}59 \cdot 10^{-5}$$

$$(Cl^-) = 1{,}11 \cdot 10^{-2} \qquad \mu = 0{,}05$$

$$C = C_1 = 1{,}11 \cdot 10^{-2} \qquad f_{HA^-} = 0{,}85 \quad (9)$$

$$f_{A^{2-}} = 0{,}53$$

Вредност K_2 износи $1{,}08 \cdot 10^{-5}$.

Digitized by Google

Константе дисоцијације осталих дикарбонских киселина срачунате су на исти начин и износе:

	K_1	K_2
Дипиколинска киселина (acide dipicolique)	$6{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$
Лутидинска киселина (acide lutidique)	$6{,}8 \cdot 10^{-2}$	$8{,}16 \cdot 10^{-6}$
Изоцинхомеронска киселина (acide isocinchoméronique)	$4{,}95 \cdot 10^{-2}$	$8{,}77\ 10^{-6}$
Хинолинска киселина (acide quinoléique)	$8{,}93 \cdot 10^{-2}$	$8{,}98 \cdot 10^{-6}$
Цинхомеровска киселина (acide cinchoméronique)	$2{,}54 \cdot 10^{-2}$	$8{,}57 \cdot 10^{-6}$

Дискусија

Из вредности константи K_1 може се констатовати да су заиста киселине са карбоксилном групом у α-положају јаче, а оне у β-положају слабије. Киселине са карбоксилном групом у γ-положају су у средини. Изузетак чини дипиколинска киселина. Ова киселина се веома мало или никако не разликује по јачини од лутидинске киселине, па би се тешко могло са сигурношћу овом методом одредити која је заиста јача или слабија. Међутим, треба приметити да је друга константа дипиколинске киселине већа од одговарајуће константе код лутидинске киселине. Ово тумачимо тако што је пиридинов азот дипиколинске киселине јаче деловао на једну карбоксилну групу, него што је утицао на другу, док је код лутидинске киселине овај деловао јаче на карбоксилну групу у α-положају, него на другу којој као што ће се касније видети приписујемо γ-положај. Треба приметити да постоји веома мала или готово никаква разлика у јачини између дипиколинске и лутидинске киселине, која је код ма које друге две већа.

Вредности константи K_2 за испитиване дикарбонске киселине су приближно једнаке што нисмо очекивали.

Ако се изврше упоређења може се констатовати да је *o*-фтална киселина 20 пута јача од бензоеве киселине, док је хинолинска киселина 250 пута јача од никотинске киселине.

Код разматрања константи пада у очи чињеница да увођење карбоксилне групе нпр. у никотинској киселини незнатно сузбија киселост друге карбоксилне групе (за једну трећину), док је киселост прве карбоксилне групе несразмерно увећана (250 пута) у поређењу са никотинском киселином. Увођењем пак карбоксилне групе у α-положај бензоеве киселине ако тако схватимо настајање *o*-фталне киселине, киселост друге карбоксилне групе је умањена за 16 пута у поређењу са бензоевом киселином, док је киселост прве карбоксилне групе увећана за 20 пута у поређењу такође са бензоевом киселином. У односу на пиколинску киселину увођењем карбоксилне

Digitized by Google

групе и пиридинмонокарбонске киселине, киселост друге карбоксилне групе није смањена него је чак увећана. Дакле, код пиридиндикарбонских киселина утицај увођења друге карбоксилне групе се далеко јаче манифестује на повећање вредности прве константе, него на смањење друге константе, што није случај са *о*-фталном киселином. Можда би овај закључак могао да допринесе тумачењу узрока о необичној јачини пиридиндикарбонских киселина у односу на *о*-фталну киселину.

У којој мери пиридинов азот утиче на јачину ових киселина (прву киселину) може нам показати следеће разматрање. β-β'-Пиридиндикарбонску киселину можемо сматрати као дериват никотинске киселине, који је постао увођењем карбоксилне групе у β-положај те је она најслабија киселина. Базни пиридинов азот никотинске киселине утицао је у знатној мери на смањење киселости. Дипиколинска киселина као најјача киселина може се сматрати као дериват најмање базне пиколинске киселине који је постао увођењем карбоксилне групе у α-положај. Мала базност азота пиколинске киселине слабо утиче на киселост дипиколинске киселине, те је она далеко јача од претходног изомера. Хинолинску киселину можемо сматрати као дериват најслабије базне пиколинске киселине који је постао увођењем карбоксилне групе у β-положај, цинхомеронску киселину као дериват базније изоникотинске киселине који је настао увођењем карбоксилне групе у исти положај, а β-β'-пиридиндикарбонску киселину као дериват најбазније никотинске киселине. Дипиколинску киселину можемо сматрати као дериват пиколинске киселине постао увођењем карбоксилне групе у α-положај. Лутидинску киселину као дериват нешто базније изоникотинске киселине који је постао увођењем карбоксилне групе у α-положај, док изоцинхомеронску, односно хинолинску можемо сматрати као дериват најбазније никотинске киселине, који је постао увођењем карбоксилне групе у α-положај. Мање базни пиридинов азот изоникотинске киселине утиче слабије на киселост лутидинске киселине него јаче базни азот никотинске киселине на киселост изоцинхомеронске киселине односно хинолинске киселине.

Чини нам се да се већа хемиска активност α- и γ-карбоксилне групе хинолинске односно цинхомеронске киселине може приписати њиховој слабијој дисоцијацији у односу на β-карбоксилну групу, која би требала да буде јаче дисосована. Познато је напр. да се при декарбоксилацији хинолинске киселине добија никотинска киселина, а при декарбоксилацији изоцинхомеронске киселине добија се такође никотинска киселина. Цинхомеронска киселина загрејана изнад тачке топљења разлаже се уз стварање никотинске и изоникотинске киселине. Лутидинска киселина загрејана изнад 200° разлаже се на изоникотинску киселину и угљендиоксид (10). У реакцији пак хинолинске и цинхомеронске киселине са *о*-фенилендиа-

Digitized by Google

амином ступа α-карбоксилна група односно γ-карбоксилна група (11). Ови примери нас наводе на закључак да код пиридиндикарбонских киселина и то хинолинске, цинхомеронске, изоцинхомеронске и лутидинске киселине другу константу дисоцијације треба приписати или карбоксилној групи која је ближа азоту и чији је утицај на базни азот већи, или на коју карбоксилну групу базни азот више утиче, а то је код хинолинске киселине α-положај, код цинхомеронске γ-, код изоцинхомеронске и лутидинске киселине α-положај.

Извод

Потенциометриском методом одређене су обе константе дисоцијације хинолинске, цинхомеронске, изоцинхомеронске, лутидинске и дипиколинске киселине и при томе констатовано је да су вредности друге константе за све ове киселине врло приближне, док се вредности првих константи, као што је већ *Ostwald* кондуктометриском методом показао, знатно разликују.

Запажено је да се код пиридиндикарбонских киселина, ако их схватимо као деривате монокарбонских киселина, утицај увођења карбоксилне групе далеко јаче манифестује на повећање прве константе дисоцијације него на смањење друге константе, што није случај са фталним киселинама.

Дато је тумачење о различитој јачини пиридиндикарбонских киселина на основи познавања базности пиридинмонокарбонских киселина. Тако се различита јачина ових киселина може лакше схватити и објаснити ако се ове киселине посматрају као деривати монокарбонских киселина.

Разматрањем неких реакција дошло се је до закључка да се већа хемиска активност α- и γ-карбоксилне групе хинолинске, односно цинхомеронске киселине може приписати њиховој слабијој дисоцијацији у односу на β-карбоксилну групу која би требала да буде јаче дисосована. Ако се ово тумачење прошири и на цинхомеронску и лутидинску киселину може се друга константа дисоцијације приписати карбоксилној групи на коју базни азот више утиче, а то је код хинолинске киселине α-положај, код цинхомеронске γ-положај, код изоцинхомеронске и лутидинске киселине α-положај.

Објашњена је мања или готово никаква разлика у јачини између дипиколинске и лутидинске киселине, која је код ма које друге две пиридиндикарбонске киселине већа кад се поређају по јачини.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 1 априла 1954.

Digitized by Google

RESUMÉ

L'étude potentiométrique des acides pyridine dicarboxyliques

par

Velimir D. Canić

Par la méthode potentiométrique on a déterminé les deux constantes de dissociation des acides suivants: quinoléique, cinchoméronique, isocinchoméronique, lutidique, dipicolique (v. p. 35)

On observe que l'introduction du second groupe carboxylique augmente la valeur de la première constante de dissociation dans une mesure plus forte que dans les cas des acides phtaliques. Par contre l'introduction du second groupe carboxylique n'a pas une influence si grande sur la valeur de la deuxième constante en comparaison avec les acides phtaliques.

On a expliqué la différence des valeurs des constantes de ces acides dicarboxylique par les constantes des acides monocarboxylique correspondantes. L'activité chimique plus grande du groupe carboxylique α, resp. γ de l'acide quinoléique resp. cinchoméronique on esplique par la dissociation moins grande de ces groupes. Si l'on applique la même explication aux acides isocinchoméronique et lutidique, la deuxième constante peut être attribuée au groupe carboxylique sur le quel l'azote de la pyridine a une plus grande influence; dans le cas de l'acide quinoléique ce sera le groupe carboxylique α, dans celui de l'acide cinchoméronique le groupe carboxylique γ, tandis que dans les acides isocinchoméronique et lutidique ce sera le groupe carboxylique α.

De la même façon la très petite différence entre l'acide dipicolique et l'acide lutidique devient compréhensible.

Faculté de Technologie
Institut de Chimie technique
Beograd.

Reçu le 1. avril 1954.

Литература

1) *В. Д. Цаниħ*, Гласник хем. друштва, Београд (Bull. Soc. chim., Beograd) **17**, 257 (1952); **18**, 221 (1953) и **8**, 227 (1953)
2) *R. F. Evans, E. F. G. Harington* и *W. Kynaston*, Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, 1284
3) *Ostwald*, Z. physik. Chem., 1889, III, 386
4) *H. Tropsch*, Monatshefte, **35**, 775, (1914)
5) *Beilstein* IX, 793, 833
6) *Meyer* и *Staffen*, Monatshefte, **34**, 1913, 517
7) *Ladenburg*, Ann., **247**, 1888, 37
8) Org. Syntheses, XIV, 1934, 30133
9) *I. M. Kolthoff* и *V. A. Stenger*, Volymetric Analysis, Vol. I, 1942, Interscience Publishers, Inc. New-York
10) *Beilstein* XIV, 310
11) *Леко* и *Баħиħ*, Гласник хем. друштва, Београд (Bull. Soc. chim., Beograd) **16**, 175 (1951.)

Digitized by Google

Модификација једне методе за одвајање антимона од калаја брзом електролизом

од

Момира С. Јовановића

У једном ранијем саопштењу (1) описали смо једну нову методу за одвајање антимона од калаја брзом електролизом слабо киселих (H_2SO_4) раствора тартарата. Оба смо метала растварали загревањем у концентрованој сумпорној киселини, затим разблажили водом при чему настаје хидролиза и овај талог, додатком калијум-натријумтартарата у довољној количини и натријумхидроксида до алкалне реакције, потпуно растворили. Антимон смо електролизовали при напону од 2.4 до 2.7 *V* на крајевима електрода, а из преосталог раствора, после додатка оксалне киселине и хидразинсулфата, електролизовали смо калај на антимоном превученој електроди, са константним интензитетом струје од 3 *A*. Ово је у ствари био покушај, да се изврсна *Јовановићева* метода (2) за одређивање антимона, у нешто измењеном облику, примени на одвајање овог метала од калаја.

Метода коју смо разрадили, врло је проста за извођење, што до сада није био случај, али има једну озбиљну замерку – резултати за антимон варирају у оба правца. Ово стога, што се, као што је познато, последње количине антимона при електролизи раствора тартарата, тешко издвајају. Да би смо ово ипак постигли, морали смо да повисимо напон на крају електролизе од 2.4 *V* чак на 2.7 *V*, а ово је већ област потенцијала у којој може да дође и до издвајања калаја.

У жељи, да ако је могуће коригујемо првобитну методу, наставили смо са даљим испитивањима и утврдили следеће:

1) Врло је важно да раствор из кога се антимон електролизује буде ослобођен сумпордиоксида који настаје при растварању калаја у концентрованој сумпорној киселини. Ако то није случај сигурно ће доћи до издвајања калаја са антимоном заједно, чак и ако га је у мањим количинама. Да би се овај услов спровео, или треба наставити са загревањем и после завршеног растварања, или треба додати мању количину

Digitized by Google

концентроване азотне киселине пре него што се додатком воде изврши хидролиза.

2) Квантитативно таложење антимона у присуству вишка тартарата могуће је и при напону од 2.4 *V*, али је потребно да раствор буде јако кисео (приближно 2 *N*), као што се види из радова *С. Љ. Јовановића* (3). Међутим, додатак веће количине сумпорне киселине, када се ради по методи коју смо описали, изазива стварање једног жутог, волуминозног талога и истовремено издвајање превлака на катоди веома лошег квалитета, како смо то већ раније нагласили (4).

3) Додатак оксалата поред тартарата у самом почетку рада, у намери да се калај (IV) комплексно стабилније веже, није испунио очекивања. Талог металног антимона није додуше показао вишак у тежини, али када смо електроде вратили у раствор и електролизу продужили даљих 30 минута при напону од 2.7 *V* (услови потребни за квантитативно издвајање антимона), при поновном мерењу утврдили смо велики вишак у тежини талога на катоди. До издвајања калаја, значи, може да дође и под овим условима.

У новембарском броју за 1953 годину часописа The Analyst *G. H. Aylward* и *A. Bryson* (5) објавили су рад о електролитичком одвајању бакра и олова од калаја. Они су калај (IV) додатком фосфорне киселине везали у стабилан комплекс који се електролизом не разлаже. Овај је рад пружио могућности, да се са испитивањима настави у новом правцу. Тако се показало:

4) Ако се раствору калаја у концентрованој сумпорној киселини, пошто се разблажи водом, дода 10 *g* $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ и натријумхидроксида до алкалне реакције, па у тај раствор уроне електроде (катода превучена антимоном) а затим електролизује 30 минута при напону од 2.7 *V* на крајевима електрода, неће доћи ни до каквог пораста у тежини катода. Ово смо могли да сматрамо као несумњиви доказ, да се калај под овим условима не издваја.

5) Антимон се из сличног раствора издваја при напону од 2,4 *V* у облику талога доброг квалитета, али, да би таложење било квантитативно, потребно је пред крај електролизе повисити напон од 2.4 *V* на 2.7 *V*. Чак и у том случају може да остане несталожено око 1.5 *mg* овог метала, који могу лепо да се докажу водониксулфидом.

На први поглед изгледало је да се најзад налазимо пред задовољавајућим решењем проблема одвајања антимона од калаја електролитичким путем. Оба би метала требало растворити загревањем у концентрованој сумпорној киселини, пошто се раствор охлади додати воде, а затим натријумфосфата у довољној количини и натријумхидроксида до алкалне реакције, после чега би се добио потпуно бистар раствор. Антимон би требало електролизовати при напону од 2.4 *V* који би се

Digitized by Google

пред крај повисио на 2.7 *V*. Из преосталог раствора калај би се после редукције никлом, одредио бромат ометриски, како то и препоручују малочас поменути аутори. Међутим, у току покушаја да се ово спроведе, утврдили смо следеће:

6) До издвајања калаја са антимоном заједно може да дође и из оваквог раствора и то утолико пре, уколико се мања количина калаја одваја од веће количине антимона. Није искључено, да присуство антимона (III) изазива редукцију калаја (IV) у калај (II), као што је то *A. Lassieur* (6) утврдио за случај флуоридног комплекса. У нашем случају, калај (II) не би био више комплексно везан и могао би да се издваја при напону који је потребан за потпуно таложење антимона.

На основу свега овога могли смо да закључимо, да је потребно таложење антимона вршити при што нижем напону, а да притом, раствор током целог рада остане бистар. Одвајајући антимон од кадмијума (описано у једном ранијем саопштењу [7], утврдили смо да се овај метал при електролизи раствора сулфата квантитативно таложи и при напону од 2 до 2.1 *V*. С друге стране, да би раствор током целог рада остао бистар, тј. да би се спречила хидролиза, потребно је у знатној мери повећати количину сумпорне киселине која се у њему налази. У прилог претпоставци, да се из раствора који на 150 *ml* укупне запремине садржи 50 *ml* концентроване сумпорне киселине, калај неће да издваја при овом напону (2 до 2.1 *V*), говори и теориски врло значајан рад *H. J. S. Sand*-а (8). Овај је аутор одвајао антимон од калаја електролизом раствора, који на 80 *ml* укупне запремине садржи 40 *ml* концентроване сумпорне киселине и коме је додао хидразинсулфата, одржавајући катодни потенцијал на – 0.5 до – 0.65 *V* према Hg/Hg_2SO_4, $H_2SO_4(2N)$ електроди. Калај се из оваквог раствора почиње да таложи тек при потенцијалу катоде од – 0.80 *V*. *Sand*-ову су методу *Classen* и *Danneel* оценили у својој књизи (9) као врло интересантну, али за праксу неприменљиву, пошто је сувише заметна. Ми смо сматрали, да је разлика од 0.2 *V* између потенцијала потребних за издвајање антимона односно калаја, довољно велика, да се не мора вршити контрола катодног потенцијала већ само напона на крајевима електрода поред тога, да ће се антимон моћи квантитативно да сталожи и без додатка хидразина при напону од 2 до 2.1 *V*.

Претходни експерименти су показали:

а) да раствор укупне запремине 150 *ml* који садржи 50 *ml* концентроване сумпорне киселине, а у коме се налазе само антимон, или само калај, или оба метала заједно, током целе електролизе остаје бистар;

b) да се из раствора сличног састава, антимон издваја квантитативно при напону од 2.0 до 2.1 *V* на крајевима

Digitized by Google

електрода; квалитет талога на катоди је потпуно задовољавајући, и

с) да се из раствора сличног састава, у коме се сада налази само калај, овај метал не издваја на антимоном превученој катоди у току 30 минута при електролизи са напоном од 2.1 *V* на крајевима електрода.

Опис апаратуре и начин рада

Као извор једносмерне струје послужио је систем трансформатор-електролитски исправљач, у који се уводила наизменична струја напона 220 *V*, а добијала једносмерна, двострано исправљена струја напона до 10 *V*. Трансформатор је био специјално мотан са средњим изводом у секундару. Ово је омогућило употребу само једне исправљачке ћелије (*Al*|*NaHCO*$_3$|*Pb*) са две плоче од алуминијума и једном од олова. На тај су начин знатно умањене компликације око замене истрошених плоча новим, које би се иначе јавиле као последица везивања по *Graez*-овој схеми. Електролизе су вршене при температури од око 90° на *Fischer*-овим мрежастим електродама енергично мешајући.

Као полазна супстанца послужили су нам: металан антимон (*Kahlbaum*-99.95%) и металан калај (*Mallinckrodt*-а.г.). Оба смо метала растварали загревањем у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине, а да би смо искували сумпордиоксид, наставили смо са загревањем после завршеног растварања још око десетак минута. Пошто се раствор охлади, додали смо још 40 *ml* ове киселине и воде до приближно 150 *ml*. Евентуално искристалисали сулфати једног или оба метала, растворе се при овоме потпуно, а раствор се сам загреје на потребну температуру.

Антимон смо електролизовали при напону електролизе од 2.0 до 2.1 *V* старајући се да се он не прекорачи. Интензитет струје, у зависности од количине метала, варира око 1 *A*. После 10 до 40 минута, што опет зависи од количине антимона која се електролизује, када је он већ углавном сталожен, напон показује тенденцију да расте. Одржавали смо га на висини од 2 до 2.1 *V* све док интензитет не спадне на 0.2 до 0.1 *A*. Таложење је сада већ скоро завршено, а да би смо издвојили последње количине, продужавали смо електролизу још 30 минута при истом напону; интензитет при овоме спадне практично на нулу. Да би *Sand* ове последње количине издвојио, морао је да додаје још хидразина и да катодни потенцијал учини знатно негативнијим. Не прекидајући струју, електроде смо испирали два пута водом, једном алкохолом, сушили на 80° и катоду мерили. Талог металног антимона је доброг квалитета, не отире се и светло је сиве боје, мада по свом

Digitized by Google

изгледу заостаје за талогом какав се добија електролизом раствора тартарата.

Да проверимо, да ли се антимон квантитативно издвојио, тј. да ли се није можда и калај издвајао па се на тај начин добијали само привидно добри резултати, поступали смо овако: раствору који после одвајања преостаје, додали смо 10 *ml* концентроване соне киселине и парче калајног лима величине 2x2 *cm* (око 30 *mg*). После дужег стајања, на ивицама лима могла су да се уоче само врло слабо изражена тамна места. Под истим условима, 1 до 2 *mg* антимона стварају већ потпуно црне површине на калајном лиму. После више часова калај се раствори потпуно — у првом случају остају нерастворени само сумњиви трагови антимона, док се у другом јавља леп, пахуљичасти талог црног металног антимона.

Калај се иначе из раствора ослобођеног антимона може да одреди или елекролитички по *Sand*-овој методи (8), или, волуметриски. Електролитички се одређује тако, што се раствору дода оксалне киселине (5 *g*) а затим неутралише концентрованим амонијаком до промене боје метилоранжа. Ова се операција изводи у пехару од 400 *ml* уз стално хлађење. Сада се поново слабо закисели сумпорном киселином и раствор загрејан на око 70°, електролизује 30 минута са интензитетом од 4 *A*. Потом се струја прекине, дода 15 *ml* концентроване соне киселине и 3 *g* хидроксиламинхлорхидрата за које се време температура повиси на 100° и електролиза продужи са 2 *A*. Додатак оксалне киселине у почетку рада спречава грађење хидроксида калаја, до кога би дошло током неутрализације амонијаком. За време електролизе, ова киселина служи као анодни деполаризатор да би се спречило постајање SnO_2 на аноди. У првој фази електролизе, оксална киселина се скоро потпуно оксидује, а да би се сузбило грађење амонијумкарбоната, који би са своје стране штетно утицао, раствор треба да буде стално слабо кисео. На овај се начин издвоји главна количина калаја. Последње количине се врло тешко таложе, тако да је потребно додати већу количину соне киселине. Додатак хидроксиламина има овде задатак да спречи развијање хлора, који би растварао већ сталожени калај. Ми смо утврдили, да се калај може да сталожи до задовољавајуће мере и без додатка соне киселине, а с друге стране, потврдили смо констатацију *Sand*-а, да велике количине амонијумсулфата, који се гради при неутрализацији амонијаком, утичу утолико неповољно, што продужују време електролизе. Зато смо код електролитичких одређивања узимали само аликвотан део раствора — разблажено на 250 *ml* и одмеравано 50.00 *ml*. Тако су се количине калаја које смо електролизовали кретале до приближно 100 *mg*, а неутрализовали смо амонијаком не свих 50 *ml* концентроване сумпорне киселине, већ само 10. Калај смо на овај начин одредили у анализама које носе бројеве 2, 3, 4 и 8. У осталим анализама калај смо, после редукције никлом, одређивали броматометриски.

Digitized by Google

Резултати анализа приказани су у таблици I:

Таблица I

антимон — Antimon			калај — Zinn		
измерено Abgewogen *g*	нађено Gefunden *g*	разлика Differenz *mg*	измерено Abgewogen *g*	нађено Gefunden *g*	разлика Differenz *mg*
0,0674	0,0670	−0,4	0,5		
0,0484	0,0485	+0,1	0,5621	0,5611	−1,0
0,0467	0,0470	+0,3	0,5494	0,5480	−1,4
0,0480	0,0466	−1,4	0,5228	0,5225	−0,3
0,5089	0,5082	−0,7	0,05		
0,4940	0,4949	+0,9	0,0547	0,0546	−0,1
0,4986	0,4969	−1,7	0,1052	0,1047	−0,5
0,5007	0,5009	+0,2	0,0511	0,0477	−3,4
0,4988	0,4998	+1,0	0,0631	0,0633	+0,2
0,5003	0,4992	−1,1	0,5		
0,5145	0,5125	−2,0	0,4989	0,4973	−1,6
0,4933	0,4939	+0,6	0,4991	0,4990	−0,1
0,5049	0,5042	−0,7	0,5540	0,5521	−1,9

Sb: Просечно 99,69 уместо 99,95%. Разлика — 0,26%
Durchschnittlich gefunden 99,69 statt 99,95%. Differenz — 0,26%

Као што се види, метода може да се примени када је однос $Sb : Sn = 1:10$, 10:1 и 1:1.

Извод

Утврђено је, да се антимон од калаја може брзом електролизом раствора сулфата да одвоји на овај начин: оба се метала растварају загревањем у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине. Затим се дода још 40 *ml* ове киселине и воде до приближно 150 *ml*. Антимон се електролизује при напону од 2 до 2,1 *V* на крајевима електрода све док интензитет не спадне на 0.1 до 0.2 *A*. Таложење је сада углавном завршено, али се електролиза продужи даљих 30 минута при истом напону (2.1 *V*). Талог на катоди је доброг квалитета.

Из преосталог раствора, калај се може да одреди електролитички по методи *Sand*-а (8) — анализе под бројевима 2, 3, 4 и 8 или, после редукције никлом, броматометриски.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 13 априла 1954 год.

Digitized by Google

ZUSAMMENFASSUNG

Modifikation einer Methode zur schnellen elektroanalytischen Antimon — Zinntrennung

von

Momir S. Jovanović

Es wurde festgestellt, dass die schnelle elektroanalytische Antimon-Zinntrennung aus schwefelsauren Lösungen auf folgende Weise durchführbar ist: Die beiden Metalle löst man unter Erwärmung in 10 *ml* konz. Schwefelsäure. Dann setzt man noch 40 *ml* obiger Säure und Wasser bis ca. 150 *ml*. zu Das Antimon wird bei Klemmenspannung von 2 bis 2.1 *V* so lange elektrolysiert, bis die Stromstärke auf 0,1 bis 0,2 *A* fällt. Die Abscheidung ist jetzt beendet, doch setzt man die Elektrolyse noch eine halbe Stunde weiter fort unter gleicher Spannung (2.1 *V*). Der Niederschlag haftet an der Kathode fest.

Aus der übrigbleibenden Lösung kann das Zinn elektroanalytisch nach *Sand* (8) (Analysen unter Nr. 2, 3, 4 und 8), oder durch Reduktion mit Nickel, bromatometrisch bestimmt werden.

Technologische Fakultät,
Chemisch-technisches Institut,
Beograd

Eingegangen den 13. April 1954.

Литература

1) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. Chim., Beograd, 19, 297 - 303 (1954)
2) *С. Љ. Јовановић*, Дисертација, Београд 1937; Z. anal. Chem., 114, 415 (1938)
3) *S. Lj. Jovanović*, Z. anal. Chem., 114, 420 (1938)
4) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. Chim., Beograd), 19, 298 (1954)
5) *G. H. Aylward* и *A. Bryson*, Analyst, 78, 651 (1953)
6) *A. Lassieur*, C. r., 179, 827 (1924)
7) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва (Bull. Soc. Chim., Beograd), 19, 175 (1954)
8) *H. J. S. Sand*, J. Chem. Soc., London, 93, 1583 (1908)
9) *A. Classen* и *H. Danneel*, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 1927, S. 258

Digitized by Google

Digitized by Google

Из Српског хемиског друштва

Годишња скупштина

Двадесетог јануара 1955 године одржана је редовна Годишња скупштина Српског хемиског друштва. Скупштина је одржана у амфитеатру Технолошког факултета Универзитета у Београду с дневним редом који предвиђају правила Друштва.

Скупштина је била заказана за 16 часова а почела је са радом у 17 часова, с обзиром на члан 15 друштвених правила. На предлог професора др А. М. Леко за претседника Скупштине је изабран дипл. хем. Светолик Дреновац, једногласно. На предлог претседавајућег за записничаре су изабрани инж. Владимир Алмажан и дипл. хем. Миленко Ћелап, а за оверача записника инж. Славко Рашајски и др Радивоје Живадиновић.

Претседавајући даје реч Секретару Друштва инж. Слободану Кончар-Ђурђевићу, који чита извештај Управног одбора о раду у протеклој години. Извештај обухвата рад Управе у временском периоду од 21-I-1954 године до 20-I-1955 године.

У наведеном временском периоду одржано је шест редовних и један ванредан састанак:

1) 1. III. 1954 др *Александар Леко:* О валентним стањима.

2) 2. IV. 1954 *Гвидо Бах-Драгутиновић:* Математичка формулација закона периодног система елемената.

3) 10. V. 1954 а) инж. *С. Кончар-Ђурђевић* и инж. *М. Митровић:* Испитивање граничног слоја атсорпционом методом.
б) *Гвидо Бах-Драгутиновић:* О функционалној зависности специфичне топлоте, специфичне масе и карактеристика кристалне решетке.

4) 14. VI. 1954 а) инж. *Ђ. Димитријевић* и инж. *Ж. Тадић:* Доказивање конституције продуката реакције анхидрида хинолинске киселине и неких амина.
б) инж. *С. Кончар-Ђурђевић* и инж. *Р. Планојевић:* Зависност интензитета обојења атсорбенса од атсорбоване количине материје.

5) 6. IX. 1954 а) др инж. *С. Радосављевић*, инж. *М. Јаћовић* и инж. *Милосав Драгојевић:* 1. О производима кондензације алкилхлор силана са двовалентним фенолима II. 2. Квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина.
б) др *М. Јовановић* и дипл. хем. *С. Јанковић:* Одређивање бизмута брзом електролизом раствора сулфата.

6) 4. X. 1954 дипл. хем. *Слободан Ристић:* V интернационални колоквијум за спектрохемију у Гмундену (Аустрија).

7) 14. I. 1954 др *Adolf Smekol* (Graz): Структурне особине кристалних и аморфних чврстих полимера.

И на друга два предавања овог научника одржана у Београду, позвани су наши чланови.

Digitized by Google

Састанцима Српског хемиског друштва присуствовало је просечно 60 чланова. Извесно смањење броја састанака као и броја пријављених и одржаних предавања можемо објаснити тиме што многи аутори радије одржавају своја предавања на Саветовањима хемичара НР Србије, која се у оквиру делатности Српског хемиског друштва редовно одржавају.

Протекле године завршен је циклус предавања: О методици и техници научног и стручног рада. При томе су обухваћена ова предавања:

4) 22. II. 1954 др *Антон Билимовић:* Математичка обрада експерименталних резултата.

5) 15. III. 1954 инж. *Слободан Кончар-Ђурђевић:* Пајлот плант (огледно постројење).

6) 19 IV. 1954 дипл. правник *Андра Богдановић:* Заштита ауторства (патенти и проналазаштво).

Просечна посета на овим предавањима износила је око 90 присутних што показује да је и за овај део циклуса владало знатно интересовање.

У припреми је нов циклус предавања који ће носити заједничко име „Структура материје". Предавачи ће бити еминентни стручњаци и научници који лично активно раде у овим областима науке.

Програм IV Саветовања хемичара НР Србије обухватио је пет радних дана од 17. I. 1955 до 21. I. 1955 године. Прва два дана у две слушаонице истовремено одржавана су предавања посвећена темама из свих области хемије. Тако је реферисано 78 научних радова. Трећег дана реферисани су радови који се односе на хемију метала и металургију, поред три општа предавања која су се односила на нека општа питања металургије, нарочито металургије Србије. Одржан је и 21 реферат о оригиналним резултатима научног рада у овој области хемије и металургије.

Четвртога дана Саветовања одржале су секције и радне групе своје састанке.

Наставна секција на којој су реферисали:

Миленко Милић: Извештај о раду Наставне секције у 1954 години.

Виктор Кунц: Прилог познавању наших заслужних хемичара: *Миша Петровић:* истакнути књижевник, педагошки и научни радник.

Зорица Николић: За бољи и трајнији наставни план и програм на нашим општеобразовним школама.

Присутно 150 особа.

Секција за спектроскопију на којој је одржао предавање *Димитрије Пешић:* Квантитативне спектрографске методе.

Присутно 35 особа.

И Радне групе при Српском хемиском друштву одржале су у засебним салама истога дана своје радне састанке. Тако су се састале:

Радна група за хемију и технологију силиката са претставницима индустрије.

Присутно 28 особа.

Радна група за хемију и технологију угљених хидрата са претставницима индустрије.

Присутно 23 особе.

Радна група за металургију са претставницима индустрије, на којој су одржали предавања: *Нада Видојевић-Бојовић:* О развоју металуршког отсека; *Александар Михајловић:* Ватроотпорни сиви лив; *Миодраг Сйасић:* Нове методе у металургији бакра; *Живојин Глигоријевић:* Сулфатизирајуће пржење борског бакарног концентрата у Fluo Solid Reaktor-у у циљу хидрометалуршког добијања бакра; *H. Lustenberger* (Schaffhausen): Резултати нових испитивања о наглом паду жилавости код челика.

Присутно 119 особа.

Digitized by Google

Радна група за индустриско искоришћавање угља и гаса са претставницима индустрије, којој је ово био први, оснивачки, састанак.

Присутно 23 особе.

На свима састанцима вођени су опсежни и конструктивни разговори о будућем раду ових секција и помоћи индустрији.

Пети дан саветовања предвиђен је за обилазак металне индустрије у ближој околини Београда и за посету Институту за нуклеарне науке у Винчи. На ове екскурзије пријавило се 322 учесника.

На саветовању првог дана било је присутно пре подне 655 а после подне 420 лица; другог дана 430 пре подне, а 560 после подне; трећег дана 380 пре подне, а 280 после подне.

Одржавање саветовања су материјално помогли Савет за просвету и културу НР Србије и својим даром Колектив Графичке индустрије НР Србије.

У протеклој 1954 години отштампано је 10 свезака Гласника хемиског друштва. Поједине свеске имале су просечно 8—6 штампаних табака, а уз 4, 5, 6, 7, 8 и 9-ту свеску штампан је и по један табак „Прилога" са најважнијим обавештењима о раду Међународне уније за чисту и примењену хемију, чији је члан и наша држава.

Отштампане свеске Гласника хемиског друштва у 1954 години по броју радова и сарадника изгледају овако:

Књига 19

свеска	1	садржи	7	оригиналних радова	од	11	сарадника,
„	2	„	6	„	„	11	„
„	3	„	6	„	„	7	„
„	4	„	5	„	„	5	„
„	5	„	9	„	„	4	„
„	6	„	5	„	„	5	„
„	7	„	6	„	„	6	„
„	8	„	6	„	„	6	„
„	9	„	6	„	„	4	„
„	10	„					

списак пријављених радова за IV Саветовање хемичара НР Србије, затим списак чланова Српског хемиског друштва и списак чланова подружница Друштва у Новом Саду, Нишу, Крагујевцу, Зрењанину и Суботици, и коначно списак страних и домаћих часописа које је Библиотека Српског хемиског друштва у размени за Гласник хемиског друштва примала у 1954 години.

За IV Саветовање хемичара НР Србије пријављено је укупно 110 оригиналних радова, од којих су њих 79 из неорганске и органске хемије, 28 из хемије и технологије метала, а 3 рада пријављена су за Наставну секцију СХД. Ови радови су рађени у 45 институција, и то у 30 институција у Београду и 15 у унутрашњости. На овим радовима укупно је радило 117 сарадника. Од тога на радовима из неорганске и органске хемије из Београда 82 сарадника, из Винче 7 а из Новог Сада, Ниша, Краљева, Загреба, Скопља и Јервенте по један сарадник. На радовима из хемије и технологије метала радило је укупно 28 сарадника, од тога 17 из Београда, један из Винче и 10 из унутрашњости (Бор, Шабац, Сурдулица, Трепча-Звечан и Илијаш код Сарајева).

У току 1954 године у Гласнику хемиског друштва књига 19 објављено је укупно 56 оригиналних научних радова од 59 сарадника, међу којима се и у овој години налазе у знатном броју млађи хемичари, који се са својим радовима први пут појављују у научним часописима.

У поређењу са 1953 годином број објављених радова и број сарадника у 1954 години готово је подједнак, али је у истину знатно већи јер је остало необјављено још око 25 радова примљених у 1954 години, који ће бити отштампани тек у 1955 години.

Због све већег броја радова који пристижу, Редакциони одбор је био приморан да у споразуму са ауторима сажима примљене рукописе што ће морати чинити и у будуће да би се радови могли што пре штампати.

Digitized by Google

У 1954 години изашло је из штампе и свих 6 свезака Хемиског прегледа. У њима су објављена 42 већа чланка и 52 мања, и то: из историје хемије, наставе хемије, из технике извођења огледа, о проблемима хемиске индустрије, затим реферати о конгресима и скуповима хемичара, новости из науке и технике и разни прикази. На Хемиском прегледу у 1954 години сарађивало је 29 сарадника.

Укупно у току 1954 године отштампано је 65 штампаних табака Гласника хемиског друштва и Хемиског прегледа; све су свеске завршене до краја 1954 године.

Морамо констатовати да су трошкови штампања у протеклој години знатно повећани тако да је само штампа и израда клишеа за један табак износила просечно око 50.000.— динара.

На овом месту Српско хемиско друштво захваљује Графичкој индустриској школи Н. Р. Србије и Југословенском штампарском предузећу, који су и поред великих тешкоћа услед ограничења електричне енергије и оскудице у хартији ипак успели да нам својим залагањем омогуће да извршимо на време целокупан годишњи програм предвиђених часописа.

С нарочитим задовољством истичемо да су уз стручно руковотство квалификованих графичара на нашим публикацијама у протеклој 1954 години претежно са успехом радили наши најмлађи графички кадрови, који још похађају Графичку индустриску школу Н. Р. Србије.

На првој седници Управе СХД изабрани су следећи чланови Управе Наставне секције: др *А. Леко*, др *В. Мићовић*, др *П. Трпинац*, *П. Илић*, *М. Милић*, инж. *Д. Безуховић*, др *Синиша Станковић*, *М. Ђелић*, и *Р. Жежељ*. Управа Наставне секције се на својој првој седници конституисала овако: претседник: *М. Милић*, секретар: *Р. Жежељ*.

Одржане су две седнице Управе на којима је претресан предлог плана рада секције.

Одржано је 8 пленарних састанака и то:

1) 24. II. 1954 год. 1) Дискусија о темама предавања.
2) Дискусија о образовању наставника средњих школа на универзитетима и ВПШ.

2) 31. III. 1954 1) *Миленко Милић:* Неколико квантитативних огледа који се могу извести на часу.
2) Дискусија о програму рада секције.

3) 8. IV. 1954 С. *Рашајски.* О пластичним масама.

4) 26 V. 1954 *В. М. Мићовић:* О слободним радикалима.

5) 29. X. 1954 *Р. Жежељ:* О резултатима вишег течајног испита из хемије.

6) 22. XI. 1954 *П. Трпинац:* Знање из хемије које ученици понесу из средње школе.

7) 24. XII. 1954 *Т. Продановић*: Типови часова у савременој настави Хемије.

8) 12. I. 1955 *В. М. Мићовић:* О флуоровим органским једињењима.

Од 9. XII. 1953 до 15. XII. 1954 год. одржан је курс из Методике и технике извођења огледа за наставнике београдских средњих школа. На курсу су предавали *Ј. Шејта* и *М. Милић*. Одржано је 10 предавања са вежбама. Курс је похађало 17 наставника.

Априла 1954 године изведена је екскурзија наставника београдских средњих школа у Комбинат шећера и врења на Чукарици. Учествовао је 21 наставник.

Чланови Наставне секције одржали су следећа предавања у оквиру Радио школе.

Digitized by Google

Јануар: 1) Ватра — текст написао *Александар Маћејић*, професор.
Фебруар: 1) Гвожђе у нама и око нас — текст написао *Стеван Јанковић*, асистент Грађевинског факултета.
2) Атоми и атомска енергија — текст написао др *Александар Леко*, професор ТВШ.
Март: 1) О алхемији — текст написао *Александар Маћејић*, професор.
2) Угаљ — текст написала *Р. Жежељ*, професор.
Април: 1) Лутање елемената — текст написао *Владимир Алмажан*.
Мај: 1) Зелена биљка најактивнија хемиска лабораторија — текст написао *Стеван Јанковић*, асистент Грађевинског факултета.
Јун: 1) О минералима —текст написао *Драган Виторовић*, асистент Природно-математичког факултета.
2) О азоту — текст написао *Александар Маћејић*, професор.
Октобар: 1) Нафта — текст написао *Драган Виторовић*, асистент Природно-математичког факултета.
Новембар: 1) Живот Мендељејева — текст написао *Александар Маћејић*, професор.
Децембар: 1) Стакло — текст написала *Радмила Жежељ*, професор.
Јануар: 1) Хемичари у борби противу болести — текст написао *Стеван Јанковић*, асистент Грађевинског факултета.

Летњи курс за наставнике хемије није могао бити одржан због недостатка материјалних средстава.

Секција за терминологију није у току протекле године одржала ни један састанак. Међутим је њен члан, др *Вукић Мићовић*, објавио два чланка која се односе на ова питања у Нашем језику, V, 45, 329 (1954).

Библиотека Српског хемиског друштва наставила је и протекле године са радом на повећању размене са страним часописима. Тако је успостављена нова размена часописа са Грчком, Холандијом и Јапаном за по један часопис, са Мађарском и С. А. Д. за по два часописа, тако да је библиотека Српског хемиског друштва у протеклој години примала следећи број часописа по појединим земљама:

С. А. Д.	6	Данска (није примано ове год.)	
Француска	4	Јапан	6
Аргентина	2	Енглеска	2
Немачка	2	Индонезија	2
Бугарска	1	Швајцарска	2
Пољска	2	Шведска	1
Чехословачка	1	Грчка	1
Италија	2	Мађарска	2
Индија	1	Холандија	1
Аустрија	1		
		Укупно:	39

Домаћих часописа примано је на рачун размене 14, од којих је пет примано први пут ове године. На поклон од аутора примљено је седам домаћих књига, а од страних књига добијене су као поклон Америчке читаонице три, и једна од издавачког предузећа Masson et Cie. из Француске. Повезана је 61 књига часописа ранијих година.

Крајем године процењена је вредност библиотеке по инвентару на 376.558 динара.

Током прошле године Одбор за популаризацију хемије није одржао ни један заједнички састанак. Међутим су чланови нашег Друштва, одржали већи број предавања на народним универзитетима и преко радија.

Тако су на народним универзитетима одржали предавања:

др инж. *Панта С. Тутунџић*: 1) Наука као забава или као путоказ у животу на Нар. унив. Топчидерско Брдо. 2) О атомској енергији, на

Digitized by Google

Нар. унив. у Крагујевцу. 3) Атомска енергија у служби човечанства, на Нар. унив. у Ваљеву и у ДИТ-у у Ваљеву. 4) Хемија у служби човечанства, на Нар. унив. у Ваљеву и у ДИТ-у у Ваљеву.

др *Александар Хоровиц*: 1) Услови под којима се гвожђе не кородира у природи, у Археолошком институту Српске академије наука. 2) Примена радиоактивитета на испитивање старости археолошких објеката, у Друштвеном клубу студената технике. 3) Чудесан, невидљиви свет око нас, на Народном универзитету Топчидерско Брдо.

инж. *Владимир Алмажан:* Ватра, у Добровољном ватрогасном друштву „Матица" у Земуну.

На Радио универзитету одржали су предавања:

др инж. *Панта С. Тутунић:* Наука као забава или као путоказ у животу.

др *Александар Дамански:* Елементи у траговима у исхрани.

др *Александар Хоровиц:* Фотографисање невидљивог.

Од предавања које је ставио Одбор за популаризацију хемије Радничком универзитету претпрошле године на расположење, одржано је у протеклом периоду времена још једно:

инж. *Славко Рашајски:* Хемија у индустрији, на Радничком универзитету у Београду.

Ако се овоме придодају предавања одржана преко Радио школе, јасно је да је на популаризацији хемије доста учињено.

После више од две године рада др *А. Хоровиц* је, уз помоћ више сарадника, завршио Картотеку научних и стручних часописа и потпуно је припремио за штампу. Овом картотеком је обухваћено око хиљаду часописа, углавном на страним језицима, из свих области чисте и примењене хемије и граничних подручја у 173 библиотеке у Београду, Загребу, Љубљани, Сарајеву, Скопљу, Цетињу и неким мањим местима у Србији, Хрватској и Словенији, по фабричким библиотекама.

Извештај Подружнице Нови Сад гласи:

И током 1954 године је Управни одбор Подружнице Српског хемиског друштва у Новом Саду радио на окупљању и повезивању хемичара који раде у разним гранама хемиске индустрије, научним установама и разноврсним школама у Новом Саду и Војводини. Чланство је учествовало у разматрању заједничких проблема и упознавано је, како путем предавања, екскурзија и филмова, тако и у заједничким дискусијама са појединим достигнућима, искуствима и проблемима из разних области хемиске науке и индустрије. Друштво је омогућавало личне контакте између појединих чланова, чиме је допринело размени искустава и идеја.

На састанцима је одржан низ предавања. Друштвени састанци су држани једанпут месечно. Састанак у месецу фебруару је отказан због невремена. После састанака је чланство упознавано с појединим питањима и проблемима у вези са радом Подружнице. Ове године је састанцима присуствовало нешто мање чланова него прошле године, тако да је Управа стекла утисак да интерес за рад друштва није онакав, какав би могао да буде, особито међу наставницима. Управа је настојала да подигне овај интерес већом разноврсношћу, екскурзијама, стручним филмовима и актуелним темама, али није сигурна да је постигла успех. Највећи одзив чланства је констатован приликом екскурзије у Творницу шећера у Врбасу, па би, према томе, овакве екскурзије, ограничене на једно послеподне, или на један дан требало чешће приређивати.

О датуму састанака и о теми предавања чланови су обавештавани специјалним позивницама преко поште, а осим тога су и поједина предавања објављивана преко новина. Током 1954 године су одржана следећа предавања:

1. „Пајлот плант", предавање С. *Кончар-Ђурђевића*, доцента Техничког факултета, Београд.

Digitized by Google

2. „Примена рентгенских метода у хемији", предавање *С. Малчића* из Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич", у Винчи.

3. Предавање на Народном Универзитету у Новом Саду, које је организовала Подружница СХД поводом 150-годишњице *Joseph*-а *Priestley*-а. Предавање са пројекцијама и експериментима је одржао *В. Кунц.*

4. Два предавања *А. Мирковића*: „Хемиска служба и њени оснивачи у Србији" и „Како је покренут први хемиски часопис на нашем језику".

5. „Кулометриска титрација", предавање *П. С. Тутунџића*, редовног професора Технолошког факултета, Београд.

6. „О валентним стањима кисеоника", предавање *А. М. Леке*, редовног професора Техничког факултета, Београд.

7. Приказивање енглеског тонфилма: „Атомска енергија" са коментарима *Бранка Ђурића*, проф. ВПШ у Новом Саду.

Осим тога је у оквиру циклуса предавања „Шта радимо" особље Хемиског отсека ВПШ извршило низ огледа са водоником, који су пропраћени коментаром намењеним наставницима хемије.

Чланови подружнице су 2. XI. 1954 године посетили Фабрику шећера у Врбасу, која је била у току кампање. Госте је кроз фабрику провео тамошњи инжењер.

Што се тиче везе са осталим хемиским друштвима, треба истаћи да је наш контакт са Подружницом у Зрењанину био цело време жив и срдачан. Осим тога Подружница је послала и три делегата (др *Славић*, инж. *Ритер* и *А. Бутор*) на Саветовање хемичара НР Босне и Херцеговине. Ове године је основана и Подружница СХД у Суботици, чијем оснивању је као делегат присуствовао претседник наше Подружнице *В. Кунц.* Подружница у Суботици је основана захваљујући иницијативи СХД у Београду и непосредном учешћу професора др *Александра Леко*, претседника СХД и инж. *Кончар-Ђурђевића*, секретара СХД.

Управа Подружнице СХД у Новом Саду је 24. V. 1954 године послала два делегата да уваженом члану СХД у Београду, професору *А. Станојевићу* честитају деведесети рођендан. Том приликом му је предан албум уметничких цртежа града Новог Сада.

У почетку године изабран је за руководиоца Наставне секције *Е. Чонкаш.* На иницијативу инж. *Ђ. Мандрина* предвиђен је курс за лаборанте, али је изабрана комисија дошла до закључка да курс треба организовати у заједници са Индустриском комором. Курс још није остварен, пошто је Индустриска комора у фази организовања. Курс би требало спровести у 1955 години. Премда се рачунало и на одржавање курса за стручно уздизање наставника хемије, његово организовање ове године је изостало. За учеснике овога курса била је предвиђена помоћ од 80.000,— динара од стране Савета за културу и просвету АПВ-е. Иначе само друштво није ове године добило дотацију од Савета за просвету и културу АПВ-е.

Подружница је ове године добила од СХД у Београду припомоћ од 10 000.— динара. Осим тога добила је од СХД у Београду и све бројеве „Архива за кемију", органа Хрватског кемиског друштва. Сама Подружница држи још и часопис „Кемија у индустрији".

Управа Подружнице издејствовала је од Савета за просвету и културу Гр. н. одбора у Н. Саду да пошаље свим школама окружницу, којом им се препоручује претплаћивање на часопис „Хемиски преглед". Управни одбор Подружнице такође је издејствовао да се код Градског народног одбора благовремено обезбеде средства за одлазак новосадских наставника и професора на IV Саветовање хемичара НР Србије у Београду.

Најзад управа Подружнице покренула је рад на стварању Централне картотеке хемиске литературе на територији Н. Сада и тај рад је у току. Картотека стоји на расположењу члановима (и нечлановима) у садашњим просторијама друштва у згради ВПШ у Н. Саду.

Управа Подружнице захваљује Управи СХД у Београду на помоћи коју је указивала нашој Подружници у току целе године.

Digitized by Google

Извештај о раду Подружнице у Нишу гласи:

У протеклом периоду одржано је 9 редовних састанака:

1) 6. I. 1954 год. инж. *Надежда Павловић:* Значај хемиске лабораторије и хемичара у производњи радио цеви.
2) 8. III. 1954 г. дипл. хем. *Чедомир Арсић:* Приказ књиге: Неорганска хемија за VI разред гимназије од *А. Лека* и *Р. Жежељ.*
3) 7. IV. 1954 г. инж. *Драгослав Павловић*: Теориски основи нитровања целулозе.
4) 5. V. 1954 г. *Живорад Драгић*, наставник: Кварц.
5) 2. VI. 1954 г. *Томислав Антић*, наставник: Обрада методске јединице. Беланчевине.
6) 8 IX. 1954 г. *Живорад Драгић*, наставник: Пиезоелектрицитет.
7) 13. X. 1954 г. дипл. хем. *Станимир Арсенијевић*: Катализа и катализатори.
8) 8. XI. 1954 г. дипл. хем. *Славка Бошњаковић*: Хемиска индустрија НРС.
9) 8. XII. 1954 г. дипл. хем. *Бранко Раденковић*: Добијање и прерада катрана.

Састанцима је присуствовало просечно 13 чланова. По свим рефератима вођене су дискусије.

У току године учлањено је 6 нових чланова; два члана су напустила Ниш, тако да Подружница има сада 30 чланова.

Управа Подружнице успела је да окупи и наставнике из околине Ниша, да их учлани и заинтересује за рад Подружнице.

21. X. 1954 год. изведена је колективна посета РР-заводима. У овој посети учествовало је 15 чланова Подружнице.

Управа је припремила и заједничку екскурзију до Шапца у циљу посете хемиске фабрике „ЗОРКА", али ова екскурзија није остварена, јер Савет за просвету и културу града Ниша није пружио материјалну помоћ за њено извођење.

С обзиром на чињеницу да велики број индустриских предузећа у Нишу нема својих хемиских лабораторија, нити хемичара, на предлог својих чланова Управа Подружнице је у виду циркулара упутила свим предузећима у Нишу понуду за стручну помоћ и сарадњу у решавању теориских и практичних проблема из области хемиске технологије.

На захтев чланова Управа се обратила матичном друштву у Београду за предаваче, који би као гости одржали предавање у Нишу и тиме чланству пружили прилику да чују и оригиналне радове наших хемичара, али у овом смислу и поред обећања, матично друштво није изашло у сусрет Подружници.

Управа Подружнице је настојала да повећа број претплатника на „Хемиски преглед". Претплаћено је 12 нових студената В. П. Школе, нека предузећа и школе.

Саветовању хемичара НРС које је одржано у Београду од 17 до 21 јануара 1945 год. присуствовало је шест чланова Подружнице.

Анализирајући рад Подружнице у протеклој години можемо констатовати да се он одвијао углавном у смислу стручног уздизања чланства, док су остале форме рада изостале, те би у наредној години требало настојати да рад буде разноврснији.

Извештај о раду Подружнице у Крагујевцу гласи:

Подружница има уписана 22 члана, од којих је 6 уписано до 8 јануара 1955 године.

Digitized by Google

У току 1954 године одржано је 9 састанака од којих је један ванредан. За време летњег школског распуста није било састанака. Одржана су 3 предавања и приказан један филм:

1) Др инж. *Панта С. Тутунић*: О атомској енергији.

2) Проф. ВПШ *Радмила Марковић*: Оксидација и редукција.

3) Проф. II Више гимн. *Олга Рудски*: О структури материје.

4) Приказан филм: Нафта.

Предавања др инж. *Панте С. Тутунића* и проф. *Олге Рудски* одржана су и на Народном универзитету.

На осталим састанцима расправљана су стручна питања у вези са наставом хемије. У циљу што успешнијег извођења наставе хемије извршен је обилазак наставника хемије у осмогодишњим и другим школама у граду. При томе је Савету за просвету и културу НО-а града Крагујевца указано на потребу за оснивање и употпуњавање збирки за хемију, како би експеримент заузео право место у настави хемије. Подружница има пуну подршку у раду од стране Савета за просвету и културу, који је и ове године омогућио одлазак члановима Подружнице на IV Саветовање хемичара НРС у Београду.

Извештај о раду Подружнице у Зрењанину гласи:

Број чланова при крају 1954 године износи 56. Овај број се у току године био попео и на 60 чланова, али је у последњих неколико месеци неколико чланова премештено из Зрењанина, тако да је садањи број 56 чланова.

У току 1954 године је одржано 16 састанака Подружнице и то: 10 пленарних састанака и 6 одборских седница. Приређене су и две другарске вечери. Пленарни састанци са предавањима одржани су просечно једанпут месечно, изузев у времену великог летњег распуста, када ови састанци нису одржавани, јер се у то време већина чланова налазила на годишњем одмору.

У овој години одржана су следећа стручна предавања:

1) Проф. *Филип Торде*: „Потенциометриска титрација".

2) Инж. *Вељко Микашиновић*: „Хроматографија скроба и декстрина" (оригиналан рад).

3) Проф. *Драгутин Ковалик*: „О индукцији и самоиндукцији" са експериментима.

4) Дипл. хем. *Даница Влаховић*: „О вискозитету и његовој примени у скробарству".

5) Др *Јован Туцаков*, професор Медицинске велике школе „О производњи пеницилина, стрептомицина и других антибиотика у ФНРЈ".

6) Др *Јован Туцаков*, професор Медицинске велике школе у Београду: „О алкалоидима из Strychnos tixifera, Curare и Curarin. Хемиски састав, особине и употреба".

7) Дипл. физ.-хем. *Бранислав Радак*: „Уобичајене методе мерења радиоактивности у радиохемији".

8) Дипл. хем. *Вукосава Јаношев*: „О употреби прехрамбеног скроба у пекарству".

9) Наставник *Роберт Херке*: „О изотопима".

Предавања су пропраћена дискусијама.

И поред уложених напора и заузимања од стране Управе и ове године је Подружница била слабог материјалног стања. Од стране Народног одбора града Зрењанина била је почетком јануара одобрена субвенција нашој Подружници од динара 80.000.— која је у априлу месецу приликом редукције буџета избрисана. Раднички савети неких привредних предузећа (нпр. Предузеће за обраду дувана) су нам

Digitized by Google

одобрили новчане субвенције, али је Народна банка оспорила исплате ових субвенција. Тако су нам осим чланарине једини приходи били дотираних динара 10.000,— од стране Централне управе Српског хемиског друштва у Београду. Од овог су намирени најпотребнији материјални издаци око стана одн. огрева, тако да је за извршење друштвених циљева врло мало остало. Набављено је ипак у овој години око 35 књига и часописа за друштвену библиотеку. Како се из благајничког извештаја види, салдо за пренос у 1955 годину износи свега динара 153.—.

Приређене су две другарске вечери у току ове године ради међусобног бољег упознавања чланова и подизања другарства међу њима. Прво другарско вече приређено је 10. IV. 1954 године у друштвеним просторијама које је било врло добро посећено од стране чланова и њихових породица. Друго другарско вече приређено је 29. IX. 1954 године у дворани Хотел „Војводина" ради опроштаја са чланом оснивачем и чланом Управног одбора Подружнице инж. *Вељком Микашиновићем*, који напушта Зрењанин.

У току ове године није одржана ниједна научна екскурзија због недостатка материјалних сретстава, мада је планирана била — уколико би се сретства набавила — у заједници са новосадском Подружницом научна екскурзија за Сисак, Цапраг и Загреб. Управни одбор је одржао у току целе године присан контакт са Подружницом Српског хемиског друштва у Новом Саду.

Децембра месеца протекле године основана је нова Подружница у Суботици. Судећи по интересовању чланова ове наше нове Подружнице за рад Друштва, као и по учешћу на Саветовању, успех у будућем раду неће заостати за раније основаним подружницама нашега друштва. На оснивачкој скупштини суботичке Подружнице одржао је предавање др *А. Леко*. „Валентно стање и оксидационо-редукционе реакције".

У Српско хемиско друштво уписано је укупно 873 чланова. Од овога броја на друштво у Београду долази 688 чланова, а на подружнице 190 чланова. У току протекле године уписало се у Београду 164 нових чланова, а у подружницама 49 .

У 1954 години Српско хемиско друштво је изгубило четири члана: заслужног дугогодишњег члана Управе, благајника инж. *Зору Марковић*, инж. *Милорада Лалића*, доцента Технолошког факултета, инж. *Душана Костића* и инж. *Бланку Дамјановић*.

Преко својих претставника Српско хемиско друштво било је заступљено у Унији хемиских друштава ФНРЈ која је основана почетком 1954 године, с циљем да координира рад хемиских друштава у нашој земљи и да их заступа у Интернационалној унији за чисту и примењену хемију.

Управни одбор је у протеклој години одржао 5 седница Управног са Надзорним одбором, поред извесног броја састанака претседништва и секретаријата Друштва.

За извршење изнетога дугујемо захвалност нашем чланству и члановима Управе, а нарочито Савету за просвету и културу НР Србије на помоћи, подршци и дубоком разумевању за нашу делатност.

Извештај о стању благајне Српског хемиског друштва прочитао је инж. *Владимир Алмажан*.

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

Пошто је саслушала све извештаје, Скупштина их је примила без примедаба и дала је разрешницу старој Управи.

Бивша Управа Српског хемиског друштва предложила је Годишњој скупштини:

1) Да се V Саветовање хемичара Србије и Годишња скупштина V Саветовања да буде „Хемија и технологија угља, нафте и гаса"
2) Да годишња чланарина буде 400 динара.
3) Да претплата за Гласник буде 2 000 динара годишње.

Digitized by Google

Први и трећи предлог Скупштина је усвојила без дискусије, док је други предлог после краће дискусије усвојен с тим да студенти, плаћају и надаље чланарину од 200 динара годишње.

У име наставне секције дипл. хем. *Миленко Милић* је прочитао закључке ове секције Српског хемиског друштва, донете на састанку одржаном у оквиру IV Саветовања хемичара Н. Р. Србије.

Чланови друштва, које је Кандидациони одбор предложио и Годишња скупштина изабрала за чланове Управног и Надзорног одбора Српског хемиског друштва, конституисали су се на заједничкој седници, одржаној 11-II-1955 год., овако:

Управни одбор

Претседник: *Панта С. Тутунџић*

Потпретседници: *Вукић М. Мићовић, Милош Младеновић* и *Александар М. Леко*

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

Благајници: *Владимир Алмажан* и *Момир С. Јовановић*,

Књижничар: *Спасоје Ђорђевић*

Чланови: *Василије Антонов, Станимир Арсенијевић, Боривоје Л. Бастић, Даница Безуховић, Бранко Ј. Божић, Војислав Борјановић, Драгомир Витороваћ, Александар Ф. Дамански, Дејан Делић, Ђорђе Димитријевић, Радмила Жежељ, Јован Илић, Персида Илић, Чедомир Јеник, Кајица Јузбашић, Виктор Кунц, Ђорђе Лазаревић, Миленко Милић, Никола Милутиновић, Михаило Љ. Михаиловић, Момчило Ст. Мокрањац, Глигорије Мундрић, Милан Б. Пајевић, Драгомир Пејчић, Ненад Радошевић, Славко Рашајски, Слободан Ристић, Милица Симић, Синиша Станковић, Ђорђе Стефановић, Павле Тршинац, Миленко Ћелап, Александар Хоровиц, Ференц Чисар*

Надзорни одбор

Претседник: *Светолик Дреновац*

Чланови: *Ксенија Малетић-Сиротановић, Озра Таћић-Јањић, Миољуб Тодоровић, Јован Ћирић*

Редакциони одбор

Уредник „Гласника“: *Панта С. Тутунџић*

Уредници „Хемиског прегледа“: *Дејан Делић, Миленко Милић* и *Славко Рашајски*

Чланови: *Дејан Делић, Ђорђе М. Димитријевић, Александар М. Леко, Миленко Милић, Вукић М. Мићовић, Милош Младеновић, Славко Рашајски, Ђорђе Стефановић, Павле Тршинац, Панта С. Тутунџић, Александар Хоровиц*

Секција за популаризацију хемије

Станимир Арсенијевић, Војислав Борјановић, Слободан Кончар-Ђурђевић, Глигорије Мундрић, Слободан Ристић, Александар Хоровиц

Digitized by Google

Наставна секција

Даница Безуховић, Радмила Жежељ, Персида Илић, Виктор Кунц, Александар М. Леко, Миленко Милић, Вукић М. Мићовић, Милош Младеновић, Милица Симић, Синиша Станковић, Павле Трпинац

Одбор за енциклопедијски речник

Ђорђе М. Димитријевић, Александар М. Леко, Вукић М. Мићовић, Милош Младеновић, Момчило Ст. Мокрањац, Павле Трпинац, Панта С. Тутунџић, Александар Хоровиц

Секција за терминологију

Ђорђе М. Димитријевић, Александар М. Леко, Миленко Милић, Вукић М. Мићовић, Милан Б. Пајевић, Слободан Ристић, Александар Хоровиц

Одбор за припрему V Саветовања хемичара Н. Р. Србије

Владимир Алмажан, Боривоје Л. Бастић, Драгомир Витороиић, Александар Ф. Дамански, Слободан Кончар-Ђурђевић, Никола Милутиновић, Ненад Радошевић, Синиша Станковић, Панта С. Тутунџић, Александар Хоровиц, Велимир Цанић

На својим Годишњим скупштинама подружнице Српског хемиског друштва изабрале су своје Управне одборе за 1955 г.

Управа Подружнице у Новом Саду

Претседник: *Виктор Кунц*
Секретар: *Зорица Николић*
Благајник: *Александар Бутор*
Чланови: *Тамара Марић, Ладислав Савић*
Надзорни одбор: *Нестор Мина, Фрања Ритер, Христина Симоновић*

Управа Подружнице у Нишу

Претседник: *Станимир Арсенијевић*
Секретар: *Драгослав Павловић*
Благајник: *Бранко Раденковић*
Надзорни одбор: *Чедомир Арсић, Душан Радовановић*

Управа Подружнице у Крагујевцу

Претседник: *Василије Антонов*
Секретар: *Владимир Вељовић*
Благајник: *Јелица Оташевић*
Чланови: *Радослав Коцић, Вера Стаменковић*

Digitized by Google

Управа Подружнице у Зрењанину

Претседник: *Војислав Борјановић*
Секретар: *Јанош Јозо, Вера Михаиловић*
Благајник: *Вера Божић*
Библиотекар: *Ђурђица Межнар*
Чланови: *Сигмунд Волф, Миливој Мољац, Драгомир Протић*

Надзорни одбор: *Вукосава Јаношев, Ласло Месарош, Роберт Херке*

Управа Подружнице у Суботици

Претседник: *Ференц Чисар*
Потпретседници: *Бела Гоклер, Павле Калмар*
Секретар: *Мирјана Дулић, Србинка Ниньков*
Благајник: *Маргита Хегедиш*
Библиотекар: *Ласло Хорват*

Надзорни одбор: *Добрила Богојевац, Андрија Калмар, Марко Остроғонац*

Нови чланови Српског хемиског друштва

[Примљени на седници од 13 јануара 1955 године

1. Антонијевић Богомир Ж., инж., Рудар.-топион. базен, Лабораторија, Бор
2. Беркеш Иван, А., др хем., Медицински факултет, Скопје
3. Бојић Мирко, Д., студ. физ. хемије, Врањска 27, Београд
4. Венечанин Емилијан, Д., апсолв. физ. хемије, Николе Стефановића 13, Београд
5. Веселиновић Милорад, инж. Н., Леце код Лесковца. Рудник злата, олова и цинка „Леце"
6. Вујнић Веселин, студ. физ. хемије, Змај Јовина 23, Београд
7. Вучковић Јован, Л., инж., Првомајска бр. 3, Параћин
8. Дакић Душанка, Н., инж., „Електропројект", Чемалуша 2а, Сарајево
9. Ђокић Душан, Т., инж., Теодора Драјзера 10 б, Београд
10. Ђорђевић Никола, апсолв. технолог., Франше Д'Епере 6/II, Београд
11. Живановић Миљана, А., дипломац технолог., Владетина 24, Београд
12. Јовановић Милан, Н., наставник, В. Пантовића 19, Титово Ужице
13. Јокић Тодор, М., студ. хемије, Пошт. фах 522, Београд
14. Кнежевић Живојин, В., студ. физ. хемије, Косовска 39, Београд
15. Кнежић Влајко, Л., дипл. хем., Ранкеова 16, Београд
16. Кобиларов Нестор, Л., студент физ. хемије, Доситејева 21, Нови Сад
17. Крајчиновић Матија, инж., Кршњавога 25, Загреб
18. Марковић Михаило, Ј., апсолв. физ. хемије, студент. Град-Нови Београд
19. Милошевић Христивоје, студ. хемије, студент. Град-Нови Београд
20. Паштровић-Чикара Душанка, инж., Св. Марковића 6, Београд
21. Рајић Србобран, Р., апсолв. физ. хемије, Дечанска 31, Београд
22. Ристановић Радмила, дипломац технологије, Пожаревачка 22, Београд
23. Сорајић Владан, Б., студ. физ. хемије, Македонска 21, Београд
24. Стојић Коста, С., апсолов. технологије, Далматинска 78, Београд
25. Топаловић Љубица, П., инж., Логавина 32, Сарајево
26. Узелац Гроздана, В., наставница, Осмогод. школа „Ђ. Јакшић" Кикинда
27. Урошевић Владета, В., студент физ. хемије, Војводе Мишића 43а, Београд

Digitized by Google

Примљени на седници од 11 фебруара 1955 године

1. Адиљи Абдулхамид, Р., наставник, Боре Вукмировића 20, Приштина — Грмија
2. Алексић Зора, К., инж., Огњена Прице 27, Београд
3. Анђелковић Милутин, Ж., дипл. хем., Нушићева 7, Београд
4. Будимировић Мила, Н., дипл. фарм., Косанчићев Венац 1а, Београд
5. Валчић Даринка, Ф., инж. агр., М. Орешковића 42, Власотинци
6. Велимиров Мирјана, Д., дипл. хем., Војвода Мишића 32, Кикинда
7. Вељовић Десанка, В., дипл. хем., Главашева 7, Петровац на Млави
8. Видгај Фрањо, И., инж., Ивана Милутиновића 32, Београд
9. Вујовић Верица, М., дипл. хем., Толстојева 13, Београд
10. Вукићевић Владан, Д., инж., 14 Децембар, Београд
11. Вуковић Данило, В., дипл. хем., Солана — Улцињ
12. Вуковић Драгољуб, В., инж., Грчића Миленка 3, Београд
13. Вукосављевић Јованка, Ж., дипл. хем., Народног фронта 39, Београд
14. Вукотић Слободан, М., дипл. хем., Лоле Рибара 46, Београд
15. Вучуровић Душан, М., студ. технолог., Булевар Револуције 75, Београд
16. Георгијевић Видосава, М., дипл. физ.-хем., Београдска 19, Панчево
17. Гуштак Еуген, инж., Мажураниćев Трг 7, Загреб
18. Давинић Миодраг, С., инж., Св. Милетића 6, Панчево
19. Делари Владимир, М., инж., „Магнохром", Краљево
20. Вучићевић Душанка, Ј., настав., Стојанке Радосавић 5, Неготин-Крајина
21. Живанов Живојин, С., дипл. физ.-хем., Витановачка 21, Београд
22. Живановић Живадина, Д., инж., Максима Горког 33, Ријека
23. Зоговић Благоје, М., дипл. хем., Ст. Сремца 2, Београд
24. Исковић Милица, С., инж., Браће Грима 6, Београд
25. Јаношевић Гордана, О., дипл. хем., Пека Дапчевића, Стара Пазова
26. Јанчевска Мирослава, Д., Филозофски факултет, Гази-Баба, Скопје
27. Јеремић Љубинко, Д., дипл. хем., Маршала Тита 179, Титово Ужице
28. Јовановић Оливера, С., хем. — техн., Пролетерских бригада 21, Београд
29. Калуђеровић Милица, А., дипл. хем., Булевар Револуције 26, Београд
30. Клајић Светозар, Б., инж., Косовска 11, Опатија
31. Кнежевић Ранко, М., инж., Дринчићева 24, Београд
32. Коцева Даринка, дипл. хем., Вардарска 38, Скопје
33. Кркић Драгослав, В., тех.—хем., Нова Колонија 75, Лучани
34. Кузманчев Јован, Н., тех.—хем., Лабораторија Ливнице, Кикинда
35. Лазаревић Милан, Н., дипл. хем., Радоја Дакића 48, Београд
36. Лазовић Обрад, Б., инж., хотел „М. Б.", Лучани
37. Мамузић Радмила, апсолв. хем., Гепратова 7, Београд
38. Мариновић Драган, А., апсолв. хем., Будимска 35, Београд
39. Матић-Белић Олга, В. дипл. хем., Лоле Рибара 87, Београд
40. Машић Владимир, Б., настав., Милоја Закића 52, Крушевац
41. Милићевић Љубинко, А., настав., Вила Лечењски, Врњачка Бања
42. Миловановић-Милојков Јованка, Б., инж. шум., Виша гимназија, Нови Пазар
43. Милосављевић Јован, Р., инж., Булевар Револуције 38, Београд
44. Милутиновић Вера, Д., агроном, Маршала Тита 157, Аранђеловац
45. Милутиновић Десимир, Д., настав., Бачина, Срез темнићки
46. Миљковић Момчило, А., лаборант, Трг Братства и Јединства 5, Београд
47. Михајловић Јелица, М., дипл. хем., Дим. Туцовића 6, Панчево
48. Никитовић Зора, М., инж., Милана Ракића 42, Београд
49. Николић Максим, Т., инж., Кнеза Милоша 43, Београд
50. Николић Никола, С., инж., Трг Иве Лоле Рибара 1, Беочин
51. Николић Петар, В., студ. технологије, Ђуре Ђаковића 30, Београд
52. Николовски Миле, А., дипл. хем., Илинденска 57, Скопје
53. Пантелић Боривоје, Д., настав., Трг Ослобођења 3, Љиг
54. Пауовић Никола, В., дипл. хем., Ст. Сремца 2, Београд
54а Пејчић Драгомир, инж. Геол. рударски и технолошки завод, Београд
55. Плавшић Радена, М., инж., Загребачка 3, Београд
56. Поповић Бранко, Ј., инж., Страхинића Бана 33а, Београд

Digitized by Google

57. Поповић Драгољуб, Н., инж., Кирила и Методија 33, Скопје
58. Правица Анђелија, М., дипл. физ.—хем., Граничарска 8, Београд
59. Првуловић Боривоје, К., настав., IX Бригаде 15, Неготин-Крајина
60. Радовац Христина, Ч., настав., Цара Душана 66, Земун
61. Раичевић Петар, В., инж., „Зорка", Шабац
62. Рачић Михајло, Д., настав., Крњево, код Велике Плане
63. Ристић Момчило, М., инж., Војводе Бране 7/I, Београд
64. Сербин Домна, П., дипл. хем., Милоша Обилића 18, Шабац
65. Славка Марија, Љ., наставница, Римски шанчеви 35, Оџаци
66. Стојсављевић Милан, Т., инж., Његошева 8, Београд
67. Стеванчевић Душан, Б., инж., Призренска 6/II, Београд
68. Стембергер Вида, Ј., дипл. хем., Бориса Кидрича 54, Ријека
69. Соколовић Есма, А., дипл. фарм., Баба Вишњина 11, Београд
70. Стефановић Душан, С., инж., Петра Кочића 6а, Београд
71. Стефановић Милорад, С., инж., „Зорка" хем. индустрија, Шабац
72. Стојановић Теодора, И., инж., Немањина 42, Београд
73. Тевељац-Шпадијер Мирјана, наставница, Поштанска 2, Ср. Карловци
74. Томовић Милош, Н., инж., Катићева 14, Београд
75. Туркмановић Ајниja, апсолв. хем., настав., Ш. Мусића, Нова Варош
76. Чорбић Живана, О., дипл. хем., Симе Милутиновића 12/II, Београд
77. Форманек Зоран, Б., апсолв. хем., Кнез Михаилова 34/III, Београд
78. Хрустановић Касим, С., инж., Мали Алифаковац 8/I, Сарајево
79. Цар Младен, М., студ. технологије, Булевар Револуције 75, Београд
80. Цветковић Никола, Ј., наставник, Варварин
81. Шантрић Ружица, М., наставница, 17 Новембра бр. 23, Пећ
82. Антонијевић Верица, Г., апсолв. физ. хем., Француска 22, Београд
83. Ђурковић Братимир, апсолв. металургије, Технол. факултет, Београд
84. Ђурковић Драгица, апсолв. металургије, Технол. факултет, Београд
85. Змбов Киро, Ф., апсолв. физ. хем., Добрачина 46, Београд
86. Манојловић Љубица, апсолв. физ. хем., Цара Лазара 10/V, Београд
87. Пупезин Јован, Д., апсолв. физ. хем., Кумановска 12, Београд

Подружница Суботица

1. Зомбори Андраш, Ј., наставник, Мајурска, Суботица
2. Кун Ладислав, Л., инж., Штросмајерова 10, Суботица
3. Лихт Антун, Ј., др мед., Ж. Зрењанина 8, Суботица
4. Ђари Силвестер, С., техн. хем., Р. Кончара 1, Суботица

Подружница Крагујевац

1. Антонијевић Слободан, лаборант, Средња техничка школа, Крагујевац
2. Влајчић Видоје, инж., Средња техничка школа, Крагујевац
3. Кошић Радосав, наставник, Средња техничка школа, Крагујевац
4. Ћирковић Драган, наставник, Средња техничка школа, Крагујевац
5. Филиповић Љубица, дипл. хем., Крагујевац

ERRATA

Књига 19, св. 7 — Vol. 19, No. 7 (1954)

Страна (Page) 447, ред (ligne) 14, 19, 22, 28, одоздо (en remontant), место (au lieu de) 170° C, треба (lire): 17° C.

Digitized by Google

Библиографија

Др. Александар Леко и *Радмила Жежељ*: **Неорганска хемија** II. део. За седми разред гимназије.— Београд, 1954. 8°. 133. Издање Предузећа „Знање".—

Подухват да се настави хемије у два виша разреда гимназија у Србији, VI и VII, да уџбеник *Неорганске хемије* с обзиром на градиво, прописано наставним планом и програмом Савета за просвету, науку и културу НР Србије под бр. 16896 од 5. VIII. 1952, остварили су аутори *Др. А. Леко* и *Рад. Жежељ*, давши ове, 1954 године и други део свог прошлогодишњег уџбеника. Први део његов сигнализирали смо већ у првој свесци књ. 19 (1954) стр. 71 *Гласника хемиског друштва;* он је био намењен настави и ученицима VI. разреда, а овај II. део циља на употребу у VII. разреду и увелико је наставак претходног дела.

Ко пажљиво прегледа овај други део овог уџбеника, мораће одмах опазити да се он, као и I. му део, по излагању и обради унесеног градива битно разликује не само од готово свих наших до сад употребљаваних средњешколских и универзитетских, махом енциклопедијских и шаблонских уџбеника, већ и од гледишта на коме стоји прописани програм за ову наставу у овом разреду. *Неорганска хемија* ових аутора већ и првим, а нарочито овим другим делом, уноси у наставу и на овом ступњу модерно, па иако у многоме и у науци још само хипотетично гледиште на суштину хемијских појава и збивања. То гледиште оснива се на модерном физичко-хемијском схватању проблема о структури материје. И сматрајући хемију поглавито као науку о материјама и променама, које се врше са материјама, аутори своде све хемијске реакције на електронски механизам елементарних атома и молекула, који се изводи по извесној правилности, условљеној хемијским законима. Отуда је дошло да је у оба дела овог уџбеника, а посебице у другом, нарочито и истакнут велики значај Мендељевљевог периодног система, па је, стављајући га на првим странама овог другог дела, на том основу извршена и систематизација приказаних хемијских елемената, њихових спојева, особина и односних реакција. Уз то, и како су извесне реакције и појаве врло компликоване и у многом објашњиве само дубљом студијом периодног система и електронске механике („Валентно стање", распоред електрона, место елемента, редни или атомски број итд.), то је постало неопходно стално имати пред очима и саму таблицу периодног система и њеним подацима тумачити суштину односних појава. Обзири пак на прописе наставног програма за овај ступањ наставе, као и лична концепција аутора, били су разлог да су при излагању особина и реакција појединих периодних група дати и прикази најважнијих хемијско-технолошких знања о појединим елементима и њиховом значењу за науку и праксу. Кад се свему овоме дода још и то да су концепција о структури материје и електронска теорија као основ тумачењу свих хемизама изложени с најстрожијом логичношћу и дијалектиком, као и да су на погодним местима изложена и поглавља о радиоактивним појавама и распрострањењу елемената у природи, имаће се већ и по томе довољан увиђај у садржину и природу овог у истини оригиналног уџбеника у нас.

Нема сумње да се појава једног оваквог дела, па и као уџбеника у средњошколском образовном систему, може само поздравити и ми смо то учинили већ и приказом прве свеске. То, дабогме, важи и за ову, другу књигу. Али поред свега тога чини нам се да баш овај други део отвара с друге једне, и та организационо-педагошке стране, питање: да ли ће у нас један овакав уџбеник постићи циљ, који ова настава треба да постигне? И то баш с обзиром на наше прилике за ову наставу: недовољно версиран наставнички кадар, недовољна снабдевеност у потребној апаратури, оскудица школских просторија, прилагођених овој настави, и врх свега претходна спрема и каптивна моћ ученика, пред које се ово наставно градиво износи. Хемија је наука, којом се уз

Digitized by Google

физику данас служе врло многе друге, природне и физичке науке, а ни минералогија и геологија се не могу ни замислити без претходне солидне припреме бар из неорганске хемије. Лако се међутим уверити да поред свега тога што данашњи наставни планови и програми наших средњих школа предвиђају ову наставу у неколико разреда (IV, VI, VII и VIII) и два ступња, нижи и виши, ипак они не претстављају рационалан континуитет и не стоје у довољној међусобној вези ни садржином ни положајем на оправданом месту. Сама неорганска хемија, тако потребна абиологији, стоји главним делом тек у VII разреду, као и геологија и минералогија, за које се њено знање већ претпоставља и која се на њој оснивају. У IV. разреду, на прилику, којим се завршава један образовни циклус (завршни разред осмогодишњих школа и нижих гимназија) и не помињу се извесни елементи и појаве од значаја за праксу и обичан живот (алкални и други метали, радиоактивитет итд.), нема уопште минералогије, нити се ту тражи познавање извесних минералних појава и тела, чије знање помаже изграђивању рационалног и позитивног ученикова погледа на свет и природу, а којем је најпогоднија место уз хемију итд. Све то, чини нам се, мора утицати на израду уџбеника ове врсте и на вишем курсу, па је, извесно утицало и на овај, који већ од првих страница третира теорију, схватљиву тек на основу довољног, претходног експерименталног познавања и тела и појава. У том погледу, чини нам се, као да и сам овај уџбеник, нарочито другим делом, превиђа ону недовољну претходну спрему ученичку, и улази већ одмах у излагање тако суптилне материје, као што је природни систем елемената и атомска структура. Може бити да би се, на прилику, и сам периодни закон, који је резултат тако великог броја експерименталних чињеница и опсервација, лакше схватио и циљу послужио, кад би дошао после неког извесног излагања експерименталних факата код метала, тј. као синтеза стечених знања о извесном броју металa, чији електронски распоред и друге особине откривају после већ и на први поглед сродност и основу за разврставање у групе и периоде. Само све то, што није предвиђено ни прописаним програмом, као и она друга организациона питања, чини предмет посебне дискусије, а овај се уџбеник морао држати првенствено онога што је прописано. У осталом аутори су врло добро учинили што су ипак у дело унели и приличан део градива, који програм не предвиђа, али без кога би циљ био несавршен и ствар губила од значаја. У том погледу мислимо још само да је таблици елемената, стављеној на крају књиге на стр. 132 много пре било место негде на стр. 17 или 18 уз излагање периодног система и као основа или увод у структуру атома, као и да је поглављу о инертним гасовима, којим овај део књиге започиње (а програм га не предвиђа) могао претходити кратак увод или објашњење уопште о којим ће се елементима у књизи говорити (у I су делу неметали). Иначе још и при тумачењу таблице и периодног система могло би се и нарочито указати да ови гасови стоје у таблици не само као група (вертикални ред) већ и као извесна карактеристика, завршетак периода (хоризонтални ред). Неслагање у симболу елемента с редним бројем 71 (Lutecium, Lu) у таблици елемената (с. 132) са симболом и именом (раније) истог елемента (Ср) у прегледној таблици периодног система случајна је и можда техничка омашка. Само то све не умањује значај овог брижљиво рађеног списка, који ће исто као и први део послужити не само као уџбеник већ још више као добродошло инструктивно дело наставницима, који не би били у могућности да се упознају с модерним теоријама сличних, методски обрађених дела из страних литература (На прилику: *Паулинг*, Општа хемија и др.)

Београд, 1954 г.

проф. *А. Станојевић*

Digitized by Google

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović*: Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Liquid Systems of Orthophosforic Acid with Sulfuric, Acetic, Valeric and Isovaleric Acids Respectively 3

Natalija Belegišanin: Quenching Action of some Metals on the Fluorescence of Uranium in Sodium Fluoride Melts 28

Velimir D. Canić: L'étude potentiométrique des acides pyridinedicarboxyliques 29

Momir S. Jovanović: Modifikation einer Methode zur schnellen elektroanalytischen Antimon-Zinntrenung 39

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за целу 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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 хем. друштва код Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

ПАЖЊА АУТОРИМА

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

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) *извод* на нашем језику и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој или милиметарској хартији и то око 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

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

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.5 7
2

Књига 20 1955 Свеска 2

THE JOHN CRERAR LIBRARY
SEP 6 1955

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ:

Страна

Панта С. Тутунић, Милица Лилер и *Ђура Косановић:* Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ацетамида са ортофосфорном и дихлорсирћетном киселином 73

Велимир Д. Цаниħ: Константе дисоцијације хидразида и амида пиридинмонокарбонских киселина 85

Александар Хоровиц, Радмила Стаменковић и *Весна Драговић:* Прилог познавању етара целулозе IV Зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције 95

Александар Ф. Дамански и *Милица Милосављевић-Јовановић:* Прилог познавању нових деградационих производа *L*-аскорбинске киселине у растворима разних *pH* вредности . . . 113

Момир С. Јовановић и *Стеван Ђ. Јанковић:* Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата I . 121

Момир С. Јовановић и *Стеван Ђ. Јанковић:* Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата II . 127

Александар Ф. Дамански и *Сава Г. Станимировић:* Витамин *C* и друге јако редуктивне материје у листу винове лозе у току вегетационе периоде 135

Момчило Ст. Мокрањац и *Зора Филиповић-Павковић:* Садржај кобалта у нашим пашњацима 143

Марија Митровић: Спектрохемиска анализа нафте са неких наших налазишта 153

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић,* проф. инж. *Ђ. Димитријевић,* проф. др *А. М. Леко,* дипл. хем. *М. Милић,* проф. др *В. М. Мићовић,* проф. др *М. Младеновић,* проф. инж. *С. Рашајски,* проф. др *Ђ. Стефановић,* проф. др *П. Трпинац,* проф. др инж. *П. С. Тутунић,* проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 20 1955 Свеска 2

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ацетамида са ортофосфорном и дихлорсирћетном киселином*)

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

У нашим ранијим радовима (1, 2, 3) испитано је понашање ацетамида у бинарним смешама са слабим нижим масним киселинама с једне стране и са јаком сумпорном киселином с друге стране. Као допуна овим сазнањима студирано је и понашање ацетамида према двема киселинама интермедијарне јачине: фосфорној ($K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1{,}96 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$ (18°) (4)) и дихлорсирћетној ($K_{25^0} = 5{,}4 \cdot 10^{-2}$(5)), које се знатно разликују у погледу своје структуре. Док фосфорна киселина има извесних сличности у структури са сумпорном киселином, дотле дихлорсирћетна киселина има више сличности по унутрашњој грађи са нижим масним киселинама. Знатна разлика у унутрашњој структури ове две киселине и њихова приближно једнака јачина као киселина долазе до изражаја у чињеници да се ове две киселине међусобно не мешају.

Наша испитивања обухватила су израду кривих вискозитета, електричне проводљивости, индекса преламања и густина на температурама од 25° и 40° (изузев вискозитета система са фосфорном киселином који је рађен само на 40°). Сва одређивања вршена су до 70 мол % ацетамида, јер смеше са више ацетамида на наведеним температурама кристалишу, али су екстраполисана до 100% ацетамида употребом раније нађених вредности за особине ацетамида у прехлађеном стању (2). Поред тога израђен је и дијаграм стања ацетамида са фосфорном киселином. Израда дијаграма стања са дихлорсирћетном киселином није успела, због преласка смеша у стакласто стање на нижим температурама. Дијаграме стања

*) Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

ацетамида са монохлорсирћетном и трихлорсирћетном киселином израдио је *Альбанский* (6) и констатовао да се у оба система стварају једињења типа 1 мол амида: 1 мол киселине и 1 мол амида: 2 мола киселине.

Ацетамид је справљан као и раније (1, 2) прекристалисавањем из бензола ацетамида *B. D. H.* или *E. Merck* и имао је тачку топљења 80,5°.

Фосфорна киселина је справљана на исти начин како је наведено у ранијем раду (7) и имала је исте особине, како се види из таблица.

Дихлорсирћетна киселина је била производ *B. D. H.* laboratory reagent. Пречишћавана је дестилацијом у вакуму. Добијена је киселина следећих особина: тачка топљења 12°, $n_{25°} = 0{,}0650$, $n_D^{25°} = 1{,}46487$, $d_{40}^{25°} = 1{,}5580$, $\varkappa \cong 2 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$. Ови подаци у поређењу са подацима које наводи *Huntress* (9) показују да је ова киселина била доброг квалитета.

Дијаграм стања система ацетамид — фосфорна киселина било је тешко израдити због великог вискозитета смеша и њихове склоности ка потхлађивању. Једино смеша 1:1 кристалише релативно лако уз издвајање кристала једињења са тачком топљења 46,5°. Тачке топљења свих осталих смеша из којих кристалише једињење могле су бити одређене само на основу кривих хлађења. Ова одређивања сигурнија су у близини максимума тачке топљења (±1°), а све мање сигурна уколико се кристализација одиграва на нижим температурама (могућа отступања до 3°). Еутетичка тачка између фосфорне киселине и једињења 1:1 није могла да буде достигнута.

Дијаграм стања система са дихлорсирћетном киселином није могао да буде довршен, јер су смеше између 20 и 60 мол % ацетамида постајале на нижим температурама вискозне и стакласте и нису могле да кристалишу. Грана дијаграма на којој се издваја ацетамид могла је да буде одређена, а такође и грана на којој се издваја дихлорсирћетна киселина, мада су смеше из којих она кристалише врло склоне потхлађивању.

Одређивања вискозитета вршена су *Ostwald*-овим вискозиметром. Вискозитет система са фосфорном киселином је врло висок, те је због дугих времена истицања на 25° крива израђена само на 40°. Одређивања проводљивости су вршена у две посуде, од којих је једна била раније употребљеног типа (9), а друга је била мањег капацитета са две блиско постављене глатке платинске електроде. Одређивања индекса преламања и густина вршена су како је раније описано (9, 10).

Резултати и дискусија

Резултати су приказани у таблицама 1—8 и на сл. 1—4. Из дијаграма стања система ацетамид — фосфорна киселина

Digitized by Google

(таблица 1) види се да ове две компоненте граде једињење 1:1, које претставља примарни фосфат ацетамида. У систему са сумпорном киселином (3) било је на основу дијаграма стања и вискозитета извесних индикација о постојању и неутралног сулфата поред киселог, мада се није могао искристалисати. Други и трећи ступањ јонизације фосфорне киселине нису довољно јаки, да би довели до стварања једињења са ацетамидом у кристалној фази.

Таблица 1

Дијаграм стања система ацетамид — фосфорна киселина

Мол % амида	Температура кристализације °C	
0	41,0	
4,95	32,0	
9,72	23,0	
14,99	8,0	
.....	.....	Еутектикум
30,04	15,0	
34,03	28,5	
39,88	41,5	
45,08	45,5	
50,16	46,7±0,5	Једињење
54,95	45,0	
60,30	40,0	
62,63	36,5	
69,75	24,0	
.....	.....	Еутектикум
73,38	34,0	
75,97	44,5	
80,69	56,5	
89,79	71,5	
100,00	80,5	

Дијаграм стања система са дихлорсирћетном киселином није могао бити завршен. Вероватно је да би у кристалној фази и овог система дошло до стварања једињења 1:1 или 1:2 или оба, као што је то случај у одговарајућим системима са монохлорсирћетном и трихлорсирћетном киселином, но са

Таблица 2

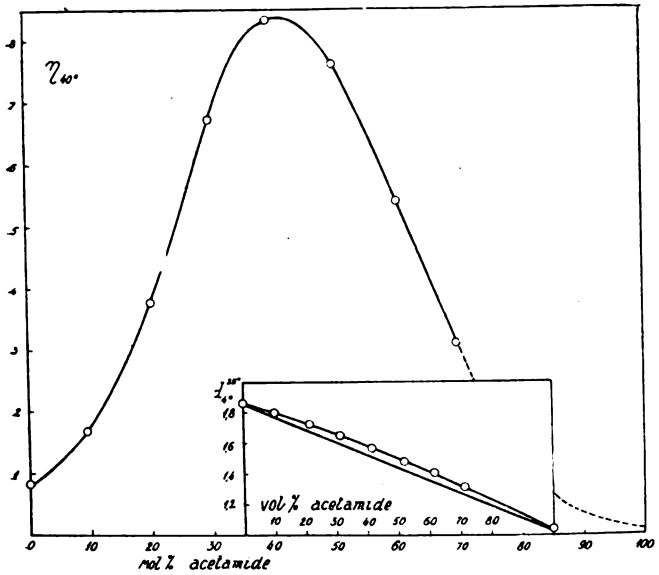
Вискозитет и густина
система ацетамид — фосфорна киселина

Мол % амида	Запр. % амида	η_{40°	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0	0,8488	1,8609	1,8497
9,72	10,40	1,674	1,7966	1,7860
20,29	21,54	3,775	1,7220	1,7110
30,04	31,65	6,736	1,6499	1,6388
39,88	41,71	8,848	1,5708	1,5595
50,16	52,05	7,616	1,4841	1,4728
60,30	62,09	5,421	1,3941	1,3827
69,75	71,32	3,119	1,3101	1,2986
100,00	100,00	(0,127)	(1,037)	(1,026)

Digitized by Google

друкчијим односима стабилности, условљеним различитом јачином дихлорсирћетне киселине и нижим температурама у овом систему, због ниже тачке топљења саме дихлорсирћетне киселине.

Крива вискозитета система са фосфорном киселином (табл. 2, сл. 1) сагласно са дијаграмом стања указује на ства-



Слика 1. Фосфорна киселина – ацетамид
Phosphoric acid — acetamide

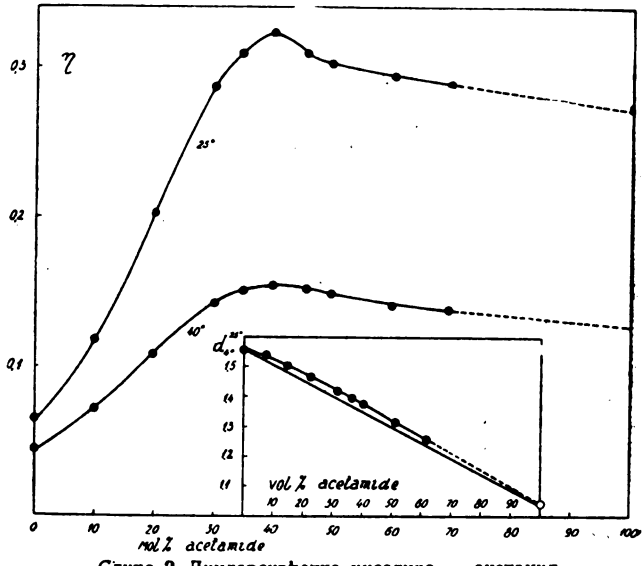
рање једињења 1:1 у овом систему, које је дисоцирано на компоненте, те је стога максимум вискозитета померен на страну вискозније фосфорне киселине. Позитивна отступања од адитивности код индекса преламања (табл. 3, сл. 3) и

Таблица 3

Индекс преламања система ацетамид – фосфорна киселина

Мол % амида	Запр. % амида	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,45030	0	1,44770	173
9,72	10,40	1,45434	465	1,45179	170
20,29	21,54	1,45844	941	1,45589	170
30,04	31,65	1,46160	1317	1,45895	177
39,88	41,71	1,46290	1506	1,45980	207
50,16	52,05	1,46290	1567	1,45950	227
60,30	62,09	1,46106	1442	1,45756	233
69,75	71,32	1,45854	1245	1,45414	293
100,00	100,00	1,4444	0	1,4400	293

Digitized by Google



Слика 2. Дихлорсирћетна киселина — ацетамид
Dichloracetic acid — acetamide

густина овога система (табл. 2, сл. 1) потврђују такође стварање једињења. Индекс преламања и густина екстраполисани су до 100% ацетамида, користећи вредности за густину и индекс преламања чистог ацетамида у прехлађеном стању, које су раније одређене (2). Види се да ове вредности добро одговарају и у овом систему. Максимално отступање од адитивности и индекса преламања и густине јавља се код 50 мол % ацетамида.

Електрична проводљивост система ацетамида са фосфорном киселином (табл. 4, сл. 4), истога је типа као и електрична проводљивост система нижих масних киселина са фосфорном киселином (7). Опадање проводљивости које изазива

Таблица 4

Електрична проводљивост
система ацетамид — фосфорна киселина

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	4,825	8,081	4,5
9,72	2,045	8,856	5,9
20,29	0,6623	1,485	8,3
30,04	0,2536	0,6451	10,8
39.88	0,1175	0,3080	10,8
50,16	0,0615	0,1603	10,7
60,30	0,0332	0 0838	10,1
69,75	0,0175	0,0442	10,2

Digitized by Google

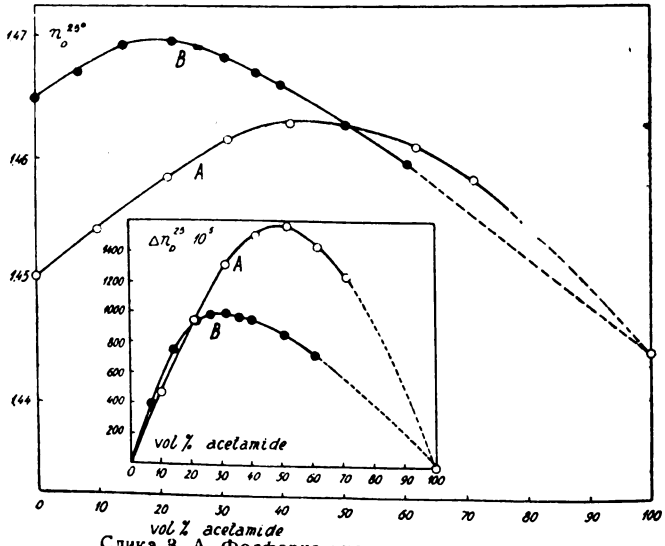
додавање ацетамида фосфорној киселини у овом систему је знатно брже него у системима са нижим масним киселинама, услед знатно наглијег пораста вискозитета. Иначе се о проводљивости ацетамида у фосфорној киселини ништа ново не би могло рећи у односу на већ речено приликом обраде проводљивости система фосфорне киселине са нижим масним киселинама.

Вискозитет система ацетамида са дихлорсирћетном киселином (табл. 5, сл. 2) показује такође максимум померен

Таблица 5

Вискозитет система ацетамид – дихлорсирћетна киселина

Мол % амида	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\eta_{25^0}}\cdot 10^2$
0	0,0650	0,0435	2,20
9,98	0,1184	0,0709	2,68
19,92	0,2035	0,1087	3,11
29,81	0,2869	0,1431	3,34
34,68	0,3093	0,1519	3,39
39,81	0,3226	0,1545	3,47
45,21	0,3087	0,1515	3,39
49,37	0,3037	0,1488	3,40
60,02	0,2955	0,1417	3,47
69,26	0,2900	0,1374	3,51
100,00	(0,272)	(0,127)	(3,55)



Слика 3. A. Фосфорна киселина – ацетамид
Phosphoric acid — acetamide
B. Дихлорсирћетна киселина — ацетамид
Dichloracetic acid — acetamide

Digitized by Google

на 40 мол% амида. Криве вискозитета овога система екстраполисане су до 100% ацетамида и показало се да су вредности вискозитета нађене раније (2) сувише ниске, што је јасно кад се има у виду да су тамо нађене вредности у ствари минималне. Пошто је у овом систему ацетамид вискознија компонента, то не може бити речи о неком померању максимума на страну вискозније компоненте. Положај максимума вискозитета стога не би по нашем мишљењу требало приписати настајању дисоцираног једињења 1:1, већ суперпозицији утицаја двеју равнотежа и то стварања једињења 1:1 и 1:2:

$$(I)\quad CH_3CONH_2 + CHCl_2COOH \rightleftarrows CH_3CONH_3^+ + CHCl_2COO^-$$

$$(II)\quad CH_3CONH_2 + (CHCl_2COOH)_2 \rightleftarrows CH_3CONH_3^+ + (CHCl_2COO)_2H^-$$

Захваљујући равнотежи (II) издвајају се у кристалној фази једињења састава 1 мол амида: 2 мола киселине у системима ацетамида са пропионском, монохлорсирћетном и трихлорсирћетном киселином (1, 6). Мада у систему са пропионском киселином утицај ове равнотеже није дошао до изражаја у особинама течне фазе (2), то не значи да не мора доћи до изражаја и у овом систему, у коме су ове равнотеже због јаче киселог карактера киселине више померене на десну страну.

Криве индекса преламања (табл. 6, сл. 3) и густине (табл. 7, сл. 2) овога система такође показују исправност

Таблица 6

Индекс преламања
система ацетамид — дихлорсирћетна киселина

Мол % амида	Запр. % амида	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
0	0	1,46487	0	1,45812	450
9,98	7,07	1,46730	888	1,45980	500
19,92	14,58	1,46930	741	1,46230	467
29,81	22,57	1,46968	943	1,46318	438
34,68	26,70	1,46920	980	1,46320	400
39,81	31,22	1,46818	995	1,46248	400
45,21	36,11	1,46708	960	1,46183	350
49,37	40,09	1,46614	948	1,45966	432
60,02	50,74	1,46300	852	1,45660	427
69,26	60,72	1,45976	732	1,45836	427
100,00	100,00	1,4444	0	1,4400	293

изабраних вредности за ове особине ацетамида у прехлађеном стању. Оне су конкавне према апсцисној оси и указују на стварање једињења у овом систему. Максимално отступање од адитивности у овом систему налази се и за индекс преламања и за густину на приближно 40 мол% амида као и код вискозитета. Исто овакво померање максималног отступања индекса преламања према киселини посматрали смо и у

Digitized by Google

Таблица 7

Густина система ацетамид — дихлорсирћетна киселина

Мол % амида	Запр. % амида	$d_{4^0}^{25^0}$	$d_{4^0}^{40^0}$
0	0	1,5580	1,5375
9,98	7,07	1,5316	1,5118
19,92	14,58	1,5016	1,4827
29,81	22,57	1,4648	1,4463
34,68	26,70	1,4437	1,4258
39,81	81,22	1,4196	1,4022
45,21	86,11	1,3928	1,3765
49,37	40,09	1,3709	1,3541
60,02	50,74	1,3115	1,2954
69,26	60,72	1,2564	1,2410
100,00	100,00	(1,037)	(1,026)

системима ацетамида са нижим масним киселинама (2), као и у системима формамида са нижим масним киселинама (11), иако су у овим системима основне равнотеже настајања једињења 1:1. Том приликом је изнето мишљење да је ово померање максималног отступања индекса преламања у област испод 50 мол% амида настало као последица јачег распадања асоцијата амида, односно слабијег распадања асоцијата киселине. Ако бисмо овде казали да се оно јавља услед суперпозиције равнотежа (I) и (II), онда би то значило, пошто равнотежа (II) управо настаје услед слабог распадања асоцијата киселине, да се овакво схватање подудара са оним изнетим у ранијим радовима (2, 11). Када се наведени раније испитани системи претставе у односу на запр. % компонената положаји максималних отступања остају углавном исти, док се мењају само вредности максималних отступања.

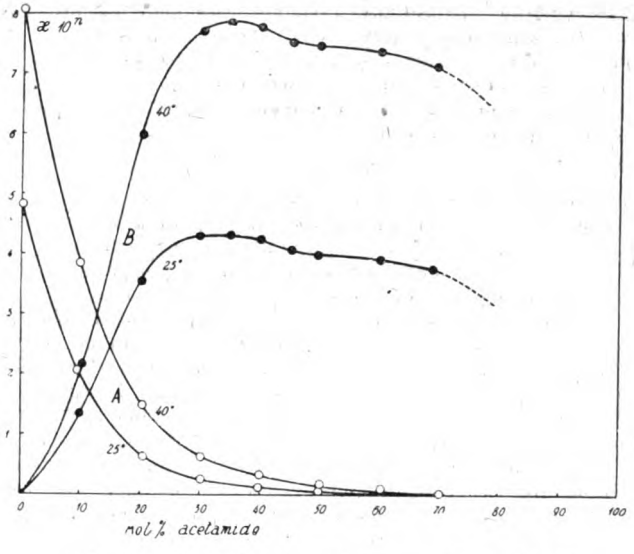
Електрична проводљивост овог система (табл. 8, сл. 4)

Таблица 8

Електрична проводљивост
система ацетамид — дихлорсирћетна киселина

Мол % амида	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^4$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^4$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$2 \cdot 10^{-3}$		
9,98	1,330	2,114	3,93
19,92	3,559	5,998	4,57
29,81	4,323	7,736	5,27
34,68	4,312	7,869	5,51
39,81	4,241	7,776	5,57
45,21	4,061	7,539	5,71
49,37	3,989	7,476	5,83
60,02	3,915	7,392	5,92
68,95	3,753	7,119	6,16
69,26	3,737	7,149	6,09

Digitized by Google



Слика 4. А. Фосфорна киселина — ацетамид ($n=2$)
Phosphoric acid — acetamide ($n=2$)

В. Дихлорсирћетна киселина — ацетамид ($n=4$)
Dichloroacetic acid — acetamide ($n=4$)

истога је типа као и електрична проводљивост система ацетамид – сирћетна киселина (2), само су вредности проводљивости више, услед јачег узајамног дејства дихлорсирћетне киселине и ацетамида. Константа диелектрицитета дихлорсирћетне киселине је такође мала ($\varepsilon = 7{,}8 - 8{,}8$ (12)), те стога проводљивост не почиње да расте нагло са додатком ацетамида, већ тек по додатку око 10 мол%. За ову криву међутим карактеристична је појава превојне тачке, које нема на кривама проводљивости система са нижим масним киселинама. Ова превојна тачка је последица максимума вискозитета, кога у системима са нижим масним киселинама нема. Крива електричне проводљивости у области изнад 70 мол% ацетамида, опада до вредности електричне проводљивости чистог ацетамида која је врло мала ($\varkappa_{100°} = 4 \cdot 10^{-5}$) (13). Пошто ацетамид има велику константу диелектрицитета ($\varepsilon = 59{,}2$ (14)) вероватно да је ово опадање проводљивости у прехлађеној области стрмо.

На основу свих ових резултата може се рећи да су једињења која се у овим системима граде стабилнија од једињења са нижим масним киселинама (са фосфорном киселином стабилно једињење 1:1 у кристалној фази, појава максимума вискозитета и максимума индекса преламања у оба система, више вредности електричне проводљивости), а мање стабилна

Digitized by Google

од једињења са сумпорном киселином (недисоцирано једињење 1:1 у кристалној фази, а вероватно још једно 2:1 неискристалисано), што је и логично с обзиром на интермедијарну јачину овде испитиваних киселина. Различите особине ових двеју киселина долазе до изражаја нарочито на кривама електричне проводљивости.

Извод

Испитани су вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина система дихлорсирћетне киселине и оргофосфорне киселине са ацетамидом на температурама од 25 и 40° (изузев вискозитета система са фосфорном киселином који је мерен само на 40°) и то све до 70 мол% ацетамида и екстраполисани до 100%. Поред тога израђен је дијаграм стања система са фосфорном киселином, док се дијаграм стања система са дихлорсирћетном киселином није могао израдити због тешкоћа кристализације. У кристалној фази фосфорна киселина и ацетамид граде једињење 1:1, које се топи на 46,5°. Постојање овога једињења потврђују и особине течне фазе овога система и то вискозитет, индекс преламања и густина, док електрична проводљивост показује константно опадање од фосфорне киселине према ацетамиду. Особине течне фазе система ацетамида са дихлорсирћетном киселином указују на стварање једињења у овом систему и то вероватно 1:1 и 1:2. Тип свих кривих је исти као и код одговарајућих система са нижим масним киселинама (2), изузев криве вискозитета која показује изразит максимум на 40 мол% амида у складу са јачим узајамним дејством дихлорсирћетне киселине и ацетамида. Уопште се може закључити да је стабилност једињења, која ове две киселине граде са ацетамидом, знатно већа од стабилности једињења ацетамида са нижим масним киселинама (1, 2), а мања од стабилности једињења са сумпорном киселином (3), док је карактер кривих условљен природом и унутрашњом структуром киселина.

Хемиски институт, Београд
Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 3 јуна 1954

SUMMARY

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Liquid Systems of Acetamide with Orthophosphoric and Dichloroacetic Acids Respectively

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Đura Kosanović

Binary systems of acetamide with orthophosphoric and dichloroacetic acids respectively have been investigated. Viscosity, electric conductivity, refractive index and density for both

Digitized by Google

systems have been measured at 25° and 40° (except the viscosity of the system acetamide — orthophosphoric acid, which was measured only at 40°) up to 70 mol% of acetamide and have been extrapolated to 100% acetamide. The equilibrium diagram of the system acetamide — orthophosphoric acid has also been investigated, while the equilibrium diagram of the system acetamide — dichloroacetic acid could not be completed because of the difficulties of crystallisation. Acetamide and orthophosphoric acid form a compound 1:1, that melts at 46,5°. The existence of this compound can be seen from viscosity, refractive index and density curves, while the electric conductivity decreases steadily from orthophosphoric acid to acetamide. The viscosity of the system acetamide dichloroacetic acid has a maximum at 40 mol % of the amide, probably because the compounds 1:1 and 1:2 are formed in this system. Refractive index, density and electric conductivity of the system confirm this conclusion.

Chemical Institute, Beograd

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received June 3, 1954

Литература

1) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић, М. Лилер*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 155 (1954)
2) *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 207 (1954)
3 *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 225 (1954)
4) *G. A. Abbott, W. C. Bray*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 729 (1909)
5) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc., **113**, 790 (1918)
6) *В. Л. Альбанский*, Доклады АНСССР, **67**, 1025 (1949)
7) *П. С. Тутунџић, М. Лилер, Б. Косановић*, Гласник хем друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 1 (1955)
8) *E. H. Huntress*, „Organic Chlorine Compounds", New York-London, **8**, 6208 (1948)
9) *П. С. Тутунџић, М. Лилер*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 521 (1953)
10) *П. С. Тутунџић, Б Косановић*, Гласник хем. друштва Београд Soc. chim. Beograd), **18**, 541 (1953)
11) *П. С. Тутунџић, Б. Косановић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 99 (1954)
12) *P. Walden*, Z. physik. Chem., **70**, 569 (1910)
13) *J. W. Walker, F. M. G. Johnson*, J. Chem. Soc., **87**, 1597 (1905)
14) *P. Walden*, Z. physik. Chem., **46**, 175 (1903)

Digitized by Google

Digitized by Google

Константе дисоцијације хидразида и амида пиридинмонокарбонских киселина

од

Велимира Д. Цанића

У в о д

Код хидразида пиридинмонокарбонских киселина базни карактер могу условљавати азот пиридиновог прстена и хидразидна група. У наставку ранијих испитивања било је од интереса испитати утицај пиридиновог азота и утицај хидразидне групе у разним изомерима с обзиром да је базност пиридинмонокарбонских киселина позната (1) и покушати да се одреде две базне константе дисоцијације код хидразида пиридинмонокарбонских киселина аналого пиридилбензимидазолима где је успело да се код β-деривата одреде две базне константе дисоцијације (2).

О могућности одређивања обеју константи у неколико указују подаци из литературе, јер је познато да хидразиди никотинске и изоникотинске киселине граде дихлорхидрате (3). Поставило се питање да ли хидразиди пиридинмонокарбонских киселина имају изразитији базни карактер од ацетхидразида и какав им је однос константи. *Lindegren* и *Niemann* (4) су одредили потенциометриски константе дисоцијације за хидразид сирћетне киселине и хидразид гликокола и нашли на температури 24 ± 1^0 за први $Kb = 1{,}78 \cdot 10^{-11}$ ($pK = 3{,}25$) и други на 25 ± 2^0 $Kb_1 = 4{,}79 \cdot 10^{-7}$ ($pK_2 = 7{,}68$) и $Kb_2 = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$ ($pK_1 = 2{,}38$). У току рада нашли смо да је *Fallab* (5) недавно одредио кондуктометриски константу за хидразид изоникотинске киселине и нашао вредност $3 \cdot 10^{-11}$ на 21°. Међутим у свом раду не говори ништа о могућности и покушају одређивања и друге константе. Ради потпуности ми смо одредили константу и за хидразид бензоеве киселине.

Код амида пиридинмонокарбонских киселина базни карактер могу условљавати $CONH_2$-група и пиридинов азот. Међутим прегледом литературе нисмо могли да нађемо податке о евентуалном стварању дихлорхидрата или неких других

Digitized by Google

сличних соли. Требало је испитати да ли је и овде могуће одредити обе базне константе с једне стране, а са друге стране видети колике су константе за ову врсту такође слабих база за сва три изомера ради упоређења са константама хидразида ових киселина и ради међусобног упоређења.

Jellinek и *Wayne* (6) су проучавали никотинамид ултраљубичастим апсорпционим спектром и нашли за $Kb_1 = 2{,}24 \cdot 10^{-11}$ и $Kb_2 = 3{,}16 \cdot 10^{-14}$ на 20° што значи да је никотинамид јача база од ацетамида. Недавно је *Willi* (7) одредио ултраљубичастим апсорпционим спектром константу за никотинамид и нашао на 20° $Kb = 1{,}55 \cdot 10^{-11}$ ($pK = 3{,}328$).

Познато је да CH_3-група повећава базни карактер метиламину у односу на амонијак, док пиридил група смањује базни карактер аминопиридинима у односу на амонијак. Ако ацетамид има константу $Kb = 3{,}1 \cdot 10^{-15}$ (8), а ово једињење можемо посматрати као дериват амида мравље киселине у коме је водонични атом супституисан CH_3-групом, амиде пиридинмонокарбонских киселина можемо сматрати као деривате формамида где је водонични атом супституисан пиридил групом.

Код пиридилбензимидазола (2) смо видели да замена водоничног атома бензимидазола пиридил групом смањује базни односно повећава кисели карактер у односу на бензимидазол, док замена водоничног атома CH_3-групом повећава базни, а смањује кисели карактер што, уопште узев, значи да пиридил група има ацидификујуће дејство (9) као код пиридиндикарбонских киселина. Међутим интересантна је чињеница да се у амидима пиридинмонокарбонских киселина показао супротан ефекат, наиме да су ова једињења јаче базе од ацетамида и да присуство пиридил групе повећава базни карактер у односу на метил групу која условљава мање базни карактер

Експериментални део

Вршена је титрација киселих раствора ових једињења са натријумхидроксидом и праћена промена *pH*. Употребљен је *pH*-метар „Radiometer 22".

Хидразиди пиридинмонокарбонских киселина су справљени краћим загревањем еквимолекуларних количина етилестрових киселина и хидразинхидрата (10). Хидразид пиколинске и никотинске киселине су прекристалисани из бензола, а хидразид изоникотинске киселине из апсолутног алкохола. Тачке топљења су, за хидразид пиколинске киселине 100°, хидразид никотинске киселине 158° и хидразид изоникотинске киселине 164°.

Хидразид бензоеве киселине је справљен грејањем једног мола етилестра бензоеве киселине и 1,5 мола хидразинхидрата неколико часова (11). Супстанца је прекристалисана из бензола. Тачка топљења 113°.

Digitized by Google

Код хидразида пиридинмонокарбонских киселина раствори су справљени тако што је 0,0685 *g* (*M* = 137) супстанце растворено у 10 *ml n*/10 *HCl* и додато 5 *ml* дестилисане воде. Код хидразида бензоеве киселине употребљено је 0,0680 *g* (*M* = 136) и третирано на исти начин.

Амиди пиридинмонокарбонских киселина су справљени дејством амонијака на етилестар ових киселина (12). Супстанце су прекристалисане из бензола. Тачке топљења су, за амид пиколинске киселине 108°, амид никотинске киселине 121° и амид изоникотинске киселине 156°.

Код амида пиридинмонокарбонских киселина раствори су справљени тако што је 0,0610 *g* (*M* = 122) супстанце растворено у 10 *ml n*/10 *HCl* и додато 5 *ml* дестилисане воде. За ацетамид употребљено је 0,0295 *g* (*M* = 59) супстанце и третирано на исти начин.

Титрација је вршена са *n*/10 раствором натријумхидроксида на температури 25°. Резултати су дати у таблици 1 и 2 а одговарајуће титрационе криве за хидразиде пиколинске и изоникотинске киселине на дијаграму бр. 1, а за амиде ових киселина на дијаграму бр. 2.

Код хидразида пиридинмонокарбонских киселина тачка *A* у таблици 1 одговара створеном дихлорхидрату поменутих

Таблица 1

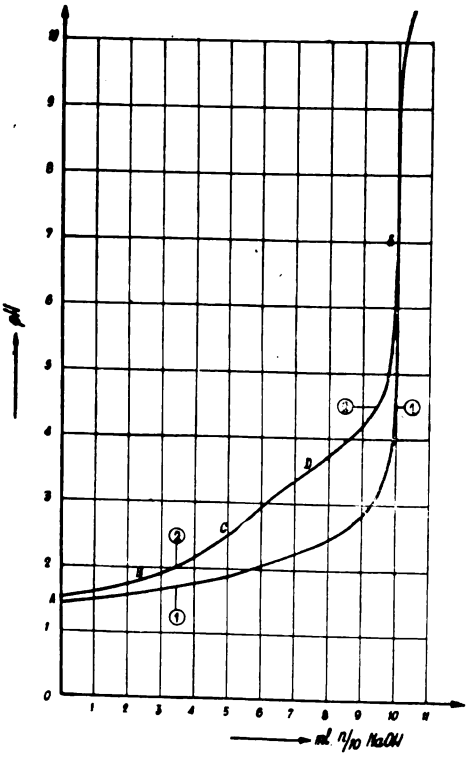
ml n/10 *NaOH*	*pH* хидразида пик. кис.	*pH* хидразида ник. кис.	*pH* хидразида изоник. кис.	*pH* хидразида бенз. кис.	Подручје
0	1,50	1,80	1,76	1,45	*A*
1	1,60	1,92	1,92	1,55	
2	1,72	2,08	2,06	1,68	
2,5	1,79	2,15	2,15	—	*B*
3	1,86	2,23	2,23	1,82	
4	2,03	2,43	2,46	—	
5	2,24	2,68	2,77	2,32	*C*
6	—	2,93	3,11	2,66	
7	2,75	3,20	3,39	2,95	
7,5	2,90	3,36	3,57	3,12	*D*
8	3,06	3,51	3,72	3,30	
9	3,46	3,92	4,15	3,77	
9,8	4,31	4,77	5,04	5,12	
9,9	4,80	5,10	5,52	8,20	
10	6,50	6,10	8,30	9,30	*E*
10,1	9,80	9,10	9,10	—	

једињења. Види се да хидразиди никотинске и изоникотинске киселине реагују базније у односу на хидразид пиколинске киселине и хидразид бензоеве киселине. У тачки *B* имамо еквимолекулску смешу дихлор- и монохлорхидрата. У овој

Digitized by Google

тачки пада у очи ниска вредност *pH* хидразида пиколинске киселине у поређењу са хидразидима никотинске и изоникотинске киселине. Ово нам указује на могућност одређивања и друге базне константе за ова два изомера. Тачка *C* одговара створеном монохлорхидрату. У тачки *E* ослобођена је целокупна количина хидразида.

Из таблице 2 очигледно је да су вредности *pH* за амиде ниже у тачки *A* и *B* од одговарајућих код хидразида. Оне су приближне вредностима *pH* код хидразида пиколинске киселине, те изгледа немогуће одређивање и друге константе дисоцијације. Међутим вредности *pH* у тачки *D* су приближне



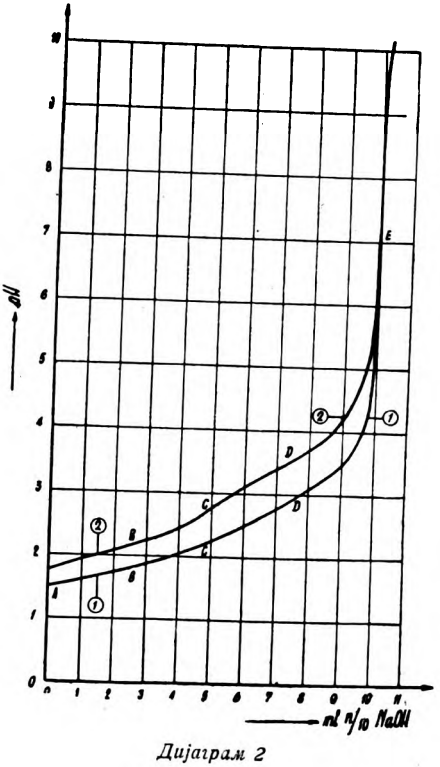
Дијаграм 1

што показује да се вредности константе дисоцијације амида и хидразида мало разликују. Изузетак је амид сирћетне киселине, који је знатно слабија база од амида пиридинмонокарбонских киселина.

Digitized by Google

Таблица 2

ml n/10 NaOH	*pH* амид никол. киселине	*pH* амид никотин. кисел.	*pH* амид изоникотин. кисел.	*pH* амид сирћетне киселине	Подручје
0	1,40	1,50	1,49	1,20	*A*
1	—	—	1,57	—	
2	1,53	1,74	1,70	1,30	
2,5	1,58	1,81	1,78	—	*B*
3	1,62	—	1,88	—	
5	1,84	2,41	2,50	1,45	*C*
7	2,20	3,17	3,33	—	
7,5	2,30	3,34	3,50	1,80	*D*
8	2,42	3,53	3,69	—	
9	2,80	3,93	4,15	2,10	
9,6	—	—	4,70	—	
9,8	3,67	4,70	5,20	—	
9,9	4,11	5,0	5,92	3,30	
10	6,70	5,90	8,70	5,20	*E*
10,1	9,35	8,75	9,50	8,50	
10,2	9,90	9,65	—	9,10	



Дијаграм 2

Digitized by Google

Израчунавање константи и резултати

Константе дисоцијације су израчунате из вредности *pH* у тачки *B* и *D* на начин дат за пиридилбензимидазоле (2).

За хидразид изоникотинске киселине у тачки *B* на пр. имамо следеће податке:

$$C = C_1 = 1{,}43 \cdot 10^{-2} \qquad [H^+] = 7{,}08 \cdot 10^{-3}$$

Ако применимо једначину

$$[H^+] = K \cdot \frac{C - [H+]}{C_1 + [H+]}$$

добија се

$$K_1 = 7{,}08 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1{,}43 \cdot 10^{-2} + 7{,}08 \cdot 10^{-3}}{1{,}43 \cdot 10^{-2} - 7{,}08 \cdot 10^{-3}} = 2{,}12 \cdot 10^{-2}$$

$$Kb_2 = \frac{1{,}01 \cdot 10^{-14}}{2{,}12 \cdot 10^{-2}} = 4{,}75 \cdot 10^{-13}$$

За хидразид изоникотинске киселине у тачки *D* имамо податке:

$$C = C_1 = 1{,}11 \cdot 10^{-2} \qquad [H^+] = 2{,}69 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = 2{,}69 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1{,}11 \cdot 10^{-2} + 2{,}69 \cdot 10^{-4}}{1{,}11 \cdot 10^{-2} - 2{,}69 \cdot 10^{-4}} = 2{,}82 \cdot 10^{-4}$$

$$Kb_1 = 3{,}58 \cdot 10^{-11}$$

На исти начин израчунате су константе осталих хидразида и амида пиридинмонокарбонских киселина.

Хидразид пиколинске киселине Hydrazide de l'acide picolique		$6{,}36 \cdot 10^{-13}$
Хидразид никотинске киселине Hydrazide de l'acide nicotinique	$2{,}16 \cdot 10^{-11}$	$4{,}75 \cdot 10^{-13}$
Хидразид изоникотинске киселине Hydrazide de l'acide isonicotinique	$3{,}58 \cdot 10^{-11}$	$4{,}75 \cdot 10^{-13}$
Хидразид бензоеве киселине Hydrazide de l'acide benzoique		$1{,}16 \cdot 10^{-11}$
Амид пиколинске киселине Amide de l'acide picolique		$7{,}6 \cdot 10^{-13}$
Амид никотинске киселине Amide de l'acide nicotinique		$2{,}0 \cdot 10^{-11}$
Амид изоникотинске киселине Amide de l'acide isonicotinique		$3{,}0 \cdot 10^{-11}$

Дискусија

Претпоставка о могућности одређивања обеју базних константи за хидразиде никотинске и изоникотинске киселине показала се као тачна. За хидразид пиколинске киселине одређена је само једна константа.

Digitized by Google

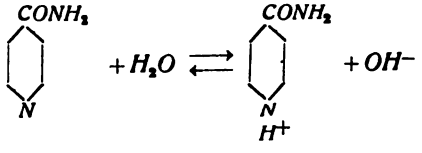
Прва константа дисоцијације хидразида изоникотинске киселине је највећа, док је она код хидразида пиколинске киселине најмања. Дакле хидразид са хидразидном групом у γ-положају је најбазније једињење међу хидразидима пиридинмонокарбонских киселина аналого *p*-фенилендиамину међу фенилендиаминима и 4-аминопиридину међу аминопиридинима. Хидразид пиколинске киселине је слабија база од хидразида никотинске киселине што није у складу са понашањем одговарајућих аминопиридина, јер је 2-аминопиридин базнији од 3-аминопиридина.

Хидразид бензоеве киселине се по јачини налази између хидразида пиколинске и никотинске киселине што изгледа мало чудновато.

Константе амида никотинске и изоникотинске киселине су врло приближне константама хидразида (првим константама). Међутим овде није било могуће одредити другу базну константу дисоцијације ни за један изомер, те се ова једињења у воденом раствору понашају само као једнокиселе базе. Разлог овој појави треба тражити свакако у структури ових једињења. И овде је γ-изомер најбазније једињење, док је α-изомер најслабија база аналого хидразидима.

Амиди пиридинмонокарбонских киселина су јаче базе од ацетамида, што значи да пиридил група повећава базни карактер амида у односу на утицај метил групе у ацетамиду.

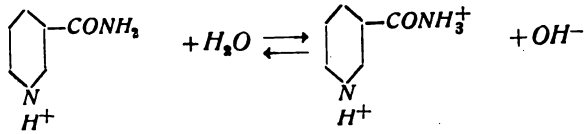
На питање да ли базну константу код амида треба приписати пиридиновом азоту или $CONH_2$-групи дајемо следеће разматрање. Знамо како карбоксилна група утиче на пиридинов азот у пиридинмонокарбонским киселинама те можемо очекивати да ће се превођењем карбоксилне групе у слабо базну амидну групу увећати базни карактер пиридиновог азота у поређењу са овим у пиридинмонокарбонским киселинама. Код ацетамида ($Kb = 3{,}1.10^{-15}$) амидо група је врло слабо базна па је вероватно она исто тако и код амида пиридинмонокарбонских киселина слабо базна. С тога би се базна константа могла приписати пиридиновом азоту односно $H^+C_5H_4NCONH_2$ јону. Дисоцијација би се тада претставила равнотежом (на пример за амид изоникотинске киселине):



Утицај другог азота је незнатан, у овом случају амидогрупе, па константа Kb_2 за $H^+C_5H_4NCONH_3^+$ јон није ни могла да буде одређена ни за један изомер, ма да *Jellinek* и *Wayne* (6) налазе да никотинамид има за Kb_2 вредност $3{,}16.10^{-14}$.

Digitized by Google

и ову константу приписују амидо групи. Ова дисоцијација би се могла претставити равнотежом:



Ови аутори приписују прву базну константу азоту у језгру, а другу амидо-групи на основи проучавања хидролизе никотинамида у раствору хлороводоничне киселине.

Треба напоменути да никотинамид реагује у тачки *B* (таблица 2) базније од пиколинамида што значи да је амидна група која условљава другу базну дисоцијацију према напред изложеном базнија у никотинамиду него у пиколинамиду. Дакле, утицај пиридиновог азота у смислу смањивања базног карактера амидо-групе је већи у α-положају него β-положају. Изгледа да је овај утицај на α-амидо-групу исто тако већи него на амидо-групу у γ-положају.

Применимо ли изнето гледиште и на хидразиде онда би се пиридиновом азоту приписала прва константа, а хидразидној групи друга. Међутим изгледало би чудновато да је код хидразида бензоеве киселине $CONHNH_2$-група базнија од ове у хидразидима никотинске и изоникотинске киселине. Исто важи и за хидразид сирћетне киселине, коју су одредили *Lindegren* и *Niemann* (4). Ови аутори који су одредили константе и за хидразид гликокола приписују на основу извесних аналогија прву константу јону $(H_3NCH_2CONHNH_2)^+$, а другу $(H_3NCH_2CONHNH_3)^{++}$. Значи да увођење хидразидне групе у гликокол повећава у знатној мери базни карактер амино-групи у поређењу са базношћу ове у гликоколу, док је у исто време сузбијен базни карактер хидразидне групе у односу на хидразидну групу у хидразиду сирћетне киселине или бензоеве киселине. Стога ако усвојимо претпоставку да се и код хидразида пиридинмонокарбонских киселина пиридиновом азоту може приписати прва константа, а хидразидној групи друга, аналого амидима, онда долазимо до закључка да увођење хидразидне групе повећава базни карактер пиридиновом азоту у односу на пиридинмонокарбонске киселине, док се базни карактер хидразидне групе у односу на хидразид сирћетне и бензоеве киселине смањује. Међутим код хидразида пиколинске киселине би онда пиридинов азот у толикој мери утицао на хидразидну групу да је ова готово изгубила базни карактер и да се у воденом раствору ово једињење понаша само као једнокисела база, чији базни карактер условљава пиридинов азот. Код хидразида никотинске и изоникотинске киселине одређене су обе базне константе те изгледа као да је утицај пиридиновог азота слабији на хидразидну групу у β- и γ-положају.

Digitized by Google

Из напред изложеног ако се усвоји горња претпоставка о већем и мањем утицају пиридиновог азота и амидне односно хидразидне групе, може се закључити да је утицај пиридиновог азота на сузбијању базног карактера хидразидне односно амидне групе аналоган утицају који пиридинов азот врши на карбоксилну групу у пиридинмонокарбонским киселинама ако посматрамо само другу константу дисоцијације коју ми према горњем приписујемо хидразидној односно амидној групи.

Треба напоменути да је хидразид слабије сирћетне киселине базнији од хидразида јаче бензоеве киселине што се је и могло очекивати. Вредности константе за хидразид изоникотинске киселине коју је одредио *Fallab* (5) и константе никотинамида коју су одредили *Jellinek* и *Wayne* (6) односно *Willi* (7) се прилично добро слажу са нашим вредностима.

•

Извод

Потенциометриском методом одређене су две базне константе дисоцијације за хидразид никотинске и изоникотинске киселине, док је за хидразид пиколинске киселине одређена само једна константа, те се ово једињење у воденом раствору понаша као једнокисела база. Хидразид са хидразидном групом у γ-положају је најбазнији, док је хидразид са хидразидном групом у α-положају најслабија база.

Одређена је константа дисоцијације за хидразид бензоеве киселине.

Одређене су константе дисоцијације за амиде пиридинмонокарбонских киселина. Друга константа дисоцијације није могла да буде одређена ни за један изомер, те се ова једињења понашају само као једнокиселе базе у воденом раствору. И овде је γ-изомер најбазније једињење, док је α-изомер најслабија база.

Изнети су разлози због чега се базна константа код ових амида приписује пиридиновом азоту односно јону $H^+C_5H_4NCONH_2$, а код ових хидразида прва константа пиридиновом азоту или јону $H^+C_5H_4NCONHNH_2$ и друга јону $H^+C_5H_4NCONHNH_3^+$.

Овим испитивањима добијена је јасна слика о утицају пиридиновог азота на амидну и хидразидну групу у разним положајима.

Технолошки факултет
Хемиско технички завод
Београд

Примљено 1 јуна 1954

Digitized by Google

Les constantes de dissociation des hydrazides et amides des acides pyridine monocarboxyliques

par

Velimir D. Canić

Par la méthode potentiométrique on a determiné les deux constantes de dissociation basique des hydrazides de l'acide nicotinique et de l'acide isonicotinique. L'hydrazide de l'acide picolique donnant seulement une constante se comporte comme une base monovalent.

Si le groupe d'hydrazine se trouve dans la position γ le derrivé montre le caractère basique le plus fort en comparaison avec d'autres hydrazides des acides pyridine manocarboxyliques. α-hydrazide montre le caractère basique le moin fort.

On a determiné ainsi la constante de dissociation de l'acide benzoique.

Quand'aux amides des acides pyridine monocarboxyliques on n'a pas pu déterminer la deuxième constante. Les corps se comportent comme des bases monovalents. L'isomère γ est ici, aussi, le plus basique tandis que l'isomère α est le moins basique.

La basicité de ces amides attribuent à l'azote de pyridine, resp. à ion $H^+C_5H_4NCONH_2$ tandis que la première constante des hydrazides doit être attribuée à l'azote de pyridine, resp. à ion $H^+C_5H_4NCONHNH_2$ et la seconde à ion $H^+C_5H_4NCONH_3^+$.

De cette façon l'influence de l'azote de pyridine sur les groupes amides et hydrazides dans les différents positions devient compréhensible.

Faculté de Technologie
Institut de chimie technique
Beograd

Reçu le 1 juin 1954

Литература

1) *В. Д. Цанић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **18**, 227 (1953)
2) *В. Д. Цанић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **19**, 9 (1954)
3) *H. Meyer* и *J. Mally*, Monatshefte, **33**, 393 (1912)
4) *C. R. Lindegren* и *C. Niemann*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1504 (1949)
5) *S. Fallab*, Helv. Chim. Acta, **36**, 3 (1953)
6) *H. H. G. Jellinek* и G. *Wayne*, J. Phys. Colloid Chem., **55**, 173 (1951)
7) *A. V. Willi*, Helv. Chim. Acta, **37**, 602, (1954)
8) *Ch. D. Hodgman*, Handbook of Chemistry and Physics 29th Ed. 1945, 1387
9) *H. Meyer* и *H. Tropsch*, Monatshefte, **35**, 215, (1914)
10) *Th. Curtius* и *E. Mohr*, Ber., 31, 2493 (1898); *H. Meyer*, и *J. Mally*, Monatshefte, **33**, 393 (1912)
11) *R. Stolle*, J. prakt. Chem., **69**, 154 (1904)
12) *C. Engler*, Ber., **27**, 1784, (1894); *H. Meyer*, Monatshefte, **15**, 164 (1894)

Digitized by Google

Прилог познавању етара целулозе
IV. Зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције*)

од

Александра Хоровица, Радмиле Стаменковић и Весне Драговић

Етри целулозе су, са изузетком карбоксиметил етра, хомеополарна једињења која се у суштини не разликују од било којег другог етра. Најпознатији су, а производе се и у индустриском обиму, оксиетил, метил, етил, пропил, бутил, бензил етар итд. Карбоксиметилцелулоза се добија стварањем етарске везе између једне хидроксилне групе глукопиранозне јединке целулозе или више њих и окси групе одговарајућег броја молекула гликолне киселине. Етар чији један члан садржи карбоксилну групу на малом алифатичном остатку битно се разликује по својим особинама од осталих етара целулозе чији су етарски чланови неполарни. Раствара се само у води, и то једино у облику својих соли алкалија, дакле соли једног релативно слабог киселог остатка и јаке базе. Када се говори о овом етру увек се мисли на његову натријумову со, јер се скоро искључиво у том облику примењује у пракси а тај облик смо и ми употребили за своја испитивања.

Индустриска производња овог етра много је млађег датума од осталих етара целулозе, али по своме значају данас стоји на првом месту, а његова производња далеко премашује производњу свих осталих етара целулозе заједно и још увек расте (21).

Пошто постоји могућност да се увођењем различитог броја супституената по вољи повећа поларни карактер овог етра целулозе, хтели смо да испитамо како на физичко-хемиске особине овог деривата — например електричну проводљивост — утиче број супституисаних хидроксилних група глукопиранозне јединке целулозе, тј. такозвани степен супституције, односно како се манифестује број уведених карбоксилних група.

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955.

Digitized by Google

Електрична проводљивост нискомолекулских једињења је у суштини једноставна појава која зависи од неколико одређених фактора и њен механизам је релативно јасан. Код полимерних система, боље речено полиелектролита, механизам провођења зависи од много више, па често и од другачијих фактора и много је мање јасан. Главна одлика неких полиелектролита јесте могућност справљања полимера са различитим, али одређеним бројем јоногених група, а и различитим и такође одређеним степеном полимеризације.

Ова два фактора претстављају главну разлику у особинама оваквих полиелектролита према нискомолекулским једињењима и њихов утицај на електричну проводљивост хтели смо да испитамо.

Експериментални део

Карбоксиметилцелулоза се у принципу добија на тај начин што се целулоза, било у облику памука, било техничке бељене целулозе, било у облику вискозе или котонина, алкализује 30—40%-ним раствором натријум хидроксида; на добијену алкалицелулозу се делује натријум монохлорацетатом уз јако мешање и гњечење смеше и евентуално хлађење (1, 5, 6, 10, 13, 15, 19). Ми смо имали на располагању већи број сирових карбоксиметилцелулоза, справљених у полутехничкој апаратури (11). Требало је само да ове производе потпуно пречистимо, да их ослободимо вишка додатих реагенција и споредних производа реакције етерификовања.

Деривати целулозе уопште не могу да се пречисте уобичајеним операцијама — дестилацијом, кристализацијом итд. Пречишћавање се врши таложењем, при чему примесе остају у раствору. Ми смо пречишћавање изводили у два раздела. Прво је вршено растварање етра у што мањој количини воде, неутралисање концентрованом хлороводоничном киселином уз индикатор бромтимолплаво и таложење етра великим вишком метанола уз стално јако мешање. На овај начин се одваја највећи део присутних соли, пошто оне остају у раствору. Талог смо остављали да стоји 12 часова, затим одвајали на нучу и прали метанолом. Овако таложен етар смо даље пречишћавали екстраховањем заосталих примеса 70%-ним метанолом пуна 24 часа у *Soxhlet*-овом апарату (3). Пречишћене етре смо сушили 48 часова на 60° у вакуум-ексикатору. Овако осушени етри су имали око 10% влаге која је одређивана непрекидним сушењем на 105° у трајању од 240 часова.

Степен супституције карбоксиметилцелулозе, односно број етерификованих хидроксилних група по једној глукопиранозној јединки, може да се одреди на више начина (3, 4, 6, 7, 8, 9, 20). Упоредним испитивањима разних метода које се наводе у литератури утврдили смо да је најтачнија она по *Conner*-у и *Eyler*-у (7). По њој се одређена растворена количина натријумове соли карбоксиметилцелулозе таложи

Digitized by Google

дејством бакарсулфата у облику бакрове соли карбоксиметилцелулозе. Таложење се изводи уз стално мешање при *pH* 4,1. При наведеном *pH* је таложење бакрове соли карбоксиметилцелулозе квантитативно, док се још не таложи хидроксид бакра чије издвајање почиње у алкалнијој средини.

По оригиналној методи *Conner*-а и *Eyler*-а се у оцеђеној бакровој соли карбоксиметилцелулозе прво, загревањем са азотном киселином, разори органски део; азотна киселина се квантитативно отстрани загревањем са концентрованом сумпорном киселином; овај остатак се раствори у одређеној количини воде па се у аликвотном делу бакар одреди јодометриски. По модификацији коју смо ми разрадили (23) чист, опран талог бакрове соли карбоксиметилцелулозе се раствори у 2%-ној сумпорној киселини, па се из овако добијеног раствора електролитички одређује количина бакра на основу које се израчунава степен супституције. Преимућство наше модификације је очигледно. Метода је једноставнија и даје тачније резултате, што смо утврдили низом упоредних анализа. Резултати одређивања степена супституције наведени су у таблици 1.

Таблица 1

Средњи степени супституције (С. С.) испитиваних карбоксиметилцелулоза

Етар	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Средњи степен супституције С. С.	0,12	0,13	0,26	0,36	0,40	0,49	0,58	0,57	0,69

Електричну проводљивост смо мерили у воденим растворима карбоксиметилцелулозе, концентрација: m/25, m/50, m/100, m/250, m/500 и m/1000, на 25°, уобичајеном методом (22).

На основу већ утврђених степена супституције израчунавана је тежина „основног" мола, тј. молекулска тежина једног супституисаног глукопиранозног мономера. Тачно измерена количина етра потребна за 1/25 моларни раствор остављана је прво да набубри у мало воде 12 часова и тек затим је додавана потребна количина воде. На тај начин смо добијали бистре и хомогене растворе, а остале растворе смо справљали разблаживањем првог. Сваки раствор је пре мерења остављан да стоји 45 минута ради постизања равнотеже, а затим 15 минута у термостату.

Пошто је, насупрот нашем очекивању, електрична проводљивост опадала са повећањем степена супституције (дијаграм 1), мерили смо и електричну проводљивост водених раствора карбоксиметилцелулозе различитих концентрација уз додатак разних количина етанола, да бисмо утврдили утицај дехидратације слободних, несупституисаних хидроксилних група глукопиранозних јединки на величину електричне проводљивости. Справљани су раствори са 10, 20, 30 и 40 запреминских процената етанола. Растворе са више од 40%

Digitized by Google

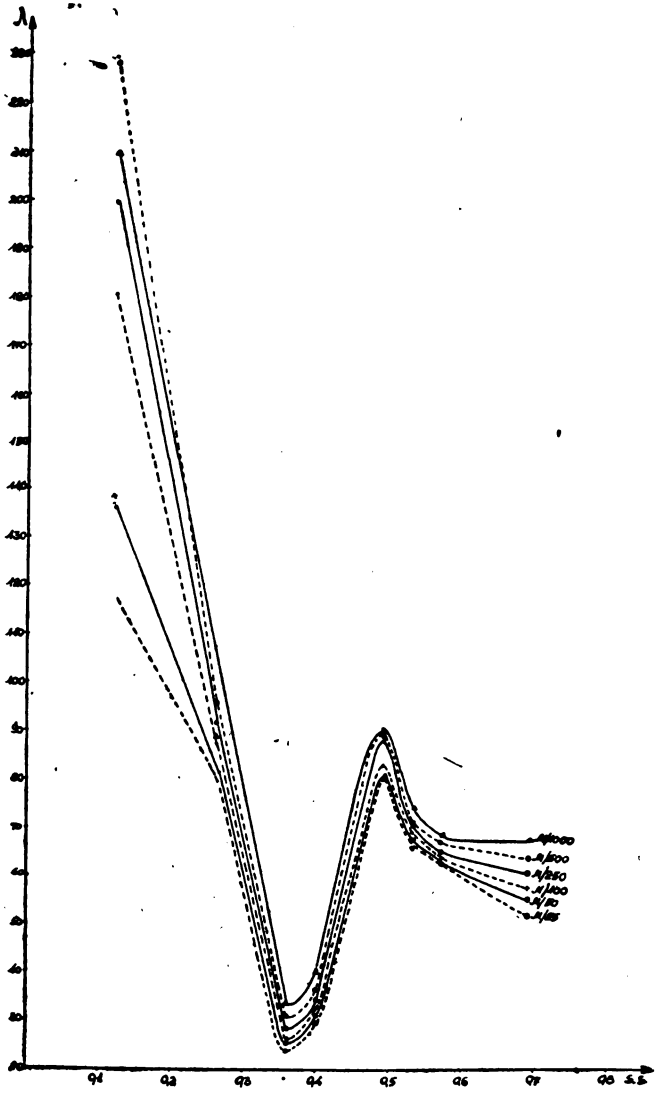
етанола нисмо могли да добијемо, јер је изнад те концентрације дехидратација етра толика да почиње да се таложи из раствора, што се показивало појављивањем приметне мутноће. Утврђено је да код свих испитиваних етара проводљивост приметно опада са додавањем етанола. Резултати су наведени у таблицама 2—9 и на дијаграмима 2—8.

Дискусија резултата

Вредности електричне проводљивости карбоксиметилцелулозе у воденом раствору приказане су у таблицама 2-9 и на дијаграму 1. Посматрајући овај дијаграм види се један јако изражени минимум, један слаби максимум и затим опет благо опадање проводљивости. Од степена супституције 0,12 до степена супституције 0,36 проводљивост нагло пада, од те тачке даље опет нагло расте до степена супституције 0,49 од које даље благо опада.

Овакво понашање у погледу зависности електричне проводљивости од броја уведених супституената супротно је току проводљивости који би се могао очекивати код воденог раствора супстанце са јако електропозитивним алкалним катјоном и слабом органском карбоксилном групом. Ова особеност се испољава у томе што проводљивост нагло пада већ при минималном смањењу броја слободних хидроксилних група глукопиранозних јединки ланчастог молекула целулозе. Требало је очекивати баш супротно — да ће са повећањем броја уведених супституената, тј. са повећањем увођења броја катјона јако електропозитивног натријума, проводљивост нагло да расте. Овакво понашање карбоксиметилцелулозе у електричном пољу директно намеће претпоставку да је електрична проводљивост раствора овог етра условљена бројем њених слободних, несупституисаних хидроксилних група. То не значи да и уведени радикали, $-CH_2COONa$, не доприносе повећању електричне проводљивости. Могло би да се замисли да је електрична проводљивост овога система резултанта утицаја ових двеју компонената. У том случају нестајање, чак и минималног броја хидроксилних група супституцијом много јаче утиче на смањење проводљивости него што је број супституцијом уведених радикала $-CH_2COONa$ повећава. Тек на превојној тачци, при степену супституције 0,36, што одговара увођењу приближно једног супституента на 3 глукопиранозне јединке, почиње да се испољава утицај уведеног јонизујућег супституента. Од превојне тачке проводљивост расте до степена супституције 0,49 — што би одговарало увођењу једног супституента на 2 глукопиранозне јединке. Изнад овог степена супституције проводљивост благо опада што би значило да опет јаче долази до изражаја нестајање слободних хидроксилних група.

Digitized by Google



Дијаграм 1.

Зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције.

Digitized by Google

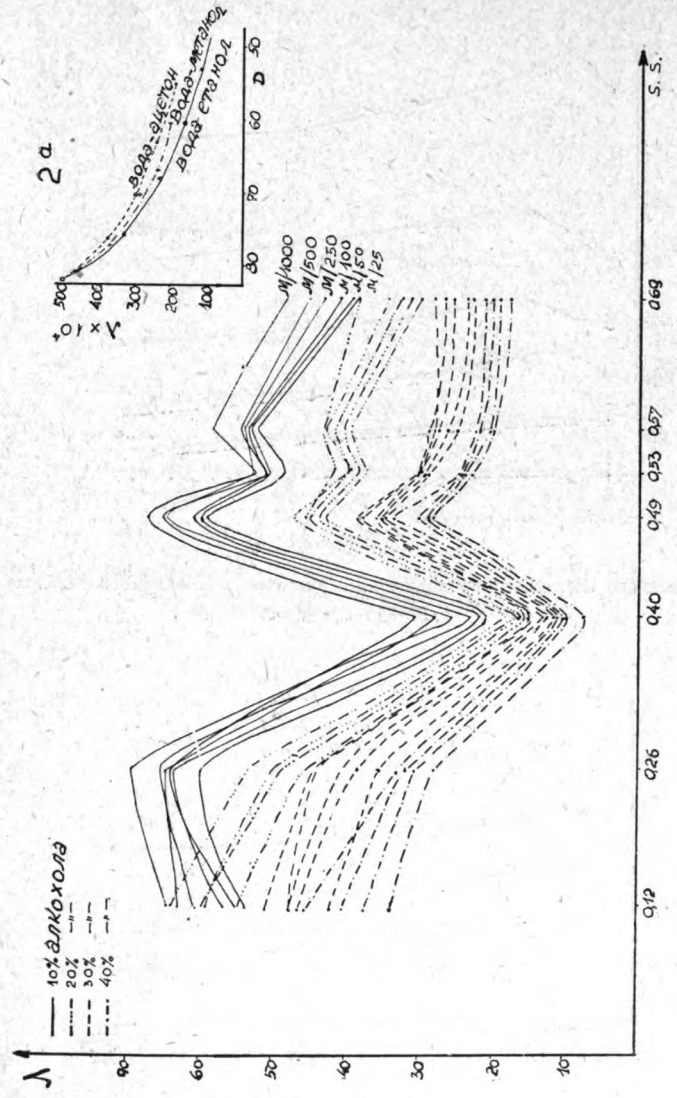
Према наведеним чињеницама изгледало би да је за величину електричне проводљивости карбоксиметилцелулозе много значајније присуство што већег броја слободних хидроксилних група него присуство великог броја јонизујућих група. Када хидроксилне групе не би учествовале у електричном провођењу, онда би пре увођења довољног броја супституената проводљивост била константно ниска. Проводљивост, међутим, већ при увођењу првих супституената опада.

Хидроксилне групе угљених хидрата су по правилу јако хидратизоване, па можемо да претпоставимо да је то случај и код карбоксиметилцелулозе. Да би се утврдио утицај хидратације на електричну проводљивост, извршен је низ мерења у растворима који су садржавали 10, 20, 30 и 40 запреминских процената етанола, као што је то већ поменуто. Резултати ових мерења су приказани у таблицама 2-9 и на дијаграмима 2-8.

Могло би се очекивати да ће делимичном дехидратацијом хидроксилних група, изазваном додавањем етанола, у највећој мери доћи до изражаја утицај уведених јоногених супституената. Ако је улога хидратације од одлучујућег значаја за проводљивост, онда би се уз додатак етанола већ од самог почетка увођења супституената проводљивост повећавала и даље би расла са увођењем све већег броја супституената. Међутим, добијени резултати не одговарају сасвим овој претпоставци. Свакако, општа слика свих кривих за све додатке етанола показује скоро исту промену, све вредности електричне проводљивости су у свим случајевима много ниже него без додатка етанола. Да општи пад проводљивости при додатку етанола није последица снижења константе диелектрицитета види се из дијаграма 2а и таблице 10 по *Inagaki*-ју (12) који је, као и *Noguchi* (18), испитивао зависност електричне проводљивости карбоксиметилцелулозе од константе диелектрицитета растварача. Оба аутора су мерили проводљивост водених раствора карбоксиметилцелулозе којима су додавали приближно исте количине етанола као и ми. Њихови резултати показују да су снижења електричне проводљивости услед смањења константе диелектрицитета тако незнатна у поређењу са падом електричне проводљивости који смо ми утврдили да се може претпоставити да снижења која смо ми нашли вероватно потичу од дехидратације. Хтели бисмо да напоменемо да је *Inagaki* ова мерења извео само за један степен супституције, а и тај не наводи.

Од степена супституције 0,12 до степена супституције 0,40 јасно је изражен утицај додатка етанола на фактор од којег зависи проводљивост. У овом делу кривих би смањена проводљивост могла да буде резултат промене која се манифестује на два начина. Етанол би могао да смањи хидратацију великог броја још постојећих слободних хидроксилних група, а тиме да смањи проводљивост што би се огледало у опште нижим вредностима. Изгледа да етанол истовремено омогућава

Digitized by Google

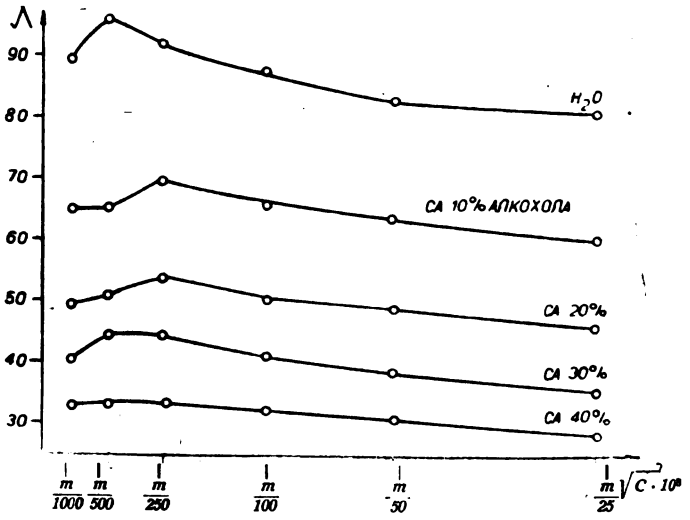


Дијаграм 2 и *2а.*

Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе у воденом етанолу од степена супституције.

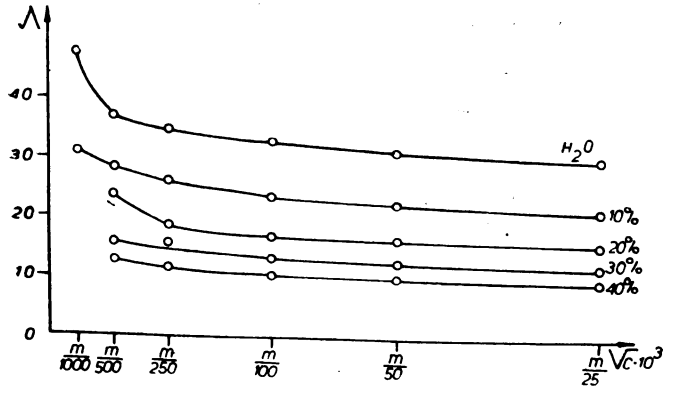
Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе од диелектричне константе растварача.

Digitized by Google



Дијаграм 3.

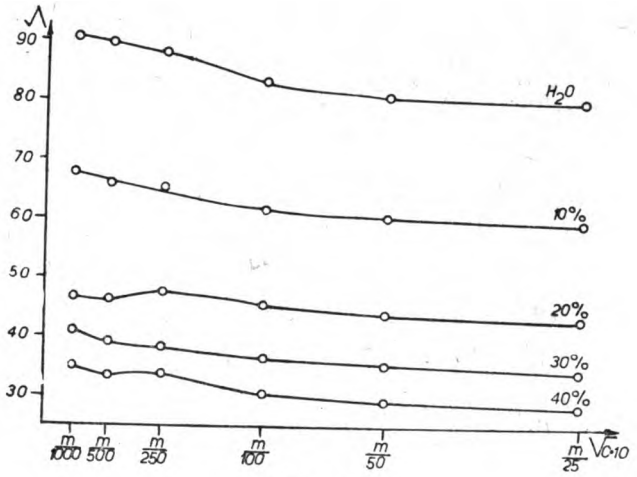
Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе С. С.=0,28 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.



Дијаграм 4.

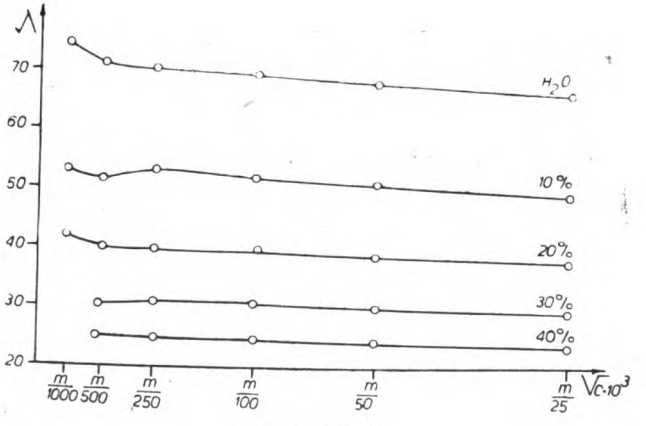
Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе С. С.=0,40 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.

Digitized by Google



Дијаграм 5.

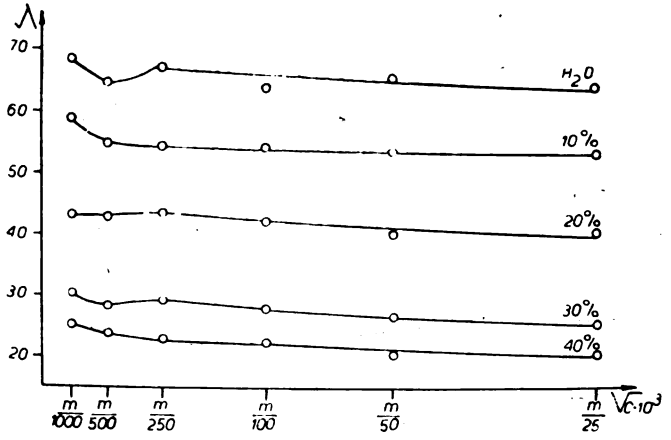
Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе *С. С.* = 0,49 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.



Дијаграм 6.

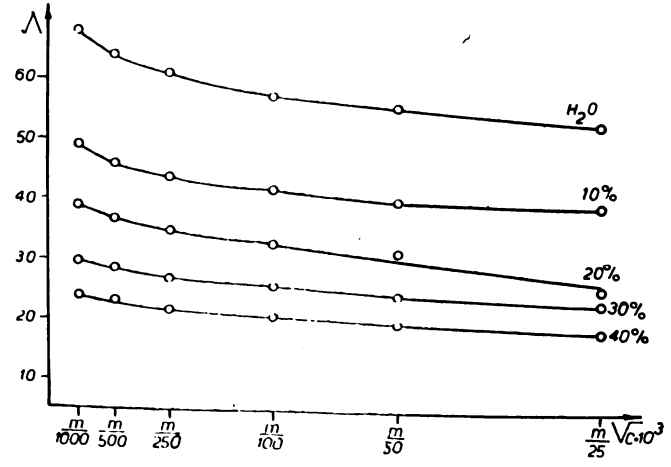
Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе *С. С.* = 0,53 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.

Digitized by Google



Дијаграм 7.

Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцелулозе С. С.=0,57 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.



Дијаграм 8.

Зависност електричне проводљивости раствора карбоксиметилцеулозе С. С.=0,69 у разним растварачима од $\sqrt{c}$.

Digitized by Google

Таблица 2

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С. = 0,12

Етанола %	*m*/25	*m*/50	*m*/100	*m*/250	*m*/500	*m*/1000
0	117,48	136,80	180,70	199,50	228,05	209,80
10	54,85	57,10	60,95	64,48	63,80	56,11
20	54,75	59,70	59,27	68,91	60,50	57,82
30	42,82	46,69	47,89	51,18	47,90	50,97
40	34,14	37,64	40,71	45,98	44,82	42,52

Таблица 3

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С. = 0,26

Етанола %	*m*/25	*m*/50	*m*/100	*m*/250	*m*/500	*m*/1000
0	80,61	82,85	87,65	91,98	95,95	89,18
10	60,08	64,90	65,75	69,58	65,00	64,62
20	45,87	49,11	50,16	53,83	50,80	49,41
30	35,37	38,70	41,19	44,84	44,40	40,48
40	28,28	30,89	32,13	33,12	33,11	32,86

Таблица 4

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С. = 0,36

Етанола %	*m*/25	*m*/50	*m*/100	*m*/250	*m*/500	*m*/1000
0	23,94	25,52	26,44	28,51	31,16	34,08

Таблица 5

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С. = 0,40

Етанола %	*m*/25	*m*/50	*m*/100	*m*/250	*m*/500	*m*/1000
0	29,87	31,25	32,87	34,68	36,74	40,78
10	21,15	22,28	23,29	25,92	28,23	30,91
20	15,59	16,30	16,73	18,84	20,36	—
30	11,99	12,57	13,20	15,35	15,48	—
40	9,54	10,30	10,44	11,52	12,61	—

Таблица 6

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С. = 0,49

Етанола %	*m*/26	*m*/05	*m*/100	*m*/258	*m*/500	*m*/1000
0	80,32	80,80	83,25	88,18	89,65	90,38
10	59,60	60,30	61,50	65,12	65,75	67,68
20	43,86	44,07	45,38	47,52	46,33	46,47
30	34,66	35,38	36,31	38,26	39,06	41,18
40	28,58	29,86	30,52	33,90	33,34	34,92

Digitized by Google

Таблица 7

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С.=0,58

Етанола %	m/25	m/50	m/100	m/250	m/500	m/1000
0	66,22	67,85	69,29	70,42	71,25	74,31
10	49,19	51,05	51,71	53,87	51,60	58,16
20	37,84	38,64	40,07	39,82	39,92	42,01
30	29,14	29,88	30,53	30,70	30,35	—
40	23,35	24,28	24,60	24,84	25,22	—

Таблица 8

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С.=0,57

Етанола %	m/25	m/50	m/100	m/250	m/500	m/1000
0	63,44	65,30	63,86	67,10	64,60	68,53
10	52,84	53,50	54,04	54,55	54,91	58,88
20	39,94	40,64	42,11	43,36	42,75	43,15
30	25,17	26,58	27,86	29,80	28,83	30,23
40	20,22	20,58	22,39	22,82	23,94	25,31

Таблица 9

Проводљивост карбоксиметилцелулозе С. С.=0,69

Етанола %	m/25	m/50	m/100	m/250	m/500	m/1000
0	52,25	55,40	57,67	61,10	63,80	67,75
10	39,09	39,99	41,83	43,87	45,79	49,01
20	30,24	21,54	32,84	34,87	36,76	38,94
30	23,10	24,27	25,77	27,07	28,46	29,87
40	18,18	19,62	20,47	21,65	23,28	24,07

Таблица 10

Проводљивост карбоксиметилцелулозе у зависности од диелектричне константе (D) растварача (12)

Растварач	Вода	е т а н о л			
		12%	25%	37%	50%
D	81,9	75,5	68,0	60,5	53,0
$\lambda \times 10^4$	496	327	230	164	122

и уведеним јоногеним групама да дођу до изражаја, на шта би указивали јако изражени максимуми који су код скоро свих додатака етанола веома високи — код 10% етанола у раствору достижу чак и почетну вредност електричне проводљивости. Ма да је тешко рећи, изгледа да у подручју од степена супституције 0,40 навише додатак етанола омогућава да утицај увођења већег броја јоногених група јаче

Digitized by Google

дође до изражаја. Нарочито, ако се узме у обзир да се овде појављују 2 максимума; код степена супституције 0,49 и 0,57. После тога степена супституције проводљивост при концентрацији од 10% етанола у раствору опада јаче, код 20% етанола слабије, а код 30 и 40% етанола показује тежњу прелаза у константну вредност. Ово може да наведе на различите закључке. У системима са толико етанола вероватно више не долази до изражаја утицај хидроксилних група или, при тим додацима етанола, од наведеног степена супституције даље, овај фактор држи равнотежу утицају јоногених супституената.

Kagawa и сарадници (14) мерили су електричну проводљивост водених раствора карбоксиметилцелулозе и, не наводећи у свом раду ни таблице ни криве, тврде да проводљивост стално опада са порастом степена супституције. То се не слаже са нашим резултатима. Као што се види из дијаграма 1 проводљивост опада до степена супституције 0,36, после тога нагло расте, пролази кроз максимум при степену супституције 0,49 и затим благо опада. И најниже вредности после максимума су још увек знатно више од раније минимума. Ако се елиминишу етри степена супституције око 0,4 добија се сталан пад проводљивости као што то наводи *Kagawa*, који вероватно није располагао етром тог степена супституције. Из литературе нам нису позната никаква слична испитивања; једино смо нашли испитивања промене проводљивости са концентрацијом и наше криве се у том погледу добро слажу са тим подацима (2, 12).

Врло је вероватно да је, као што смо већ поменули, величина проводљивостн овог система резултанта утицаја нестанка слободних алкохолних хидроксилних група и појаве карбоксилних група у зависности од уведеног броја супституената. Није искључено да се ови утицајн не изражавају одвојено у зависности од величине наведених компонената, већ да ту има и међусобних утицаја електростатичке природе између суседних ланчастих молекула, једног самог ланчастог молекула у уклупчаном стању и околних јона.

Испитивања ових система се настављају у том смислу да би се добила јаснија слика утицаја степена супституције на електричну проводљивост.

Извод

Испитивана је зависност електричне проводљивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције овог деривата целулозе. Мерења изведена са дериватима степена супституције од 0,12 до 0,69 у растворима концентрација од m/25 до m/1 000 показују, насупрот очекивању, скоро континуално опадање електричне проводљивости са

Digitized by Google

повећањем броја уведених супституената. Изгледа као да величина вредности електричне проводљивости зависи од заосталог броја слободних, несупституисаних хидроксилних група. Ово тумачење би могли да поткрепе резултати мерења електричне проводљивости добијени са растворима карбоксиметилцелулозе разних степена супституције који су садржавали 10, 20, 30 и 40% етанола. На овај начин утврђене вредности електричне проводљивости показују, наиме, опште смањење проводљивости у целом наведеном интервалу степена супституције.

Српска академија наука
Хемиски институт
Београд

Примљено 17 јула 1954.

SUMMARY

The Relation Between the Electrical Conductivity and the D. S. of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose

by

Aleksandar Horovic, Radmila Stamenković and Vesna Dragović

The relation between the electrical conductivity and the D.S. of aqueous solutions of carboxymethylcellulose has been investigated. The measurements, carried out on derivatives which had D.S. from 0.12 to 0.69, in solutions whose concentrations varied from *M*/25 to *M*/1 000, showed, beside of a slight maximum, a rather continuous decrease of the electrical conductivity with the increasing number of substituents introduced in the glucopyranose unit. It seems that the value of the electrical conductivity depends on the remaining number of free, unsubstituted hydroxyl groups. This conjecture could be supported by results of measurements of the electrical conductivity on solutions of carboxymethylcellulose of different D.S. which contained 10, 20, 30, and 40% ethanol (v/v). The values determined in this way showed, of course, a general decrease of the electrical conductivity throughout the range of the above mentioned D.S. This phenomenon could be interpreted as a result of the dehydrating action of ethanol.

Serbian Academy of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 17, 1954.

Digitized by Google

Литература

1) *Anthonisen, R. C., Collings, W. R.,* and *Freeman, R. D.. U. S. Pat.* 2 278,612; *C. A.* **36**, 5013[6] (1942)

2) *Basu Sadhan, Das Gupta Pares Ch.,* J. Colloid Sci., **7**, 58 (1952)

3) *Bouttemy, H.* et *Pacault, A.,* Bull. soc. chim. **1950**, 663

4) *Brown, C.* and *Houghton, A.,* J. Soc. Chem. Ind., **60**, 2543 (1941)

5) *Brown, S. M.* and *Thomson, G. H.,* J. Soc. Chem. Ind. **60**, 254 (1941)

6) *Chowdhury, J. K.,* Biochem., Z. **148**, 76 (1924)

7) *Conner, A.* and *Eyler, R.,* Anal. Chem., **22**, 1129 (1950)

8) *Diephuis, F., Eyler, R.,* and *Klug, E.,* Anal. Chem., **19**, 24 (1947)

9) *Fordyce, C. R., Genung, L. B.,* and *Pile,* Ind. Eng. Chem., An. Ed., **18**, 547 (1946).

10) *Herbst, J. H. E.,* and *McLaughlin, R. R.,* Can. J. Research **28B**, 731 (1950); *C. A.* **45**, 4660i (1951)

11) Хоровиц, А., Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **16**, 217 (1951)

12) *Inagaki, H.,* Busseiron Kenkyu, *No.* **50**, 64 (1952)

13) *Jansen, E.,* DRP 332.203 (1921)

14) *Kagawa, I., Katsuura, K.,* and *Saito, A.,* J. Chem. Soc. Japan (Ind. chem. sect.) **54**, 394 (1951)

15) *Kagawa, I., Katsuura, K.,* and *Saito, A.,* J. Soc. Textile Cellulose Ind. (Japan) **6**, 268 (1950); *C. A.* **46**, 6379h (1952)

16) *Kagawa, I.* and *Tsumura, K.,* J. Soc. Chem. Ind. Japan **47**, 574 (1944)

17) *Mohr, R.* u. *Staudinger, H.,* Ber., **70**, 2299 (1937)

18) *Noguchi, H.,* Bull. Aichi Cakugei Univ., *No.* **2**, 27 (1953); *C. A.* **48** 426*h* (1954)

19) *Rydholm, S.,* Svensk Papperstidn., **53**, 561 (1951); *C. A.* **45**, 5403*a* (1951)

20) *Sakurada, I.,* Z. angew. Chem., **42**, 640 (1929)

21) *Smith, F. W.* and *Waldek W. F.,* Ind. Eng. Chem. **44**, 2803 (1952)

22) *Tutundžić,* P. S., Електрохемија, експериментални основи и методе мерења. Београд 1940.

23) Рад ће бити објављен у овом часопису.

Digitized by Google

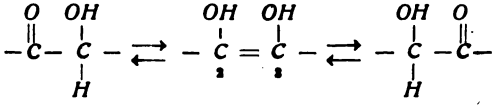
Digitized by Google

Прилог познавању нових деградационих производа L-аскорбинске киселине у растворима разних pH вредности

од

Александра Ф. Даманског и Милице Милосављевић-Јовановић

На основу радова многих аутора, а нарочито *Karrer*-а (1) и *Reichstein*-а (2) данас се зна да је *L*-аскорбинска киселина* у раствору, под извесним условима, смеса енолног и кето-облика: 3-кето облик се налази у правој равнотежи са ендиолним обликом, при чему се равнотежа брзо помера у правцу ендиолног облика, док се равнотежа са 2-кето обликом постиже веома лагано и то само под специјалним условима.



Енолни облик био[1] је предмет детаљних испитивања док проучавање кето-облика није претстављало нарочити интерес, будући да ови облици имају незнатно витаминско дејство у човечјем организму, па се због тога и све методе одређивања аскорбинске киселине своде на реакције ендиолне групе (3).

Међутим за наш рад на расветљавању улоге аскорбинске киселине у растењу биљака од необичне је важности познавање свих облика у којима се она појављује у појединим фазама растења биљака (4).

У овоме раду ми смо проучавали in vitro утицај *pH* средине на равнотежу појединих облика аскорбинске киселине, о чему нисмо нашли података у литератури. Једино што бисмо могли овде навести је налаз *Karrer*-а и сарадника да се при равним вредностима *pH* раствора мења положај

* γ-лактон L (+)-трео-глицеролил-редуктонске киселине

Digitized by Google

апсорпционог максимума аскорбинске киселине у ултра-љубичастом делу спектра што је по *Karrer*-у доказ да „у раствору аскорбинске киселине, осим кето- и енолног облика, постоји још једно једињење, које има другачији апсорпциони спектар". Исто тако, *Würmser* (5), *Laki* (6) и *Karrer* (7) су показали да *pH* раствора утиче и на величину оксидо-редукционог потенцијала.

Како досада нису разрађене методе одређивања појединих облика у равнотежи, осим уобичајене реакције 2, 6-дихлофенол-индофенола (*Tillmans*-ов реагенс) (3) на ендиолну групу, ми смо сматрали да се испитивањем оптичке ротације могу пратити промене које се дешавају у растворима аскорбинске киселине при различитим вредностима *pH*, с обзиром да смо у литератури нашли наговештај о томе да је оптичка ротација *L*-аскорбинске киселине различита за поједине њене облике (9).

С друге стране, могуће је оксидацијом помоћу калијум-перманганата, одређивати истовремено енолни и кетонске облике аскорбинске киселине, који постоје у растворима различитих вредности *pH*, а титрацијом са 2,6-дихлорфенол индофенолом диференцирати енолне облике од кето-облика.

Експериментални део

За рад су употребљени 2%-ни раствори аскорбинске киселине (т. т. 190-191°) у регулаторима следећих вредности *pH*: 2,0; 3,7; 4,2 и 6,8. После растварања аскорбинске киселине раствори су имали следеће вредности *pH*: 1,8; 2,9; 3,1 и 3,9. (Раствори аскорбинске киселине са овим вредностима *pH* одговарали би вредностима *pH* које су нађене у соковима биљака у току растења).

Регулатори су направљени, по *Britton*-у и *Robinson*-у, растварањем 2,40 *g* сирћетне киселине, 3,92 *g* фосфорне киселине и 2,48 *g* борне киселине у 1000 *ml* воде а затим је додавана одређена количина *5N*-ог раствора натријумхидроксида.

Одређивање *pH* вршено је помоћу стаклене електроде.

Титрација са 2,6-дихлорфенол-индофенолом вршена је *N*/1000-тим раствором; оксидација калијум-перманганатом вршена је *N*/10-им раствором и то на 0° и на обичној температури (20-22°).

Титрација са *Tillmans*-овим реагенсом и одређивање оптичке ротације вршени су такође и на растворима различитих вредности *pH*, који су претходно били засићени *N*/10 калијум-перманганатом.

Присуство гликолне киселине, после распадања аскорбинске киселине у јако киселој средини (конц. H_2SO_4), доказано је реакцијом *E. Eegriwe*-а (10) а присуство винске киселине реакцијом *M. Pesez*-а (11).

Digitized by Google

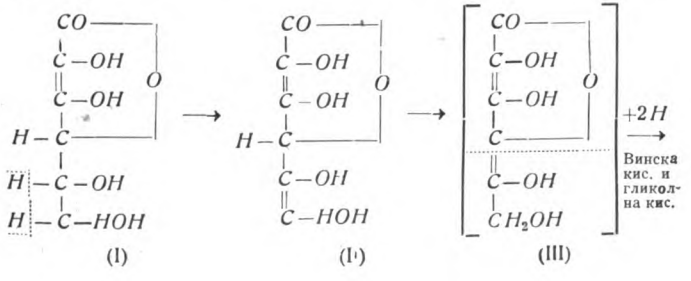
Нађени резултати дати су у таблици.

Време стајања раствора	pH 2%-ног раств. аскорб. кисел.	Утрош. N/10 $KMnO_4$ у еквивалентима		Утрош. T. R. у еквивалентима	$[\alpha]_D^{20^0}$	Раствор засићен N/10 $KMnO_4$		
		на 0°	на 20°			pH	$[\alpha]_D^{20^0}$	T. R. у еквивалентима
одмах по справљању	1,8	1,30	1,70	1,06	+20,0°	4,2	+48,0°	0,12
24 часа	1,8	1,29	1,72	1,03	+20,0°	4,2	+26,1°	0,08
48 часова	1,8	1,25	1,70	1,02	+17,5°	4,2	+23,4°	0,02
одмах по справљању	2,9	1,35	1,79	1,04	+27,5°	5,0	+52,0°	0,37
24 часа	2,9	1,34	1,75	1,03	+27,5°	5,0	+26,0°	0,32
48 часова	2,9	1,30	1,70	1,02	+25,0°	5,0	+20,0°	—
одмах по справљању	3,1	1,37	1,83	1,00	+32,5°	5,1	+58,8°	0,42
24 часа	3,1	1,24	1,81	1,00	+32,5°	5,1	+32,6°	0,40
48 часова	3,1	1,20	1,80	1,00	+27,5°	5,1	+22,8°	
одмах по справљању	3,8	1,58	2,38	1,00	+50,0°	5,2	+70,5°	0,40
24 часа	3,8	1,51	2,21	1,00	+50,0°	5,2	+61,0°	0,40
48 часова	3,8	1,24	1,81	1,00	+38,7°	5,2	+40,0°	—

T. R. = *Tillmans*-ов реагенс (2,6-дихлорфенол-индофенол)

Дискусија

Титрација помоћу 2,6-дихлорфенол-индофенола показује да је при *pH* 1,8 и 2,9 потребно више од 1 еквивалента овог реагенса тј. више него што би одговарало аскорбинској киселини са једном ендиолном групом. Из овога произлази да се у раствoрима аскорбинске киселине при овим вредностима *pH* ствара једињење са две ендиолне групе, тј. да се врши дехидрогенација аскорбинске киселине у де-тетрахидро аскорбинску киселину (II) која прелази у једињење структуре (III), пошто у киселој средини даје реакције на винску и гликолну киселину.

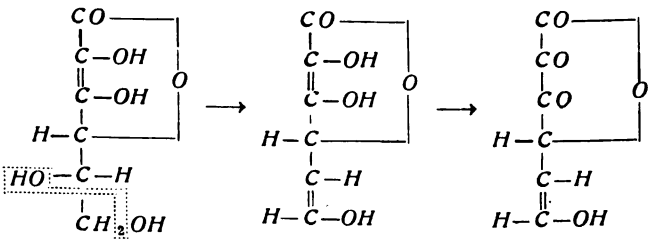


(I) (II) (III)

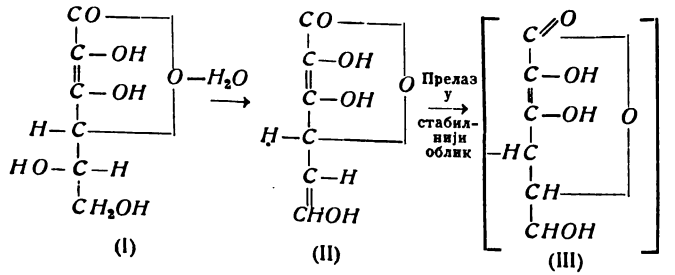
Digitized by Google

Титрацијом помоћу 2,6-дихлорфенол индофенола раствора аскорбинске киселине који су били засићени калијум-перманганатом, нашли смо да и после оксидације калијум-перманганатом, остаје у раствору извесна количина једињења са слободном ендиолном групом. Уколико *pH* раствора расте (1,8 до 3,9) утолико је количина ових једињења већа (до 40% рачунато на аскорбинску киселину). Ово би значило да у молекулу аскорбинске киселине, осим ендиолне групе у положају 2, 3 постоје и друга места која су осетљива према кисеонику. Исто тако не би била прихватљива ни поставка *Hirst*-а и *Herbert*-а (8) да оксидација аскорбинске киселине иде само у правцу стварања дехидроаскорбинске киселине, јер би у том случају за оксидацију био потребан само 1 еквиваленат кисеоника. Ми, међутим, налазимо, при титрацији калијум-перманганатом, 1,3 и 1,6 еквиваленат (а вредности за *Tillmans*-ов реагенс веће од нуле).

Интересантна би била и чињеница да је при већим вредностима *pH* раствора еквиваленат кисеоника ($KMnO_4$) већи од 1, а еквиваленат 2,6-дихлорфенол-индофенола тачно 1, што би се могло објаснити дехидратацијом аскорбинске киселине:

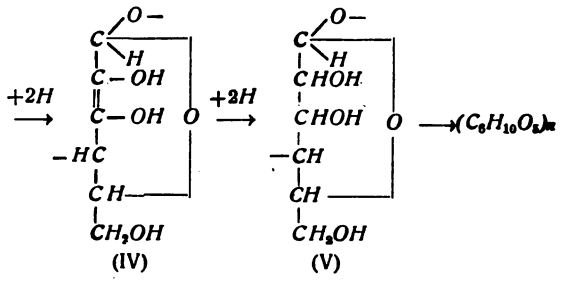


Са оваквом интерпретацијом могло би се претпоставити да скроб и целулоза постају из дехидратисаног облика аскорбинске киселине (II) који преко стабилнијег лактолног облика (III) односно (IV), редукцијом прелази у остатак *D*-глукозе (V). Овај радикал, са слободним везама у положајима 1 и 4, полимеризовао би се, према датим условима, у скроб односно целулозу:



(I) (II) (III)

Digitized by Google



(IV) (V)

(Да постоји веза између целулозе и аскорбинске киселине in vivo већ је раније указано (12)).

Оваквим тумачењем могло би се објаснити и стварање новог редуктона (13), из аскорбинске, односно дехидроаскорбинске киселине, стајањем раствора у отсуству киселоника.

Мерење оптичке ротације аскорбинске киселине у растворима разних *pH* вредности показало је да је оптичка ротација најмања при најнижој вредности *pH* раствора. Ово би такође ишло у прилог наше претпоставке да при овим *pH* постаје де-тетрахидро-аскорбинска киселина (она не садржи асиметричан C_5-атом). Када вредности *pH* расту (од 1,8 до 3,8), пропорционално се повећава $[\alpha]_D^{20}$ тако да при *pH* 3,8 вредност за $[\alpha]_D^{20}$ је $+50^0$.

У растворима засићеним калијумперманганатом вредности за $[\alpha]_D^{20}$ су знатно више и крећу се у границама $+48^0$ и $70{,}5^0$.

По *Hirst*-у и *Herbert*-у (8), пак, први оксидациони производ аскорбинске киселине, тј. хидратни облик аскорбинске киселине имао би вредност за $[\alpha]_D^{20}$ $+56^0$, мерено непосредно после његовог стварања, а много мању вредност после стајања раствора од неколико часова. Међутим ови аутори не дају никакве податке о понашању овог „хидратног" облика према 2,6-дихлорфенол-индофенолу. Ми смо нашли да, после оксидације калијум-перманганатом, постоје у раствору слободне ендиолне групе, које реагују са 2,6-дихлорфенол индофенолом, што показује да ту није у питању хидратни облик аскорбинске киселине, чија би хидратисана ендиолна група утицала на величину оптичке ротације, већ промена на другим местима у молекулу. По нашем мишљењу промена би била, у првом реду, на 5-ом и 6-ом *C*-атому. Ово би било у складу са нашом претпоставком о дехидратацији аскорбинске киселине у растворима са већим вредностима *pH*.

Исто тако ми сматрамо да би било исправније узети за *L*(+)-аскорбинску киселину вредност за $[\alpha]_D^{20}+32{,}5^0$ а не $20-22^0$ како се у литератури наводи, због тога што је при

Digitized by Google

тој вредности $[\alpha]_D^{20}$ еквиваленат 2,6-дихлорфенол-индофенола раван јединици.

Из добијених вредности на растворима после стајања од 24 часа и 48 часова види се да су оне ниже од вредности добијених на растворима непосредно после њиховог справљања.

Закључак

Испитиван је утицај *pH* средине на промене равнотеже између појединих облика *L*-аскорбинске киселине у раствору, и то у границама *pH* од 1,8 до 3,9, и закључено је да је тај утицај усмерен у правцу стварања нових једињења и то де-тетра-хидро аскорбинске киселине и једног дехидратисаног облика аскорбинске киселине.

Испитивања су вршена са растворима аскорбинске киселине у регулаторским системима који одговарају регулаторским системима у соковима биљака.

За аскорбинску киселину требало би усвојити вредност $[\alpha]_D^{20} + 32{,}5^0$ уместо $+22^0$ како се у литератури наводи, јер је при тој вредности еквиваленат 2,6-дихлорфенол индофенола раван 1.

Хемиски институт
Београд

Примљено 4 јуна 1955

SUMMARY

The Contribution to the Study of New Degradation Products of Ascorbic Acid in the Solutions of Various pH Values

by

Aleksandar F. Damanski and Milica Milosavljević-Jovanović

The influence of *pH* medium on the changes of equilibrium in the solutions of *L*-ascorbic acid, in the *pH* range 1,8 — 3,9, has been investigated and it has been concluded that the *pH* influence is directed towards the formation of new compounds, de-tetra-hydro ascorbic acid and a dehydrated form of ascorbic acid.

The tests have been carried out in the solutions of *L*-ascorbic acid in buffers which correspond to buffer system in plants.

One should accept the $[\alpha]_D^{20}$ value for ascorbic acid $+32{,}5^0$ instead of 22^0 as quoted in literature.

Institute of Chemistry
Beograd

Received June 4, 1954

Digitized by Google

Литература

1. ***Karrer P.***, Biochem. Z., **258**, **14** (1933)
2. ***Reichstein T.***, ***Grussner A.*** Helv. Chim. Acta, **17**, **811**, (1934)
3. ***Tillmans R.***, Unters. der Lebensmittel, **63**, 1 (1932)
4. *Дамански А.*, *Јовановић М.*, Гласник Српске академије наука, **2**, 256 (1952)
5. *Wurmser R.*, *de Loureiro J. A.*, J. de Chim. Phys., T. **31**, 419 (1934); **33**, 101 (1936)
6. *Laki K.*, Z. Physiol. Chem., **217**, 54 (1933)
7. *Karrer P.*, *Schwarzenbach G.*, *Schopp*, Helv. Chim. Acta, **17**, 58 (1934); **16**, 302 (1933)
8. *Hirst E.*, *Herbert R.* and coll., J. Chem. Soc. London, 1270 (1933)
9. *Eegriwe E.*, Z. anal. Chem., **89**, 121 (1932)
10. *Pesez M.*, Ann. Pharm., **9**, 187 (1935)
11. *Damanski A.*, *Stanimirović S.*, C. R. de L'Acad. Sci., Paris, **234**, 1907 (1952)
12. *Roe, J. H.*, *Barnum G. L.*, J. Nutrit., **11**, 359 (1936)
    Eidelman M. M., Fiziol. Zeitung, **22**, 682 (1937)
    Engelhardt W. A., *Bukin B. N.*, Biochimija, **2**, 587 (1937)

Digitized by Google

Digitized by Google

Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата I

од

Момира С. Јовановића и Стевана Ђ. Јанковића

Одређивање бизмута

Према *A. Classen*-у и *H. Danneel*-у (1), врло је много рађено на проблематици електроаналитичког одређивања бизмута. Тешкоће које су се при овоме јављале биле су разноврсне: 1) бизмут је племенитији метал од водоника, али се из његовог положаја у Волтином реду може да види, да потенцијал потребан за његово квантитативно таложење, залази већ у област потенцијала при коме може и водоник да се издваја и поред великог вишка напона водоника на овом металу; 2) бизмут као и неки други метали (сребро, кадмијум) показује тенденцију да се издваја у кристалима, што може да доведе до губитака при раду и 3) услед издвајања кисеоника на аноди, лако долази до стварања бизмут-супероксида што такође проузрокује губитке.

Мишљења смо, да је од досада познатих, најпогоднија *O. Brunck*-ова (2) метода за електроаналитичко одређивање бизмута. Овај аутор одређује бизмут из 2% раствора азотне киселине, контролишући напон на крајевима електрода и одржавајући га на висини од 2.0 *V*. Позната је такође и метода *H. J. S. Sand*-а (3) која је везана за контролу катодног потенцијала. Постоји и читав низ других метода, код којих се бизмут електролизује из његових комплексних једињења. Међутим, оне су углавном, по нашем мишљењу и временски и апаративно заметне, тако да немају већег практичног значаја.

С. Љ. Јовановић (4) је у своје време разрадио једну тачну и просту методу за квантитативно одређивање антимона брзом електролизом раствора сулфата, при чему је контролисао једино напон на крајевима електрода и одржавао га на висини од 2,2 *V*. Како постоји врло велика аналогија у хемиском понашању антимона и бизмута, а како су ова два метала у Волтином реду један поред другог, могли смо да претпоставимо да ће таква аналогија постојати и у електрохемиском

Digitized by Google

погледу. Веровали смо, да ће се из раствора у концентрованој сумпорној киселини који је затим разблажен (приближно 2 *N*), моћи овај метал квантитативно да сталожи при напону електролизе од око 2 *V* и без истовременог издвајања водоника. Рачунским путем потврдили смо тачност ове наше претпоставке.

Узимајући у обзир катодни потенцијал потребан да се бизмут сталожи до 10^{-6} *g* јона/*lit.*, могућу хемиску поларизацију при већим густинама струје, вишак напона водоника на бизмуту, затим потенцијал аноде при коме се на њој развија кисеоник као и вишак напона кисеоника на глаткој платини у киселој средини, рачунским путем смо одредили 2.03 *V* као оптималну вредност напона електролизе. У току рада, експериментално смо потврдили вредност добивену рачунским путем.

Експериментални део

Раствор: Раствор за електролизу добијали смо тако, што смо измерену количину металног бизмута (*Dr. T. Schuchardt*, rein) растварали у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине (*Mallinckrodt*, analytical reagent) уз загревање. Пошто се раствор охлади, додавали смо око 150 *ml* воде. Потпуности ради, методу смо проверили анализирајући и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ („*Pliva*“, puriss.), при чему смо воденом раствору ове соли додавали потребну количину концентроване сумпорне киселине. Ради спречавања грађења бизмутсупероксида на аноди, овоме раствору додавали смо и 5 *ml* етилалкохола.

Апаратура: Електролизе су вршене на *Fischer*-овим мрежастим електродама уз енергично мешање и на температури око 70°. Као извор струје служио је електролитски исправљач $Pb \mid NaHCO_3\ aq \mid Al$, или селенски исправљач.

Техника рада: Да би одредили чистоћу полазне супстанце, извршили смо гравиметриска одређивања, таложећи бизмут као $BiPO_4$ и мереће га као таквог. Ова је метода прилично брза и у новије време много се препоручује (7). Раствору бизмута у азотној киселини који је скоро потпуно неутрализан амонијаком и загрејан до кључања, додаје се кап по кап 10% раствор $(NH_4)_2HPO_4$. Талог се цеди кроз порцеланski гуч и благо жари. Гравиметриском анализом просечно је нађено

Bi.....99.91%

У времену између предаје овог рада за штампу и самог објављивања, имали смо прилику да испитамо нашу полазну супстанцу комплексометриском титрацијом помоћу динатријумове соли етилендиаминтетрасирћетне киселине уз тиокарбамид као индикатор (8). Комплексометриском анализом просечно је нађено

Bi.....99.72%

После провере полазне супстанце, приступили смо електроаналитичком одређивању. За разлику од понашања антимона раствореног у концентрованој сумпорној киселини који хидролизује при накнадном разблаживању, бизмут није показао

Digitized by Google

ову особину до количина од 0.5 *g*. Електролизе *мутних* раствора вршили смо само са количинама бизмута већим од ове.

Прва наша запажања потврдила су тачност рачунским путем добивеног напона електролизе: водоник се није издвајао при напону од 2.0 *V* на крајевима електрода, који је одржаван константним за све време рада. Међутим, бизмут се делом издвајао и на аноди као супероксид. Ову смо тешкоћу лако и потпуно отклонили додатком 5 *ml* етилалкохола као што је већ раније напоменуто.

Поступак: Пошто се измерена количина металног бизмута раствори у сумпорној киселини, као што је раније описано и разблажи водом на око 150 *ml*, раствор се загреје на 70° и електролизује при строго одржаваном напону електролизе од 2.0 *V*. Јачина струје, у зависности од количине метала, варира од 0.6 до 1.6 *A*. На катоди се не може уочити никакво издвајање бизмута у кристалима. При електролизи мутних раствора, талог се лепи за катоду и врло споро редукује. Препоручљиво је стога, не одмеравати за анализе ове врсте, количине бизмута преко 0.5 *g*. Када се главна количина бизмута издвоји, напон показује тенденцију да расте. Треба га одржавати строго на 2.0 *V* све док јачина струје не спадне на 0.1 *A*. Затим треба брижљиво спрати поклопац којим је пехар покривен, као и зидове пехара и електролизу наставити даљих 15 минута; струја при овоме практично спадне на нулу. Уколико се електролизује мутан раствор, може се десити, да струја спадне на најнижу вредност и пре него што се сав талог изредуковао. У том случају, електролизу треба продужити све до потпуног растварања талога, а затим је наставити још даљих 15 минута. После овога, електроде треба не прекидајући струју, испирати два пута водом, једном алкохолом и сушити у струји топлог ваздуха. Да ли је сав бизмут сталожен, може се проверити додатком амонијака и амонсулфида, како то препоручује *A. Schleicher* (9). Ни у једном случају у преосталом раствору, нисмо могли доказати ни трагове бизмута.

Резултати електроаналитичког испитивања наведени су у таблици I.

Изузимајући анализе под редним бројевима 1 — 5 (количине бизмута око 50 *mg*), код којих су процентуална отступања знатна, нађено је:

Bi: просечно 99.81% уместо 99.72% (волуметриски), одн. 99.91% (гравиметриски).

Bi: Durchschnittlich gefunden 99.81% statt 99.72% (massanalytisch) bzw. 99.91% (gewichtsanalytisch).

Методу смо проверили и на једној бизмутовој соли, на $Bi\ (NO_3)_3.5H_2O$. Добили смо следеће резултате:

измерено abgewogen $Bi\ (NO_3)_3.\ 5H_2O$ *g*	нађено *Bi* gefunden *Bi* *g*	% *Bi*
0.5254	0.2259	42.99
0.5080	0.2185	43.01

Digitized by Google

Просечно 43.00%
Durchschnittlich 43.00%

Теориски 43.08%
Theoretisch 43.08%

Таблица I

Редни број No.	измерено *Bi* *g* abgewogen *Bi*	нађено *Bi* *g* gefunden *Bi*	разлика *mg* Differenz	нађено % gefunden %
1	0.0542	0.0536	— 0.6	—
2	0.0491	0.0483	— 0.8	—
3	0.0468	0.0463	— 0.3	—
4	0.0456	0.0447	— 0.9	—
5	0.0478	0.0473	— 0.5	—
6	0.4948	0.4937	— 1.1	99.74
7	0.5047	0.5040	— 0.7	99.86
8	0.5023	0.5013	— 1.0	99.79
9	0.4954	0.4941	— 1.3	99.72
10	0.4898	0.4887	— 1.1	99.77
11	0.9945	0.9932	— 1.3	99.86
12	1.0002	0.9994	— 0.8	99.95
13	1.0006	0.9995	— 1.1	99.88
14	1.0082	1.0066	— 1.6	99.84
15	0.0990	0.9971	— 1.9	99.74

Талог металног бизмута на катоди отворено је сиве боје, са једва уочљивом нијансом ружичасте боје и добро пријања за подлогу.

Извод

Предлаже се једна нова електроаналитичка метода за одређивање бизмута из раствора сулфата. Растваране су количине од 0.05 до 1 *g* металног бизмута у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине, а затим је разблажено на око 150 *ml*. Раствори који садрже до 0.5 *g* бизмута остају бистри, док се у осталима јавља талог. Електролизе су вршене после додатка 5 *ml* етилалкохола на температури од 70° и при напону електролизе од 2.0 *V* (0.6 до 1.6 *A*) све док јачина струје не спадне на 0.1 *A*, после чега се електролиза настави даљих 15 минута. Резултати су показали добра слагања са теориским вредностима, а талог на катоди је потпуно задовољавајућег квалитета.

Технолошки факултет
Хемиско технички завод
Београд

Грађевински факултет
Лабораторија санитарне технике
Београд

Примљено 9 јула 1954

Digitized by Google

ZUSAMMENFASSUNG

Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsaueren Lösungen I

von

Momir S. Jovanović und Stevan Đ. Janković

Die Wismutbestimmung

Es wird eine neue schnelle elektroanalytische Methode für die quantitative Wismutbestimmung aus schwefelsaueren Lösungen vorgeschlagen. Mengen von 0.05 bis 1 *g* metallischen Wismuts werden in 10 *ml* konz. Schwefelsäure unter Erwärmung gelöst, und mit Wasser bis auf ca. 150 *ml* verdünnt. Lösungen die nicht mehr als 0.5 *g* Wismut enthalten bleiben dabei klar, wogegen sich bei höherem Wismutgehalt ein Niederschlag bildet. Die Elektrolysen werden nach Zusatz von 5 *ml EtOH* bei einer Temperatur von 70° durchgeführt. Klemmenspannung bleibt konstant bei 2.0 *V* (0.6–1.6 *A*) bis die Stromstärke auf 0.1 *A* absinkt. Um die Fällung des Wismuts quantitativ bis zum Ende zu führen wird die Elektrolyse noch etwa 15 Minuten fortgesetzt. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten; der Niederschlag haftet auf der Kathode fest.

Technologische Fakultät,
Chemisch-technisches Institut,
Beograd

Bautechnische Fakultät,
Laboratorium für Sanitärtechnik,
Beograd

Eingegangen den 9. Juli 1954

Литература

1) *A. Classen* u. *H. Danneel*, Quant. Analyse d. Elektrolyse (1927) S. 261
2) *O. Brunek*, Ber., **35**, 1871 (1902)
3) *H. J. S. Sand*, J. Chem. Soc. (London) **91**, 373 (1907)
4) *С. Јь. Јовановић*, Дисертација, Београд (1937); Z. anal. Chem., **114**, 415 (1938)
5) *A. Schleicher*, Elektroanalytische Schnellmethoden (1947) S. 13
6) *Kolthoff-Sandell*, Anorg. kvant. anal., (1951) str. 142
7) *Clowes* and *Coleman*, Quantitative Analysis (1947) p. 83
8) *J. Fritz*, Anal. Chem., **26**, 1978 (1954)
9) *A. Schleicher*, Elektroanalyt. Schnellmethoden (1947) S. 89

Digitized by Google

Digitized by Google

Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата II*

од

Момира С. Јовановића и Стевана Ђ. Јанковића

Одвајање бизмута од калаја

Настављајући систематски проучавање проблема одређивања и одвајања бизмута брзом електролизом раствора сулфата без ограничавања катодног потенцијала, успели смо да бизмут одвојимо од калаја применом наше раније објављене методе (1), уз нешто измењен састав електролита. Ово је одвајање било од интереса стога, што се комбинација бизмут-калај доста често среће у пракси (*Rose*-ов метал, *Wood*-ов метал итд.).

Проблемом овог одвајања електролитичким путем бавили су се 1916 г. *E. P. Schoch* и *D. J. Brown* (2); поменути аутори третирали су питања електроаналитике бизмута и калаја, при чему су вршили електролизе хлороводоничних раствора, уз ограничавање катодног потенцијала и додатак хидроксиламин-хлорхидрата. Из радова *A. Engelenburg*-ове (3), која се критички осврће на тачност метода горе поменутих аутора, произилази да су методе *Schocha*-а и *Brown*-а непоуздане. *Engelenburg*-ова је утврдила да је количина редукционог средства зависна од температуре на којој се ради, а поред тога, дала је горње границе катодних потенцијала који могу да се примене код појединих одређивања одн. одвајања из хлороводоничних раствора.

Новија литература богатија је методама за електроаналитичко решавање овог проблема. *C. Goldberg* (4) раствара легуру која садржи бизмут, калај и кадмијум у смеси азотне и флуороводоничне киселине. Електролизе врши после накнадног додатка винске киселине. Мишљења смо да ова метода не претставља најбоље решење зато што би се могле јавити

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955

Digitized by Google

тешкоће при доцнијем евентуалном електролитичком одређивању кадмијума. *J. J. Lingane* и *S. L. Jones* (5) врше квантитативну електроанализу легуре бакар-бизмут-олово-калај из раствора хлороводоничне и винске киселине, при строго одређеним *pH* вредностима и уз ограничавање катодног потенцијала. Са постојећим експерименталним условима већег дела наших лабораторија, стриктна контрола катодног потенцијала претставља једну ни мало једноставну операцију. *J. A. Dean* и *S. A. Reynolds* (6) врше брзо електролитичко одвајање и одређивање бизмута, антимона и калаја уз аутоматско ограничавање катодног потенцијала. Поменути аутори растварају легуру у концентрованој сумпорној киселини уз додатак хидразинсулфата. Пэсле завршеног растварања разблажују водом, додају натријумцитрат и подешавају *pH* на вредност 3,0 потенциометриски са стакленом електродом. Бизмут таложе при катодном потенцијалу од $-0{,}2$ до $-0{,}3$ *V* према засићеној каломеловој електроди и после мерења катоде са талогом металног бизмута одбијају 1,3 *mg* да би добили тежину бизмута. Из хлороводоничног раствора поменути аутори, опет са ограничавањем катодног потенцијала, одређују антимон, а из сличног раствора, при нешто негативнијем катодном потенцијалу калај; после мерења, тежини калаја треба додати 1,2 *mg* да би се добила тачна вредност. Мишљења смо да се по методи поменутих аутора једна одређена количина (приближно 1 *mg*) калаја стално издваја заједно са бизмутом, што умањује тачност саме методе.

Из свих горе наведених разлога, и на основу нашег мишљења да су раствори сулфата најпогоднија средина за електроаналитичке операције ове врсте, применили смо у нешто измењеном облику нашу раније поменуту методу за одређивање бизмута на одвајање овог метала од калаја. Жеља нам је била да сведемо на најмању могућу меру број додатих супстанци и да избегнемо ограничавање катодног потенцијала. Пошло нам је за руком да добијемо сагласне резултате при одређивању бизмута поред калаја у односима $Bi:Sn = 1:10$, $1:1$ и $10:1$.

Експериментални део

Раствор: Раствори оба метала у сумпорној киселини добивени су тако што су метални бизмут (*Dr. T. Schuhardt*, rein) и калај (*Hopkin Williams*, analytical reagent) растварани загревањем у концентрованој сумпорној киселини (*British Drug Houses*, analytical reagent).

Апаратура: Задржана је апаратура описана у претходном саопштењу (1): селенски одн. електролитски исправљач наизменичне струје и статив за брзу електролизу по *Fischer*-у. Електролизе су вршене на *Fischer*-овим мрежастим електродама, енергично мешајући, на температури од 70°.

Техника рада: Покушавајући да се при електролизи бизмута у присуству калаја стриктно примене услови описани

Digitized by Google

у претходном саопштењу (10 *ml* концентроване сумпорне киселине на 250 *ml* укупне запремине; напон константно 2,0 *V*), утврдили смо да долази до стварања једног жуто обојеног једињења у облику талога и да се истовремено врши издвајање бизмута на катоди веома лошег квалитета, као што је то запазио један од нас двојице (7) при одвајању антимона од калаја. На основу претходно установљене електрохемиске аналогије између бизмута и антимона (1), користили смо се искуством једног од нас двојице за случај антимон-калај (8), и применили сличан поступак за систем бизмут-калај.

Утврдили смо да се при растварању металног бизмута и калаја у концентрованој сумпорној киселини, загревање и после завршеног растварања мора продужити све дотле док не ишчезне скоро сав сумпор ослобођен у почетку рада. У противном, талог металног бизмута садржаваће примешан сумпор, који се при доцнијем испирању електрода угљендисулфидом, не мора сав растворити.

У већ поменутом саопштењу (8) запажена је појава да се из раствора у коме концентрована сумпорна киселина чини $^1/_8$ укупне запремине, при напону од 2,1 *V* на крајевима електрода и температури од 80° при електролизи на антимоном превученој катоди, не врши издвајање калаја. На основу већ констатоване аналогије у електрохемиском понашању антимона и бизмута, претпоставили смо да ће она важити и у овом случају. У току више оријентационих огледа дошли смо до следећих закључака:

1. Из раствора укупне запремине 100 *ml*, који је садржавао 30 *ml* концентроване сумпорне киселине, бизмут се квантитативно таложи при строго одржаваном напону електролизе од 2,0 *V*. Талог на катоди је доброг квалитета и погодан за мереље, мада не спада у најбоље врсте талога који се могу добити електроаналитичким путем.

2. При оријентационим огледима квантитативног одређивања бизмута у присуству калаја установили смо да се под сличним радним условима добија просечно 99,77% од измерене количине бизмута, што је у доброј сагласности са резултатима комплексометриског одређивања бизмута помоћу динатријумове соли етилендиаминтетрасирћетне киселине (версената) уз тиокарбамид као индикатор (9), при чему смо добијали просечно 99,72%.

Раније гравиметриско проверавање чистоће металног бизмута са којим смо радили (1) дало је просечну вредност од 99,91%, па смо нашу вредност од просечно 99,81% добивену електроаналитичким путем желели да проверимо и методом комплексометриске титрације (хелатизације) објављеном у току овог нашег рада.

3. При електролизи раствора сличног састава који није садржавао бизмута већ само 500 *mg* калаја, на бизмутом

Digitized by Google

превученој катоди, у току од 15 минута, при напону од 2,1 *V* није дошло ни до какве промене у тежини катоде.

Из горе наведеног извукли смо закључак да се на бизмутом превученој катоди, при напону електролизе од 2,0 *V* (услови потребни за квантитативно издвајање овог метала) и из раствора у коме концентрована сумпорна киселина чини $^1/_8$ укупне запремине, калај електролитички не може да издваја.

При прелазу на други део проблема електроаналитичког одвајања бизмута од калаја, стајале су нам на расположењу две брзе квантитативне методе за одређивање калаја, и то: а) електролитичка по *Sand*-у (10) и б) броматометриска.

Sand додаје киселом раствору калаја оксалну киселину, неутралише средину амонијаком и врши електролизу најпре са струјом од 4 *A*, а по разарању главне количине оксалне киселине прекида електролизу да би додао хлороводоничне киселине, хидроксиламинхлорхидрата и повисио температуру на 100°, после чега наставља електролизу са струјом од 2 *A*. Ми смо утврдили да је у нашем случају за издвајање и малих количина калаја (до 100 *mg*) по *Sand*-овој методи потребно дуже време, а код већих количина да оно прелази оквире брзе електролизе. Мишљења смо да додатак хлороводоничне киселине и хидроксиламинхлорхидрата у другој фази електролизе није битан.

Насупрот томе, утврдили смо да се из раствора који преостаје после одвајања бизмута, из аликвотног дела (уколико се ради са већим количинама калаја) овај метал може сасвим лепо и брзо да се одреди броматометриски, после редукције никлом.

Поступак је следећи: Метални бизмут и калај растворе се у 10 *ml* концентроване сумпорне киселине и загревање после завршеног растварања продужи све дотле док не ишчезне највећи део сумпора који се у почетку растварања издвојио. Пошто се раствор охлади, дода се још 20 *ml* концентроване сумпорне киселине, затим воде до приближно 100 *ml* и 5 *ml* етилалкохола (анодни деполаризатор). Бизмут се електролизује на побакреној катоди и на температури од 70°, при напону на крајевима електрода од 2,0 *V* који се строго одржава константним. У зависности од количине присутног бизмута, интензитет струје варира од 0,6 — 1,8 *A*. Пошто се главна количина бизмута издвоји, напон почиње да показује тенденцију да расте; треба га строго одржавати на 2,0 *V* све док интензитет не спадне на 0,1 *A*. Потом треба испрати поклопац на пехару као и зидове пехара, са мало воде и електролизу продужити даљих 15 минута при истом напону (2,0 *V*). Јачина струје при овоме практично спадне на нулу. Електроде треба, не прекидајући струју, испрати два пута водом, алкохолом, затим угљендисулфидом да би се растворио евентуално нахватани сумпор, и поново алкохолом, а затим сушити у струји топлог ваздуха и катоду мерити.

Digitized by Google

Талог довољно добро пријања и поред тога што се у крајњој фази рада последње количине бизмута од неколико *mg* издвајају у облику талога нешто лошијег квалитета.

Из преосталог раствора, пошто му је додата течност којом су електроде испиране, одређивали смо калај и електролитички по *Sand*-овој методи и бромометриски. Код анализа под редним бројем од 1—7 вредности за калај добивене су по првом поступку, тако што смо до резултата прве четири анализе дошли одређивањем калаја у аликвотном делу раствора (разблажено до 250 *ml* и одмеравано 50,00 *ml*). У осталим анализама калај смо одређивали бромометриски на следећи начин:

Раствор у коме треба да се одреди калај разблажити водом на 250 *ml* и одмерити аликвотан део — 25,00 одн. 50,00 *ml* водећи рачуна о томе да се не титрују количине калаја веће од 100 *mg*. Треба додати 40 *ml* концентроване хлороводоничне киселине и у ерленмајеру затвореном бикарбонатним *Göckel-Contat*-овим вентилом, редуковати калај (IV) у калај (II) металним никлом. После једночасовног благог загревања, раствор треба охладити на собну температуру и титровати редуковани калај *N*/10 раствором калијумбромата у струји угљендиоксида, при чему као индикатор служе калијумјодид и скроб. Нисмо никада могли да запазимо галванско таложење бизмута на никлу, до чега би неминовно дошло када би мањак у вредности за бизмут проистицао из непотпуног електролитичког таложења овог метала.

Резултати одвајања приказани су у таблици I.

Таблица 1

	бизмут — Wismut			калај — Zinn		
	измерено abgewogen *g*	нађено gefunden *g*	разлика Differenz *mg*	измерено abgewogen *g*	нађено gefunden *g*	разлика Differenz *mg*
1	0,5071	0,5081	+ 1,0	0,5261	0,5265	+ 0,4
2	0,4954	0,4944	— 1,0	0,5320	0,5300	— 2,0
3	0,4926	0,4922	— 0,4	0,5091	0,5105	+ 1,4
4	0,4843	0,4846	+ 0,3	0,5147	0,5130	— 1,7
5	0,4840	0,4832	— 0,8	0,0507	—	—
6	0,4888	0,4871	— 1,7	0,0480	0,0482	+ 0,2
7	0,5040	0,5028	— 1,2	0,0484	0,0469	— 1,5
8	0,5011	0,5008	— 0,3	0,0456	0,0446	— 1,0
9	0,5854	0,5848	— 0,6	0,0492	0,0484	— 0,8
10	0,5119	0,5101	— 1,8	0,0424	0,0420	— 0,4
11	0,0473	0,0476	+ 0,3	0,5282	0,5265	— 1,7
12	0,0452	0,0444	— 0,8	0,5217	0,5234	+ 1,7
13	0,0443	0,0450	+ 0,7	0,5280	0,5284	+ 0,4
14	0,0944	0,0943	— 0,1	0,9672	0,9680	+ 0,8
15	0,0931	0,0929	— 0,2	0,9518	0,9508	— 0,5

Digitized by Google

Изузимајући анализе под редним бројем 11, 12 и 13 (количине бизмута око 50 *mg*) код којих су процентуална отступања знатна, нађено је:

Bi: просечно 99,84%, уместо 99,72% (волуметриски) односно 99,91% (гравиметриски).

Durchschnittlich gefunden 99,84%, statt 99,72% (massanalytisch) bzw. 99,91% (grawimetrisch).

Извод

Извршено је брзо електроаналитичко одвајање бизмута од калаја из раствора сулфата, под овим условима: Раствор укупне запремине 100 *ml* који садржи 30 *ml* концентроване сумпорне киселине и 5 *ml* етил алкохола и који је загрејан на 70°, електролизује се на побакреној катоди при строго одржаваном напону електролизе од 2,0 *V*. Таложење је углавном завршено када при овом напону интензитет струје спадне на 0,1 *A*, али да би се издвојиле и последње количине бизмута, електролизу треба продужити даљих 15 минута при истом напону (2,0 *V*). Талог на катоди је довољно доброг квалитета да може да се мери без губитака.

Из преосталог раствора калај се може одредити електроаналитички по *Sand*-овој методи (10), или још боље бромато-метриски по извршеној редукцији никлом.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Грађевински факултет
Лабораторија за санитарну технику
Београд

Примљено 4 фебруара 1955 г.

ZUSAMMENFASSUNG

Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsauren Lösungen II

von

Momir S. Jovanović und Stevan Dj. Janković

Trennung des Wismuts vom Zinn

Eine schnelle elektroanalytische Wismut - Zinn Trennung ist auf die folgende Weise durchführbar: Man löst die beiden Metalle in 10 *ml* konzentrierter Schwefelsäure und kocht nachträglich so lange, bis die Hauptmenge des abgeschiedenen Schwefels entfernt wird. Nach Abkühlung und Zusatz von weiteren 20 *ml* konz. Schwefelsäure, Wasser bis ca. 100 *ml* und 5 *ml EtOH*, wird Wismut an der verkupferten Kathode elektrolytisch, unter folgenden

Digitized by Google

Bedingungen, abgeschieden: Temperatur 70°; Klemmenspannung genau 2,0 *V* bis die Stromstärke auf 0,1 *A* abfällt. Um die Fällung des Wismuts quantitativ bis zum Ende zu führen, soll die Elektrolyse noch etwa 15 Minuten fortgesetzt werden.

Zinn kann nachträglich aus derselben Lösung entweder elektrolytisch nach *Sand*-scher Methode (10), oder nach Reduktion mit Nickel, bromatometrisch bestimmt werden.

Technologische Fakultät
Chemisch-technisches Institut,
Beograd

Bautechnische Fakultät,
Laboratorium für Sanitärtechnik,
Beograd

Eingengangen den 4. Februar 1955

Литература

1) *Момир С. Јовановић* и *Стеван Б. Јанковић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. Chim. Beograd), **20**, 119 (1955)
2) *E. P. Schoch* and *D. J. Brown*, C. **II**, 1073 (1916); J. Am. Chem. Soc., **38**, 1673 (1916)
3) *A. Engelenburg*, Z. anal. Chem., **62**, 257 (1923)
4) C. *Goldberg*, Metallurgia, **42**, 108 (1950)
5) *J. J. Lingane* and *S. L. Jones*, Anal. Chem., **23**, 1798 (1951)
6) *J. A. Dean* and *S. A. Reynolds*, Anal. Chim. Acta, **11**, 390 (1954)
7) *М. С. Јовановић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. Chim. Beograd), **19**, 297 (1954)
8) *М. С. Јовановић*. Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. Chim. Beograd), **19**, 297 (1954)
9) *J. Fritz*, Anal. Chem., **26**, 1978 (1954)
10) *H. J. S. Sand*, J. Chem. Soc. London, **93**, 1583 (1908)

Digitized by Google

Digitized by Google

Витамин *C* и друге јако редуктивне материје у листу винове лозе у току вегетационе периоде

од

Александра Ф. Даманског и Саве Г. Станимировића

У мезофилу листа биљака скоро су увек количине витамина *C* веће, него у другим њиховим органима, а нарочито док на биљци има плода. Садржај *L*-аскорбинске киселине (γ-лактон *L* (+)-трео-глицеролил-редуктонске киселине) у њему достиже више процената, рачунајући на суву супстанцу мезофила (1).

Даље констатовано је, да је расподела витамина *C* у појединим деловима биљака и плодова неравномерна и да се веће количине витамина *C* налазе у оним деловима, који су у најактивнијој фази свога развића (2).

E. M. Поповска (3) је указала на чињеницу, да се садржај витамина *C* скоро поклапа с кривом фотосинтезе.

Исто тако је нађено, да је садржај витамина *C* у нерватури листа, у лисној дршци као и у стабљикама директно пропорционалан количини витамина *C* у мезофилу листа (2).

Поставља се питање шта се дешава с *L*-аскорбинском киселином у биљкама. Према *A. Szent Györgyi*-у и другим ауторима, трансформација *L*-аскорбинске киселине своди се на редокс систем између *L*-аскорбинске и дехидроаскорбинске киселине in vivo, a in vitro на оксидацију *L*-аскорбинске киселине у дехидроаскорбинску киселину, која се хидратацијом даље претвара у 2,3-*L*-дикетогулонску киселину (4). Међу крајњим оксидационим производима *L*-аскорбинске киселине нађене су *L*-треонска и оксална киселина.

Изучавајући односе између аскорбинске и дехидроаскорбинске киселине, долази се до извесних противречности, ако се ови односи објашњавају једино оксидо-редукционим процесима, јер се дехидроаскорбинска киселина не појављује у извесним органима биљке у појединим фазама вегетационе периоде, иако се она налази у великим количинама у иницијалној и завршној фази вегетационе периоде. Из овога се

Digitized by Google

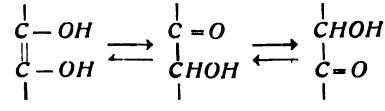
може закључити да одређивање *L*-аскорбинске и дехидроаскорбинске киселине, у току вегетационе периоде, претставља посебан интерес за објашњење улоге витамина *C* у биљном свету.

У нашим огледима ми смо истовремено одређивали *pH* сока биљке, *L*-аскорбинску, дехидроаскорбинску киселину и остале јако редуктивне материје, које су по свој прилици, такође киселине.

О овим јако редуктивним киселинама постоје већ извесни подаци. Тако су *А. М. Кузин* и *В. Г. Доман* (5) изучавајући реакције фотосинтезе у листу биљке Potamogeton perfoliatus, доказали присуство јако редуктивних кетокиселина које су по својој структури сличне шећерима и не садрже фосфора. Међу њима нису нађене пирогрожђана и јабучна киселина, а доказани су трагови глиоксилне киселине.

F. A. Isherwood, U. T. Chen и *L. W. Mapson* (6) су исто тако нашли редуктивна једињења, проучавајући синтезу *L*-аскорбинске киселине из *D*-глукозе у биљкама, у фази клијања. *А. Ф. Дамански* и *Т. Марић* (7) су обратили пажњу на присуство редуктивних материја и велике количине витамина *C* у току клијања кромпира. При томе су нашли, да уколико се количина скроба смањује у кртоли кромпира, утолико се повећава количина целулозе у клици.

Наша претходна испитивања навела су нас на закључак да се међу редуктивним материјама in vivo налазе кето-облици *L*-аскорбинске киселине, који не реагују са *Tillmans*-овим реагенсом, али с овим реагенсом не реагује ни *L*-аскорбинска киселина у јако киселој средини, јер прелази лако у свој кето-облик (9):



Стога се, на овај начин, *L*-аскорбинска киселина у кето-облику не може одређивати. Методом коју даље дајемо могуће је то постићи. Наиме, редуктони и остале јако редуктивне материје (ми сматрамо ове материје као кето-облике редуктона), реагују на исти начин, под одређеним условима, с раствором калијумперманганата.

Налазимо да посебан интерес претставља одређивање јако редуктивних материја и то не само у једној одређеној фази развитка биљке (4а), већ у току целе вегетационе периоде. Њихова количина је различита у појединим деловима биљке и варира у њима у просторним границама, што зависи од фазе вегетационе периоде. На овај начин би се можда могла утврдити њихова улога у биљкама. У соку грожђа за време фазе сазревања, када се количина суве супстанце плода скоро не мења процентуално, постоји одређени однос између шећера и редук-

Digitized by Google

тивних материја: уколико има више шећера, утолико има мање редуктивних материја. Из тога дакле, произлази да би познавање промена у садржају ових једињења у мезофилу листа било можда најбољи пут за изучавање постајања шећера у плоду.

Експериментални део

У овом саопштењу ми ћемо се ограничити на одређивања: витамина *C* (*L*-аскорбинске и дехидроаскорбинске киселине (8), „привидног витамина *C*" (9), редуктивних шећера, и јако редуктивних материја у мезофилу листа винове лозе.

Примерци су узимани око 8^h, с биљака које су биле окренуте према северу. Анализе су вршене у току лета 1952, 1953 и 1954 године.

За одређивање јако редуктивних материја разрађена је оријентациона метода, која омогућава њихово одређивање на брз и прост начин и састоји се у следећем: екстракција јако редуктивних материја мезофила листа вршена је на обичној температури, помоћу 10% трихлорсирћетне или сумпорне киселине; после разблажења екстракт је охлађен на 0° и титрован помоћу *n*/10 калијумперманганата до појаве ружичасте или жућкасте боје. Екстракт може да се пре титрације третира са кожним прахом, ради уклањања танинских материја. Боја треба да се задржи 30 сек. Од резултата добивених титрацијом, одузимају се вредности за витамин *C* и за редуктоне. Треба напоменути да је оксидација аскорбинске киселине, под овим условима, само делимична, јер количина кисеоника, који ступа у реакцију, није већа од 1,3 еквивалента (4а). Сем тога вредност витамина *C* и редуктона у односу на редуктивне материје тако је мала да се може занемарити.

Влага је одређивана сушењем материјала на 105° до константне тежине, а шећери су одређени по методи *Bertrand*-а.

Да би се могле пратити промене садржаја витамина *C* и редуктивних материја мезофила листа, ми смо вегетациону периоду поделили у следеће фазе: иницијална фаза, фаза пре цветања, фаза цветања, фаза до сазревања плодова, фаза бербе и завршна фаза вегетације.

Сви су резултати дати на свеж материјал у следећој таблици:

Примедбе:

1) Мезофил листова доњег дела стабљике садржи увек мање влаге, него онај горњег дела стабљике.

2) Садржај *L*-аскорбинске киселине и јако редуктивних материја у нерватури листа и лисној дршци, у току формирања и сазревања плода је у директној сразмери с њиховом концентрацијом у мезофилу листова. Тај садржај у нерватури листа достиже 20—30%, а у лисној дршци око 10% од *L*-аскорбинске киселине, која се налаази у мезофилу листа. Садржај јако редуктивних материја у нерватури и лисној дршци креће се у границама 70—80% од садржаја редуктивних материја у мезофилу листа.

Digitized by Google

Фазе вегетационе периоде	Витамин *C* у *mg*%		Редуктивне материје: број cm^3 *n*/10 $KMnO_4$ по 1 граму материјала	Редуктивни шећери у %	Влага у %
	L-аскорбинска киселина	дехидроаскорбинска киселина			
Иницијална фаза (неразвијени листови)	9,5—55,3	113,0—11,2	2,2—6,7	0,27—0,11	90,8—89,1
Фаза пре цветања	65,0—298,7	спорадично највише 10,8	3,2—7,1	0,35—3,30	пада на 77,0
Фаза цветања:					
а) почетак	174,2—268,3	не више од 36	6,4—8,1	2,8—3,5	76,4—72,6
б) крај	пада до 89,9	20,2—75,8	9,7—11,4	2,0—2,8	
Фаза до сазревања плода					
а) горњи лист	312,9—149	у траговима	16,4—13,6	1,55—0,74	71,2—68,4
б) доњи лист	78,4—147	10,3—28,5	6,7—10,7	2,52—1,79	
Фаза непосредно пре и после бербе:					
а) горњи лист	38,4—61,4	не више од 7,6	6,6—10,7	0,72—0,44	70,6—68,7
б) доњи лист	32,0—46,8	28,6—88,5	4,7—6,8	1,0—0,65	
Фаза после бербе:					
а) горњи лист	239,5—168,0	спорадично до 42,6	8,9—12,1	0,69—1,56	69,6
б) доњи лист	143,1—34,9	50,6—154,0	9,4—15,8	0,26—0,46	65,3
Завршна фаза (сушење) (лист је делимично сасушен)	53,3—20,4	58,8—220,2	25,2—33,0	1,52—2,4	64,—52,7

Дискусија

Садржај *L*-аскорбинске киселине је најмањи у иницијалној фази, затим се повећава и одржава у тим количинама до сазревања плодова. За време сазревања плодова, на десетак дана пре бербе, *L*-аскорбинска киселина у мезофилу се смањује, да би се поново повећала кроз 10 — 15 дана после бербе, али не достиже своју првобитну вредност. У листовима који почињу да жуте, садржај *L*-аскорбинске киселине брзо опада, а у жутим листовима је има врло мало. Листови

Digitized by Google

горњег дела стабљике садрже већу количину *L*-аскорбинске киселине од листова с доњег дела стабљике, у току целе вегетационе периоде.

Млади листови који избијају после поткресавања стабљике, садрже знатно више витамина *C*. То повећање износи 50 — 90%, у односу на остале листове на стабљици.

Садржај *L*-аскорбинске киселине у листу зависи, осим тога, од интензитета сунчане светлости и од њеног трајања. За време 3 узастопна облачна дана, количина аскорбинске киселине постаје два до неколико пута мања, а садржај дехидроаскорбинске киселине се повећава и за 80% у свим органима биљке.

Карактеристично је да се дехидроаскорбинска киселина појављује у знатним количинама у иницијалној и завршној фази вегетационе периоде и да достиже вредност око десет пута већу од количине *L*-аскорбинске киселине. У листовима горњег дела стабљике она се ретко јавља, а у листовима доњег дела стабљике има је скоро увек. Она се исто тако налази у свим листовима за време фазе одмах после бербе, а у великим количинама за време завршне фазе цветања.

Присуство дехидроаскорбинске киселине само у овим одређеним фазама вегетационе периоде, као и за време облачних дана, могло би се можда објаснити недовољном способношћу мезофила да редукује дехидроаскорбинску киселине у *L*-аскорбинску киселину.

С времена на време је одређиван и „привидан витамин *C*“ и нађени резултати ради допуне опште слике дати су овде.

„Привидан витамин *C*“ („La vitamine C apparente“) се налази за време фазе сазревања плодова у листовима горњег дела стабљике у количинама до 78,5 *mg*%, рачунато на аскорбинску киселину, а у листовима доњег дела стабљике спорадично, до 30,5 *mg*%. Он се налази такође у великим количинама у завршној фази цветања и у фазама које претходе и које долазе одмах после сазревања плодова. Садржај „привидног витамина *C*“ у овим фазама, може достићи вредност 2 — 3 пута већу од садржаја *L*-аскорбинске киселине.

Јако редуктивне материје се налазе у већим количинама у мезофилу листа при крају цветања и за време сазревања плодова. Када се садржај суве супстанце плода више не повећава садржај редуктивних материја се смањује брзо. У листовима горњег дела увек се налазе веће количине редуктивних материја, него у листовима доњег дела стабљике. У фази после бербе односи су обрнути. У листовима који почињу да вену, количина редуктивних материја се повећава.

Ради упоређења односа између редуктивних материја у мезофилу и соку плодова, истичемо следеће: за време вегетационе периоде највећа концентрација јако редуктивних материја, (рачунатих на аскорбинску киселину), у соку зелених

Digitized by Google

(незрелих) плодова износи око 1% када је *pH* око 2,1, а у соку с *pH* око 3,8, њихов садржај опада до 0,05%. У овом интервалу *pH* вредности сува супстанца сока плодова брзо повећава и тежина плода достиже свој максимум.

Међутим највећа количина редуктивних шећера у мезофилу је нађена у фази одмах пре цветања, а затим се смањује, а у фази формирања и сазревања плодова има га знатно мање, иако би можда требало да се очекује обрнуто.

Закључак

Садржај јако редуктивних материја у мезофилу зависи у првом реду од вегетационе периоде: он је највећи у фази формирања плодова и достиже вредности које више не потичу од једињења која имају само каталитичко дејство. Њихов садржај у нерватури листа и лисној дршци је у директној сразмери с њиховим садржајем у мезофилу листа. Тај садржај зависи такође од интензитета и трајања сунчане светлости, тако да су њихове промене у садржају сличне са тим променама *L*-аскорбинске киселине. Садржај јако редуктивних материја је такође знатан у завршној фази вегетационе периоде, а нарочито у фази сушења листа.

Дехидроаскорбинска киселина се налази у великим количинама само у одређеним фазама вегетационе периоде: у почетној и завршној фази, као и при крају цветања. У листовима на доњем делу стабљике има увек дехидроаскорбинске киселине, а у листовима на горњем делу стабљике само спорадично.

На основу добивених резултата, узајамни однос дехидроаскорбинске киселине и *L*-аскорбинске киселине не може се објаснити редокс-системом, већ самом редукцијом дехидроаскорбинске киселине, а та редукција зависи од одговарајућег интензитета и трајања светлости.

Садржај редуктивних шећера у мезофилу је највећи у фази цветања, а не у фази формирања и сазревања плодова.

Дата је нова метода за одређивање јако редуктивних материја.

Фармацеутски факултет
Институт за бромatологију
Београд

Примљено 15 септембра 1954

RÉSUMÉ

La vitamine C et les autres matières reductrices dans la feuille de vigne au cours de la periode de végétation

de

Aleksandar F. Damanski et Sava G. Stanimirović

Le taux de matières réductrices dans le mésophyle dépend avant tout de la période de végétation. Il est le plus grand dans la phase de la formation des fruits et atteint une valeur

Digitized by Google

qui n'est plus seulement le résultat de composés n'ayant qu'une action cathalitique. Leur taux dans la nervure de la feuille et la pétiole est en proportion directe avec leur taux dans le mésophyle de la feuille. Ce taux dépend également de l'intensité et de la durée de la lumière solaire, de sorte que la variation de leur taux est la même que celle de la variation de l'acide *L*-ascorbique. Le taux des matières fortement réductrices est également important dans la phase finale de la période de végétation et surtout dans la phase de séchage (les feuilles fannées).

L'acide déhydroascorbique ne se trouve en quantités importantes que dans les phases initiale et finale de même que vers la fin de la floraison. Il y a toujours de l'acide déhydroascorbique dans les feuilles de la partie inférieur de la tige tandis que dans sa partie supérieure cet acide est sporadique.

D'après les résultats exposés le rapport entre l'acide déhydroascorbique et l'acide *L*-ascorbique ne peut pas être expliqué par le système redox, mais plutôt par la réduction même de l'acide déhydroascorbique. Cette réduction depend de l'intensité et de la durée de la lumière.

Le taux de sucres réducteurs dans le mesophyle est le plus grand dans la phase de la floraison et non dans la phase de la maturation des fruits.

La nouvelle méthode a été donnée pour le dosage des matières fortement réductrices.

Faculté de Pharmacie
Institut de bromatologie
Beograd

Reçu le 15 septembre 1954.

Литература

1. a) *A. Giroud, R. Ratsimamanga* et *C. Leblond*, Bull. Soc. Chim. Biol., **17**, 297 (1985)
   b) *A. Giroud, R. Ratsimamanga, C. Leblond, Chalopen* et *Rabinowicz*, Bull. Soc. Chim. Biol., **17**, 297 (1985) **18**, 573 (1986)
   c) *A. F. Damanski, G. L. Rakić* et *S. G. Stanimirović*, Bull. Soc. Chim. Biol., **18**, 573 (1986) **7-8**, 819 (1958)
   d) *L. F. Levy* et *F. W. Fox*, Bioch. J., **29**, 98 (1935)
2. *A. F. Damanski* et *S. G. Stanimirović*, Bull. Soc. Chim. Biol., **7-8**, 821 (1952)
3. Биохемија (C. C. C. P.), **15**, 3 (1950)
4. a) *R. W. Hirst, Herbert J.*, Chem. Soc., 1933, 1270
   b) *I. R. Penney* et *S. S. Zilva*, Bioch. J., 1945, 1
5. Доклади Акад. Наук С. С. С. Р. 1950. 72, № 1, 77
6. Biochem. J., **56**, 1 (1954)
7. Acta Pharm. Jugoslav., **2**, 45 (1954)
8. *A. Emmerie* et *van Eekelen*, Bioch. Zeitschr., **30**, 25 (1936)
9. L. *Levy*, Biochem. J., 714, 1943

Digitized by Google

Digitized by Google

Садржај кобалта у нашим пашњацима*)

од

Момчила Ст. Мокрањца и Зоре Филиповић-Павковић

Први систематски радови по питању одређивања присуства кобалта у оранице датирају из 1922 год. Први узорци ораницама у којима је нађен кобалт потицали су из околине Панчева (1). Доцније је стално присуство кобалта, уз никал и цинк, доказано у свим испитиваним узорцима земаља (2, 3). Затим је стално, опште присуство кобалта доказано и у биљкама (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Нешто доцније је опште присуство овог елемента доказано и у животињама (11, 12). Тако је и кобалт ушао у групу олигоелемената чије је присуство констатовано у свим живим бићима. Затим је требало испитати да ли присуство кобалта, као што је био случај са неким другим елементима, има и неког активног, физиолошког, значаја за развој биљака и животиња. У том погледу је *Мокрањац* 1931 године покушао да утврди да ли кобалт и никал имају и неког повољног деловања на развој биљака, посебно нижих (12, 13). И док је за никал утврдио неоспорно повољно деловање на развој Aspergillus Niger-a, гљиве која је најповољнија за ту врсту експеримената, дотле се кобалт показао у том погледу као неактиван, односно није могло бити утврђено повољно дејство на развој биљака. И према радовима других аутора излази да засада није било могуће утврдити са сигурношћу позитивно, повољно дејство кобалта на развој биљака (14), иако су неки аутори констатовали извесно мало стимулирајуће дејство (15). У погледу утврђивања физиолошког значаја кобалта код животиња, нарочиту пажњу су прво привукли радови аустралиских и новозеландских аутора (16, 17). Истраживања су вршена у вези озбиљних обољења код стоке, нарочито оваца. Ова су обољења у разним областима имала разна имена, а испољавала су се у мршављењу стоке, губљењу апетита, анемији, чешћим побачајима, слабом давању млека итд. Проучавајући

*) Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

ова озбиљна обољења, која су и у економском погледу била један велики проблем, нарочито за Аустралију и Нови Зеланд, где је гајење оваца један од основних извора њихове економике, констатовано је да су овце, које су лизале стално неки лимонит биле поштеђене тих обољења, а болесне оздрављале (18, 19, 20). Прво се мислило да је у питању недостатак гвожђа у исхрани, односно паши. Зато је покушавано да се овцама дају чисте соли гвожђа. Међутим, стање стоке се није поправљало. Тако се дошло до закључка да је ту вероватно по среди био повољан утицај неких елемената који се у природном лимониту налазе као нечистоће (21, 22). Најзад, после дугих истраживања, дошло се до претпоставке (23, 24), да је ту по среди деловање кобалта који се у лимониту налази као нечистоћа. Давањем чистих кобалтових соли успело је да се оболеле овце излече, а превентивним давањем сасвим малих доза успевало је да се спречи и појава тих обољења.

Узгред напомињемо да данас кобалт као биоелеменат, односно као олигоелеменат добија још шири значај од како је пре неколико година утврђено (24а) да кобалт улази као саставни део молекуле витамина B_{12}.

Експериментални део

Рад који овде излажемо чини део шире студије проблема кобалта као олигоелемента. Овде ћемо изнети део наших истраживања која вршимо у циљу да утврдимо пре свега како изгледају наши пашњаци у погледу садржаја кобалта, и да ли међу њима има таквих који би, према подацима изнетим нарочито од аустралиских и новозеландских аутора, долазили у ред пашњака са тако слабим садржајем кобалта да би се могла очекивати појава наведених обољења код стоке која се храни на том терену.

Овде ћемо изнети резултате наших испитивања следећих терена у Србији: Златибор, Сува Планина, терени из околине Студенице, Меленци, Јастребац. Нарочито смо детаљно обрадили у овом раду пашњаке из Делиблатске пешчаре.

Са свих наведених терена узиман је већи број узорака земље са разних места тих терена. Угледи су узимани са површине и из нешто дубљих слојева (30 *cm*). Ово је учињено да би се добио што бољи просечан садржај кобалта у испитиваним пашњацима.

У овом раду изнети су наши резултати у погледу одређивања садржаја кобалта у самој земљи. Питање садржаја кобалта у биљној храни, тј. у трави и сену са тих пашњака биће обрађено посебно.

За одређивање минималних количина кобалта, које овде долазе у обзир, очигледно се мора применити и одговарајућа метода. О нашој методици рада биће опширно изложено на

Digitized by Google

другом месту. Овде ћемо само укратко изнети основне принципе технике рада: ижарена земља раствара се у концентрованој хлороводоничној киселини; из хлороводоничног раствора издваја се гвожђе екстраховањем са етром, па у остатку, по одвајању и других метала који би могли сметати, одређује се кобалт колориметриски помоћу Nitroso-*R*-соли.

Резултати тих наших испитивања изложени су у следећим таблицама.

Делиблатска пешчара

Terrain de Deliblato

a) Пашњак Кујб (*pâturage de Kujb*)

№	Положај пробе	1000 *g* земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	200 γ	262 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	75 γ	
2	површински слој *surface*	225 γ	
	дубински слој *30 cm profondeur*	550 γ	

b) Пашњак Краван (*pâturage de Kravan*)

№	Положај пробе	1000 *g* земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	900 γ	804 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	150 γ	
2	површински слој *surface*	850 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	50 γ	
3	површински слој *surface*	200 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	75 γ	

Digitized by Google

c) Пашњак Чока (*pâturage de Čoka*)

№	Положај пробе	1000 g земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	200 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	150 γ	
2	површински слој *surface*	300 γ	408 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	1 500 γ	
3	површински слој *surface*	150 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	150 γ	

Терен из околине Студенице

Environ de Studenica

№	Положај пробе	1000 g земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	400 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	300 γ	
2	површински слој *surface*	350 γ	512,5 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	1 000 γ	

Digitized by Google

Јастребац

Terrain de Jastrebac

№	Положај пробе	1000 g земље суве на 105° садрже Co *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	500 γ	578 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	300 γ	
2	површински слој *surface*	898 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	600 γ	

Меленци

Terrain de Melenci

№	Положај пробе	1000 g земље суве на 105° садрже Co *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	2 500 γ	1 566 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	800 γ	
2	површински слој *surface*	800 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	2 000 γ	
3	површински слој *surface*	2 100 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	2 200 γ	

Digitized by Google

Сува Планина
Terrain de Suva Planina

№	Положај пробе	1000 *g* земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	400 γ	816 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	700 γ	
2	површински слој *surface*	600 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	1 500 γ	
3	површински слој *surface*	1 000 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	700 γ	

Златибор
Terrain de Zlatibor

№	Положај пробе	1000 *g* земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	250 000 γ (250 *mg*)	100 330 γ (100,3 *mg*)
	дубински слој *30 cm de profondeur*	104 000 γ (104 *mg*)	
2	површински слој *surface*	30 000 γ (80 *mg*)	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	120 100 γ (120 *mg*)	
3	површински слој *surface*	60 000 γ (60 *mg*)	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	80 000 γ (80 *mg*)	
4	површински слој *surface*	66 640 γ (66,6 *mg*)	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	92 000 γ (92 *mg*)	

Digitized by Google

Долово
Terrain de Dolovo

№	Положај пробе	1000 *g* земље суве на 105° садрже *Co* *Co calculé pour 1000 g de terre sechée à 105°*	ср. вредност *val. moyenne*
1	површински слој *surface*	860 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	200 γ	
2	површински слој *surface*	1 200 γ	1 098 γ
	дубински слој *30 cm de profondeur*	4 800 γ	
3	површински слој *surface*	200 γ	
	дубински слој *30 cm de profondeur*	800 γ	

Закључак

У литератури се наводе подаци (26, 27) према којима би се, углавном, могло закључити да се терени — пашњаци, где просечан садржај кобалта износи испод 1,0 *mg Co* на 1000 *g* суве земље, могу сматрати јако сиромашним у погледу садржаја кобалта. (На таквим теренима могу се очекивати код стоке, која се храни на њима, обољења која долазе као последице недостатка кобалта.) Ако у светлости тих података посматрамо наше резултате, могли би закључити да су нарочито терени Делиблатске пешчаре изразито сиромашни, мада се и други, са изузетком Златибора*) и Меленаца, налазе испод горе наведене границе у погледу минималног садржаја кобалта.

Количине кобалта које смо налазили у појединим пашњацима великог терена Делиблатске пешчаре спадају стварно међу најмање које су уопште забележене у литератури на досад испитиваним пашњацима. На аустралиским и новозеландским пашњацима, који су садржавали овако мале количине кобалта у земљи, појављивала су се бројна обољења оваца, обољења чији смо карактер навели у уводу овог рада.

Пошто Делиблатска пешчара спада у наше веће пашњаке, мислимо да је, с обзиром на наше резултате, интересантно и важно испитати изближе здравствено стање стоке која се

*) Златиборски терени долазе међу најбогатије који су уопште забележени у литератури, у погледу садржаја кобалта.

Digitized by Google

храни на тим пашњацима и видети да ли се тамо не појављују обољења са симптомима који карактеришу недостатак кобалта у исхрани оваца. И у том правцу вршимо испитивања, и већ смо дошли до неких интересантних резултата, који потврђују нашу претпоставку, и о којима ће бити речи у једном другом раду.

Фармацеутски факултет
Институт за токсиколошку хемију
Београд

Примљено 5 јуна 1954

RÉSUMÉ

Le Cobalt dans les pâturages de la Serbie

par

Momčilo St. Mokranjac et Zora Filipović-Pavković

Les auteurs ont étudié les terrains des pâturage en vue de déterminer les variations du taux de cobalt dans ces pâturages. Parmi les terrains étudiés il y en avait quelques uns très pauvres au point de vue de la teneur en cobalt. Surtout un terrain, de la région de Banat, a été exeptionnellement pauvre en cobalt (Terrain de Deliblato). Le taux moyen sur ce terrain a été de 262 γ de cobalt, calculé pour 1000 g de terre sèche. Tandis que ce terrain peut être compté parmi les plus pauvre en cobalt, un autre pâturage dans la montagne de Zlatibor est un des plus riches qui ont été jusqu'ici mentionné dans la littérature. Les recherches que les auteurs poursuivent ont pour but de déterminer si le bétail que paît sur ces terrains pauvres en cobalt ne montrent pas des manifestations morbides comme conséquence du manque de cobalt dans leur nourriture.

Faculté de Pharmacie,
Institut de chimie toxicologique,
Beograd

Reçu le 5 juin 1954.

Литература

1) *G. Bertrand*, et *M. Mokranjac*, C. R. Ac. Sci., **175**, 112—114 (1922)
2) *M. Mokranjac*, Thèse (Paris 1922: Ed. Vie Universitaire)
3) *G. Bertrand* et *M. Mokranjac*, C. R. Ac. Sci., **179**, 1566—69 (1924)
4) *G. Bertrand* et *M. Mokranjac*, C. R. Ac. Sci., **175**, 458—60 (1922)
5) *G. Bertrand* et *M. Mokranjac*, Bull. Soc. Chim. Fr., **37**, 554—58 (1930)
6) *G. Bertrand* et *M. Mokranjac*, Bull. Soc. Chim. Fr., **47**, 326—33 (1930)
7) *Ragnar Berg*, Biochem. Ztschr., **165**, 461—62 (1925)
8) *Mc. Hargue*, Jour. Agr. Res., **30**, 193—196 (1925)
9) *Ahmad* and *Mc. Collum*, Amer. Jour. Hyg., **24A**, 24—26 (1939)
10) *Hurwtz* and *Beeson*, Food Res., **9**, 348—57 (1944)

Digitized by Google

11) *G. Bertrand* et *M. Machelveuf*, C. R. Ac. Sci., **180**, 1380—83 (1925)
12) *G. Bertrand* et *M. Machelveuf*, C. R Ac. Sci., **183,5** (1926)
13) *M. Mokranjac*, Bull. Soc. Chim. Biol., **13**, 61—71 (1931)
14) *M. Мокрањац*, Гласник хем. друштва, **2**, 9 (1931)
15) *H. R. Marston*, Austral. Council Sci. and Industr. Res. Jour., **8**, 111—116 (1935)
16) *Lundegradh* und *Burström*, Biochem. Ztschr., **227**, 228—249 (1935)
17) *Butkewitsch* und *Orlow*, Biochem. Ztschr., **132**, 556—65)1922)
18) *H. R. Marston*, *Thomas*, *Lines*, *Mc Donald*, *Moore* and *Bull*, Austral. Counc. Sci. and Indust. Res. Bul., **113**, (1938)
19) *B. C. Aston*, New. Zeal. Dept. Agr. Jour., **44**, 171—176 (1932)
20) *Grimmett* and *Shorland*, Roy. Soc. New Zeal. Trans and Proc. **64**, 191—213 (1934)
21) *Filmer*, Austral. Vet. Jour., **9**, 163 (1933)
22) *Filmer* and *Underwood*, Austral. Vet. Jour., **10**, 83—92 (1934)
23) *Underwood* and *Filmer*, Austral. Vet. Jour., **11**, 84—92 (1935)
24) *Mc Naught*, New. Zeal. Jour. Sci. and Technol., **18**, 655—661 (1937)
25) *Rickes*, *Brink*, *Komusry*, *Wood* and *Folkers*, Science, **107**, 396 (1948) **108**, 134 (1948)
26) *E. B. Kidson*, New. Zeal. Jour. Sci. and Technol., **18**, 604—707 (1937)
27) *R. J. Hervey*, West Australal. Dept. Agr. Jour., **14**, 386—393 (1937)

Digitized by Google

Digitized by Google

Спектрохемиска анализа нафте са неких наших налазишта

од

Марије Митровић

Сирова нафта онаква каква се црпе из нафтоносних извора и шаље на прераду окарактерисана је извесним микроскопским особинама на основу којих се обично разликују четири типа (1): парафински, ароматични, асфалтни и нафтенски тип. Физичкохемиске константе које се употребљавају за дефинисање ових типова обично су: густина, индекс преламања, вискозност и средња молекулска тежина. Међутим у новије време све се више обраћа пажња и на „микро елементе" присутне у нафти у далеко мањим концентрацијама. Одређивање ових микро елемената обично се врши у пепелу, продукту тоталне оксидације сувог остатка сирове нафте (7, 9, 10, 11, 12).

За анализу пепела нафте користимо се скоро свим физичкохемиским методама: спектрографском (3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12), поларографском (2), фотометриском (8), колориметриском (2) и др. Због велике осетљивости и брзине нарочито често се употребљава спектрографска метода. С обзиром да се од неких нафти добија врло мало пепела то се мора водити рачуна и о количини супстанце потребне за анализу, што значи да метода треба да је и економична. Како спектрографска метода задовољава ове услове, то се она у последње време врло много искоришћује у индустрији нафте.

Према литературским подацима досада су у пепелу нафте нађени следећи метали: *Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ga, Ge, Si, Ti, Sn, Zr, Pb, V, As, Sb, Bi, Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Au, Ag, Pt, Mo, Cr, U*, а од неметала (поред *C* и *H*) следећи: *O, N, Cl, J, P, S, B* (2, 3, 4, 12).

Међу побројаним елементима могли бисмо да разликујемо три групе: I. *РЕДОВНЕ*, оне који се јављају у свима нафтама, II. *НОРМАЛНЕ*, који се јављају врло често али не у свима нафтама и III. *ИЗУЗЕТНЕ*, оне који се ређе јављају и који су карактеристични за поједине нафте односно њихове локалности. Оваква разлика елемената на редовне, нормалне и

Digitized by Google

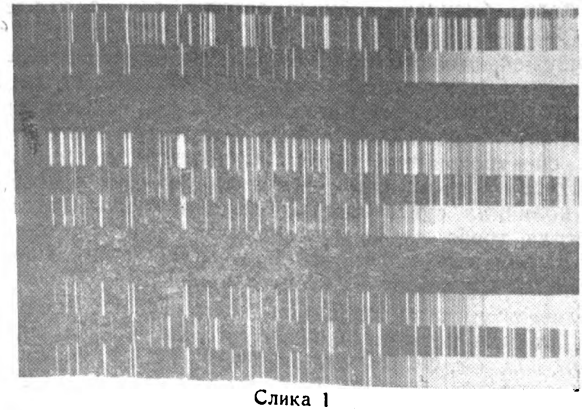
изузетне, коју смо ми овде усвојили ради лакше прегледности није генерално усвојена од свих аутора. У таблици I дати су елементи који су, према разним ауторима, – нађени у свима њиховим анализама нафте (3, 4, 12).

Таблица I

Каттченков	*Na*	*Mg*	*Ca*	*Al*	*Fe*	*Cu*	*Ni*	*Mn*	*V*	*Si*	*Ba*	*Sr*	—	—	—	—	—	—	—	—
Heide	*Na*	*Mg*	*Ca*	*Al*	*Fe*	*Cu*	*Ni*	*Mn*	*V*	*Si*	*Ba*	—	*Pb*	*Cr*	*Sn*	*Ti*	*Zn*	*Ga*	—	—	*Co*
Jones и Hardy	*Na*	*Mg*	*Ca*	*Al*	*Fe*	*Cu*	*Ni*	*Mn*	*V*	*Si*	—	—	*Pb*	*Cr*	—	—	—	—	*Mo*	*Ag*	—

Као што се из таблице I види редовни састојци нафте у смислу наше дефиниције а на основу наведених анализа могу се сматрати само првих 10 елемената.

Од ових елемената нарочиту пажњу су привукли *Na, V* и *Ni. V* и *Na* због евентуалног корозивног дејства на котлове возила, а *V* и *Ni* имају посебан значај за геологе јер би се на основу њихове концентрације могли извести закључци о геолошкој старости. *Каттченков* (4) тврди на основу великог броја анализа са разних извора, да концентрација *V* и *Ni* расте са геолошком старошћу извора док се при истим условима проценат *Sr* смањује. Низ других аутора такође сматра да присуство *V* указује на старију формацију док се у погледу *Ni* и *Sr* мишљења разилазе.



Слика 1

За анализу неорганског остатка нафте према литератури може се користити било метода ротационе електроде (6) и тиме вршити директно спектрографирање течне нафте, било испитивање пепела у луку или варници.

У нашем раду биће говора о спектрографској анализи пепела нафте са извора: ЛЕНДАВА, КРИЖ и ГОЈЛО.

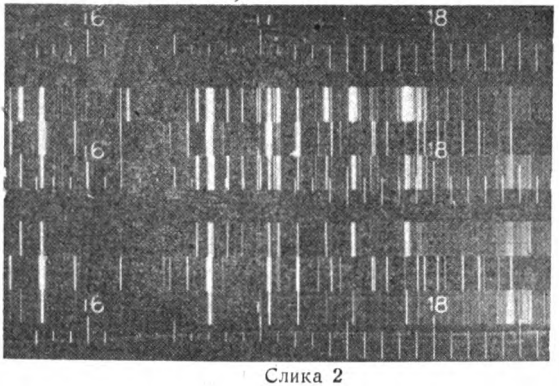
Digitized by Google

Таблица II

Извор Well	Лендава Lendava	Криж Križ	Гојло парафин Gojlo
lit Нафте oil	1	1	1
mg пепела ash	18	413	126

Нафте се међу собом разликују како по изгледу тако и по неким физичкохемиским особинама које су узгред одређиване, напр. густина, индекс преламања и др.

Сирова нафта је одмеравана и пепео добијан на уобичајен начин „сувим калцинованьем" (3). Количина добијеног пепела са појединих извора по овој методи, премда је она само у грубоме дефинисана, знатно се разликује, као што се и из таблице види. Боја пепела је црвенкаста услед присуства веће количине гвожђа.



Слика 2

Анализе су рађене на великом *Hilger*-овом спектрографу *E* 478. Од фотографског материјала користили смо *Ilford* Proces Panchromatic и Gevaert-ове 52 *A* 86 плоче. Електроде са којима смо радили специјално су обрађене у облику мале чашице која омогућава веће загревање оног дела електроде у коме је смештена супстанца за анализу. Кратер на електроди је пречника 2 *mm*, а дубине 6 *mm*. За једну анализу употреби се око 6 *mg* пепела. Супстанца за анализу стављена је на доњу електроду која је увек била анода. Као извор за ексцитацију искористили смо једносмислени лук од 220 *V* и 3—8 ампера. Снимали смо помоћу *Hartman*-ове дијафрагме користећи се спектром *Fe* као компаративним.

Digitized by Google

Таблица III

Елементи	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Mg*	*Zn*	*Al*	*B*	*Si*	*Pb*	*Ti*	*Cr*	*V*	*Mn*	*Fe*	*Ni*	*Cu*	*Co*	*Ag*	*U*	*Sn*
Ленџава	*ū*	*M*	*ū*	*U*	*M*	*ū*	*m*	*M*	*m*	*m*	*ū*	*M*	*m*	*ū*	μ	*ū*	*m*	*M*	*M*	*m*		*U*	*U*	*ū*
Криж	*ū*	*M*	*ū*	*U*	*M*	*ū*	*m*	*M*	*m*	*m*	*U*	*M*	*m*	*U*	*ū*	*m*	*m*	*M*	*M*	*m*	*U*	*U*	*U*	*ū*
Гојло парафин	*ū*	*M*	*ū*	*U*	*M*	*ū*	*m*	*M*	*m*	*m*	*U*	*M*	*m*	*U*	*ū*	*m*	*m*	*M*	*M*	*m*	*U*	*U*	*U*	*ū*
Гојло семипарафин	*ū*	*M*	*ū*	*U*	*M*	*ū*	*m*	*M*	*m*	*m*	*U*	*M*	*m*	*U*	*ū*	*m*	*m*	*M*	*M*	*m*	*U*	*U*	*U*	*ū*

Легенда:
M = Главни састојци, Elements principales
m = Споредни састојци, „ secondary
μ = Осетне количине, Quantity noticeable

ū = Трагови, Traces
U = Граничне количине, Detection limit

Digitized by Google

Елементи нађени у испитиваним узорцима дати су у таблици III.

Спектри су врло богати линијама, нарочито су многобројне линије гвожђа. Примера ради наводимо да је у спектру лендавске нафте нађено преко 800 линија само у области од 2350 до 6500 Å од којих на гвожђе отпада више од половине.

У таблици је дат и уран мада овај елеменат нисмо могли да докажемо спектрографски због мале концентрације, већ флуориметриском методом која је за уран врло осетљива.

Добијени резултати ових анализа омогућују нам да се изведу следећи закључци:

I. Од укупног броја елемената који се помињу у досада извршеним анализама нафти, осим нормалних састојака, у нашим налазиштима нађено је 24 елемента. Сви елементи који се помињу као редовни у смислу наше дефиниције и таблице I констатовани су са сигурношћу.

II. Разлика између узорака, као што се из таблице види, је у томе што у лендавској нафти није констатовано присуство кобалта, а нађен је знатно мањи проценат ванадијума. Елеменат *Co* према овоме могао би се сматрати карактеристичним за налазишта Гојло и Криж.

III. Од осталих елемената који се уопште помињу као могући састојци у пепелу нафти, изузимајући *H*, *C*, *O* и *N*, под нашим условима рада не може се очекивати да ће мање количине *As*, *P*, *S*, *Cl* и *J* моћи бити доказане, па је њихово привидно отсуство и разумљиво.

Иввод

Сувим калцинованьем припремљени узорци пепела нафте снимљени су на угљеним електродама у луку од 220 *V* и 3–8 ампера. На основу добијених снимака извршена је квалитативна спектрохемиска анализа пепела нафте са извора Лендава, Гојло и Криж. Укупно је нађено 24 елемента. Добијени резултати дати су у таблици III. Мада нема велике разлике у аналитичком саставу ових анализа, интересантно је напоменути да присуство кобалта није забележено у лендавској нафти.

Захваљујем се проф. *Павлу Савићу* и предавачу *Слободану Ристићу* на упуствима и савету у току рада. Узорке смо добили љубазношћу Института за мазиво и гориво, на чему се овом приликом захваљујемо.

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич"
Хемиска лабораторија
Београд-Винча

Примљено 6 априла 1954

Digitized by Google

SUMMARY

Spectrochemical Analysis of the Yugoslav Crude Oil Ashe

by

Maria Mitrović

A number of samples of the crude oil ash from various wells in this country was prepared by the dry ashing process for the spectrochemical analysis. The arcing was effected on the carbon electrodes with the 3–8 Amp. 220 V. D. C.

The qualitative spectrochemical analysis of the ashes by this method for the crude oil samples from Lendava, Križ and Gojlo revealed the presence of some 24 elements. Table III summarazis the results.

Although there are none especially remarkable differences of the samples investigated in comparison with the results published for the other crude oil ashes from various origines (Cf. table I) one must emphasise the absence of cobalt in the crude oil ash from Lendava. It might be that this element may be taken as a characteristical element for wells of Gojlo and Križ.

Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič"
Laboratory of Chemistry
Beograd–Vinča

Received April 6, 1954

Литература

1) *K. Van Nis* and *H. A. Van Weston*, Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951
2) *K. Rankama* and *Th. G. Sahama*, Geochemistry, 1949
3) Symposium on Nonhydrocarbon Constituents of Petroleum. A. C. S. March — April, 1952
4) *Катченков*, Д. А. Н., **62**, 361 (1948)
5) *Катченков*, Д. А. Н. **65**, 709 (1949)
6) *Pagliassotti, J. P.* and *Prosche F. W.*, Anal. Chem., **23**, 198 (1951)
7) *Carlson M. J.* and *E. L. Guum*, Anal. Chem., **22**, 1118 (1950)
8) *Wrighston E. M.*, Anal. Chem., **21**, 1543 (1948)
9) *Clark R. O.*, Anal. Chem., **23**, 1348 (1941)
10) *Gassman, A. G.* and *O'Neill W. R.*, Anal. Chem., **21**, 417 (1948)
11) *Hense, J., Skiba, P.* and *Hodgkins, C. R.*, Anal. Chem., **23**, 1362 (1951)
12) *Heide, F.* Naturwiss., 693 (1938)

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Indeks and Density of Liquid Systems of Acetamide with Orthophosphoric and Dichloroacetic Acids Respectively 73

Velimir D. Canić: Les constantes de dissociation des hydrazides et amides des acides pyridine monocarboxyliques 85

Aleksandar Horovic, Radmila Stamenković and *Vesna Dragović:* The Relation Between the Electrical Conductivity and the D. S. of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose 95

Aleksandar F. Damanski and *Milica Milosavljević-Jovanović:* The Contribution to the Study of New Degradation Products of Ascorbic Acid in the Solutions of Various *pH* values . . . 113

Momir S. Jovanović and *Stevan Đ. Janković:* Schnelle electroanalitische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsaueren Lösungen I 121

Momir S. Jovanović and *Stevan Đ. Janković:* Schnelle elektroanalitische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsaueren Lösungen II 127

Aleksandar F. Damanski et *Sava G. Stanimirović:* La vitamine *C* et les autres matières reductrices dans la feuille de vigne au cours de la periode de végétation 135

Momčilo St. Mokranjac et *Zora Filipović-Pavković:* Le Cobalt dans les pâturages de la Serbie 143

Maria Mitrović: Spectrochemical Analysis of the Yugoslav Crude Oil Ashe 153

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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 шесту 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.), 1953 (цена 480 дин.) и 1954 (цена 600 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, Булевар Револуције 73.
Поштански фах 494 Телефон 44-133

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

Књига 20 1955 Свеска 3

540.57
2

THE JOHN CRERAR LIBRARY
SEP 29 1955

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Панта С. Тутунџић и *Паула Путанов:* Потенциометриско испитивање течних неводених система. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и пиридина 157

Ексакустодијан Н. Доброцветов: О вези између броја честица у специфичној запремини, коефициента линеарног ширења и топлоте топљења метала 181

Ђорђе М. Димитријевић и *Живорад Д. Тадић:* О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима I. Реакција са анилином, метиланилином и дифениламином. Интрамолекулска ацидолиза *N*-супституисаних хинолинаминских киселина . . 187

Слободан Д. Радосављевић и *Милосав Д. Драгојевић:* О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола I 199

Слободан Д. Радосављевић, Михаило С. Јаћовић и *Милосав Д. Драгојевић:* Квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина 203

Властимир Ивковић: Одређивање сулфидног антимона поред оксидног (претходно саопштење) 207

Властимир Ивковић: Лужење антимонових сулфидних руда и њихових концентрата растворима натријумсулфида 211

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

Књига 20 1955 Свеска 3

Потенциометриско испитивање течних неводених система
Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и пиридина*)

од

Панте С. Тутунџића и Пауле Путанов

Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течним неводеним системима су сами по себи теориски и експериментално интересантан проблем и њихово упознавање претставља у исто време пут за проучавање унутрашње структуре течних система, кисело-базних особина њихових компонената и практичних могућности и значаја извођења потенциометриских титрација.

Сличност која постоји између водених раствора и система са другим различитим течним компонентама омогућује да се многе хемиске и електрохемиске законитости откривене у воденим растворима прошире на све остале. Међутим при покушају њихове квантитативне примене често се појављују тешкоће које се своде на питање како да се узму у обзир специфичне особине медијума у коме се врши посматрање. Разлике које постоје међу системима састављеним од различитих течних компонената, укључујући међу ове и воду, такве су да понекад захтевају и принципијелну ревизију усвојених поставки и дефиниција и практичну измену уобичајених метода мерења.

У вредностима електрохемиских потенцијала мерених у различитим срединама и изражених по *Nernst*-у утицај средине има недовољно познат удео. Још се не располаже довољним експерименталним материјалом на основу кога би се могле доносити опште корекције, а при мерењима, када се тежи прецизним, тачно дефинисаним и репродуктибилним резултатима, наилази се на тешкоће које потичу од склапања различитих галванских спрегова, од утицаја средине на

*) Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

вредност и смер електричног двојног слоја, од дифузионих потенцијала на додиру различитих течности и њихових промена и од разлика које постоје међу самим системима у погледу стабилности, узајамног дејства компонената и подложности спољашњим утицајима.

Испитивање унутрашње структуре течних система, врста и стабилности асоцијата и једињења, као и јона до чијег стварања долази у течној фази, врши се одавно помоћу различитих физичкохемиских и хемиских метода Потенциометриска метода испитивања, коју ми покушавамо да уведемо за ову сврху као нову методу физичкохемиске анализе целих система, није досада примењивана и развијана у овом правцу. Да би се уопште омогућила примена потенциометриске методе за ову сврху битно је да се за сваки систем нађе одговарајућа електрода, чији се потенцијал правилно мења у зависности од састава смеше и да се низ мерења изведе под експерименталним условима који омогућују систематско прикупљање и упоређивање података. Систематском и исцрпном експерименталном обрадом могућности мерења потенцијала у неводеним системима и објашњењем свих појава на електродама у зависности од састава посматраног система и од осталих физичких и хемиских фактора може се очекивати могућност да потенциометриска метода као физичкохемиска метода за испитивање течних система дође до свог пуног изражаја.

Хемиски карактер једињења која су на основу теорије електролитичке дисоцијације у воденим растворима окарактерисана као киселине и базе и њихова релативна јачина нису довољно испитани. Новије теорије киселина и база настоје да савладају разлике између водених раствора и свих осталих система, али се у томе успело само делимично. (5, 6, 18, 30, 31, 41, 45, 50). У системима који не садрже воду као доминирајућу компоненту још не постоји ни дефинитивно усвојен критеријум киселости, ни општи метод мерења. Привидно *pH*, мерено потенциометриски у таквим системима не одговара квантитативно *Sörensen*-овој дефиницији и отступа од ње тим више што је већи специфичан утицај средине на потенцијал електричног двојног слоја (2a). Чињени су разни покушаји да се израз *pH* замени неком другом теориски оправданом а експериментално приступачном величином која би могла да послужи као егзактна мера киселости у различитим срединама (12, 32, 45, 48, 49). Неке од њих, као што је *Hammett*-ова функција киселости (3, 4, 7, 18, 19, 20, 29). pH^{HAc} — скала *Conant*-а, *Hall*-а и сарадника (7, 8, 9, 15, 16, 17), универзална *pA* скала *Измаилов*-а (21) и др. показале су извесне предности и ушле мање или више у примену, али ниједан од ових израза због своје непотпуности није могао бити опште прихваћен.

Потенциометриске титрације у неводеним растворима изводе се са успехом у све већем обиму и при овим одређивањима постигнута је иста тачност и прецизност као и у

Digitized by Google

воденим растворима, а подручје аналитичког рада и интересовања је проширено, пошто у погодно изабраном медијуму могу бити анализиране и супстанце које у води није могуће титрисати (42, 43). И ове титрације претстављају известан допринос проучавању релативних јачина киселина и база, али је њихов велики недостатак разноликост експерименталних услова под којима су извођене, састава посматраних система као и недовољно познат утицај растварача на равнотеже које се успостављају. Титрације чистих компонената, без присуства растварача, какве смо ми предузели у ширем обиму, нису до сада проучаване, мада, поред практичног могу имати и теориски значај у склопу потенциометриског испитивања неводених система.

За испитивање наведених феномена нарочито су погодни течни двокомпонентни системи у којима се киселина и база, схваћене у смислу *Brönsted*-ове дефиниције, налазе у различитим односима без треће компоненте која би играла улогу растварача. Хемиске равнотеже у овим системима сведене су на облик протолитичке равнотеже. Равнотежна стања, као резултат аутопротолизе и узајамног дејства компонената могу да се огледају у променама потенцијала погодно изабраних електрода, чија електромоторна активност зависи од састава и концентрације водониковиx јона у течном систему у који су уроњене. Одсуство растварача не само што чини једноставнијим односе који се испитују међу асоцијатима, молекулима и јонима у течној фази, него пружа једновремено и нове услове за титрацију база и киселина и за диференцирање њихових кисело-базних особина.

У овом саопштењу приказани су први резултати опсежних потенциометриских студија сродних течних система састављених од различито јаких киселина и база у ширем смислу. Ова испитивања посвећена су нарочито систематском тражењу нових експерименталних могућности за налажење и утврђивање функционалне везе између промена потенцијала водоникове и стаклене електроде и састава и особина течних система.

Прва потенциометриска испитивања на систему сирћетна киселина-пиридин, који је и раније интересовао једнога од учесника у овим испитивањима (39, 47), вршена су у пуном интервалу концентрација од 0 до 100 *mol*%, помоћу водоникове и стаклене електроде, на неколико начина. Употребљени су препарати претходно пречишћени и дестиловани, следећих особина: сирћетна киселина тачке кључања 118° и тачке топљења 16,60° и пиридин тачке кључања 115,5° и индекса преламања $n_{25°}^{D}$ = 1,50690 до 1,50700. Претходним посматрањем потврђено је да се пиридин и сирћетна киселина мешају у свим односима, уз ослобађање топлоте и без видних промена у боји, као и да систем има потребну временску стабилност (39). Мерењем електричне проводљивости смеша кроз које је провођен водоник под условима предвиђеним за мерење водоникових потенцијала, проверена је и стабилност система према водонику у присуству платиниране платине као катализатора и утврђено је да под примењеним условима не долази до промена.

Digitized by Google

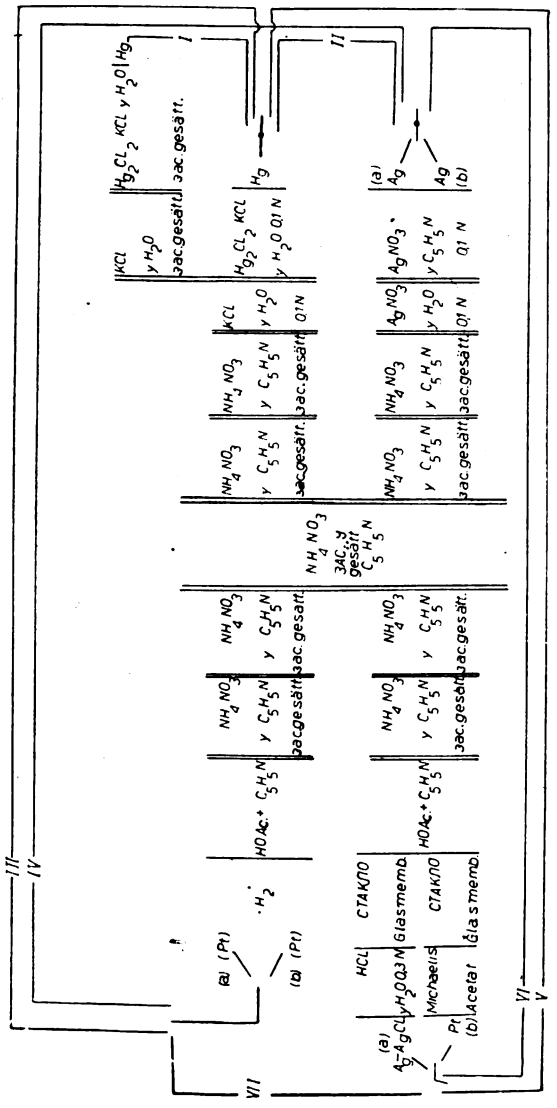
За мерење потенцијала употребљене су водоникове електроде са глатком и платинираном платином, облика плоче и жице, и *Philips*-ове стаклене електроде, од којих је једна имала $AgCl$ електроду, са 0,03*n* раствором хлороводоничне киселине, а друга глатку платинску електроду у стандардном *Michaelis*-овом ацетату засићеном хинхидроном. Платинске електроде су претходно полиране финим прахом карборундума и чишћене концентрованим растворима натријумхидроксида и азотне киселине. Платинирање је вршено електролитичким путем и обнављано је просечно сваких петнаест дана. Стаклене електроде су претходно држане десет дана у дестилованој води и калибрисане водониковом електродом помоћу пуферских смеша у води начињених по *Sörensen*-у. Претходно калибрисање пуферским смешама у глацијалној сирћетној киселини и пиридину није вршено, него је упоређивање стаклених електрода са водониковим електродама вршено током самог мерења. При склапању спрегова употребљене су као стандардне електроде десетонормална каломелова и десетонормална пиридинова електрода (Ag/ 0,1*n* $AgNO_3$ у безводном пиридину). Десетонормална каломелова електрода је била уобичајеног облика и њен потенцијал је у току рада проверавран упоређивањем са засићеном каломеловом електродом. Десетонормална пиридинова електрода начињена је по *Тушницк*-у (45), с том разликом што су у исти раствор сребронитрата у пиридину биле урођене две сребрне спирале. Пре него што је употребљена за мерења, пиридинова електрода је проверавана помоћу спрега:

$Ag/AgNO_3$ 0,1*n* у пиридину/$AgNO_3$ 0,1*n* у пиридину/NH_4NO_3 засићен у пиридину/NH_4NO_3 засићен у пиридину/KCl 0,1*n* у води/KCl 0,1*n* у води/Hg_2Cl_2, NCl 0,1*n* у води/Hg

и том приликом су потврђена раније искуства *Тушницк*-а (46) да делимично обнављење електролита и површине електроде, постигнуто доливањем нових количина раствора $AgNO_3$ у пиридину и накнадним посребривањем електрода нема утицаја на потенцијал. Запажено је међутим да повремено обнављање раствора помоћних електролита утиче на величину електромоторне силе спрега, из чега се изводи закључак да се промене потенцијала пиридинове електроде, констатоване током времена, могу делимично приписати променама дифузионог потенцијала на додиру различитих раствора чији се састав мења. Као помоћни електролит употребљени су засићен и десетонормалан раствор калијумхлорида у води, засићен раствор амонијумнитрата у пиридину и десетонормалан раствор сребронитрата у пиридину. Везивање спрегова извршено је према схеми на сл. 1, тако да је сваки пут било могуће проверити потенцијале каломелових (I) и пиридинових (II-а, б) стандардних електрода и измерити потенцијале водоникових електрода у смеши пиридин-сирћетна киселина у односу на десетонормалну каломелову (III-а, б) и десетонормалну пиридинову електроду (IV-а, б) и потенцијале стаклених електрода у смешама истог састава у односу на десетонормалну каломелову (V-а, б) и десетонормалну пиридинову електроду (VI-а, б), као и упоредити потенцијале водоникових и стаклених електрода међусобно (VII-а, б). Овако комбиновано мерење поред осталих предности омогућило нам је да у исто време упоређујемо и функционисање различитих посматраних спрегова.

Мерење је вршено методом компензације помоћу *Philips*-овог лабораторијског *pH*-метра на температури од 25° која је у границама од $\pm 0{,}1°$ одржавана у воденом термостату. При мерењу је обраћена пажња на евентуалне капиларне појаве на стакленим зидовима посуде за мерење, као и на утицај околних електричних поља, нарочито с обзиром на знатне унутрашње отпоре мерених спрегова. Метални спојеви жица и електрода били су изоловани, а зидови термостата уземљени.

Digitized by Google



Слика 1 — Начин везивања спрегова и ред мерења *ЕМС*
Abb. Schaltung der galvanischen Elemente und Reihenfolge der Messung der *EMK*

Digitized by Google

Смеше сирћетне киселине и пиридина прављене су увек свеже, непосредно пред свако одређивање потенцијала, одмеравањем по тежини. Приликом прављења смеша, и у току мерења предузете су мере предострожности да се смеше обезбеде од приступа влаге из ваздуха и од мешања воде и пиридина услед дифузије у посудама за електроде. Истом смешом пуњене су посуда за водоникове и посуда за стаклене електроде и мерење је вршено упоредо, помоћу спрегова приказаних схематски на сл. 1. На тај начин постигнуто је највеће могуће изједначење услова рада са двема стакленим и двема водониковим електродама и то како у погледу особина полазног материјала и састава смеша, тако и у погледу функционисања спрегова и спољних утицаја. Од две платинске електроде које су биле урођене у исту смешу једна је одржавана стално под истим условима а друга је излагана променама. Упоређивањем њихових потенцијала испитиван је утицај облика и величине електроде, дубине урођавања и учестаности платинирања. Водоник је добијан електролизом воденог раствора калијумхидроксида и претходно је провођен кроз испиралице са алкалним раствором пирогалола, концентрованом сумпорном киселином и са одговарајућом смешом сирћетне киселине и пиридина. Између мерења држане су и платинске и стаклене електроде у дестилованој води, а непосредно пре мерења оплакнуте су смешом сирћетне киселине и пиридина у којој је требало да буду урођене. Обе стаклене електроде биле су стављене у једну посуду. Пре и после сваког мерења контролисани су њихови потенцијали асиметрије као и потенцијал унутрашње хинхидронове електроде. Стабилност свих мерених потенцијала контролисана је у разним временским интервалима, од 15 минута до 4 часа, а у неколико случајева вршена је контрола после 24 часа на електродама које су у међувремену стајале у смеши сирћетне киселине и пиридина, склопљене у спрег и обезбеђене од влаге.

Таблица 1 Tabelle

Потенцијали водоникове електроде одређени у појединачно прављеним смешама сирћетне киселине и пиридина.

Die Potentiale der Wasserstoffelektrode, gemessen in einzeln bereiteten Mischungen von Essigsäure und Pyridin.

Једна серија наших мерења - Eine Serie unserer Messungen

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung $Mol^0/_0\ C_5H_5N$	e_h у односу на 0,1n пиридинову електроду. e_h in Bezug auf die 0,1n Pyridin-elektrode mV	e_h у односу на 0,1n каломелову електроду e_h in Bezug auf die 0,1n Kalomel-elektrode mV	$\frac{\Delta e_h}{\Delta\ Mol^0/_0\ C_5H_5N}$
100,00	до - bis — 543	до - bis — 540	
	— 563	— 560	13,12
92,00	— 448	— 450	5,66
86,00	— 414	— 415	4,27
80,25	— 392	— 392	2,22
68,15	— 342	— 343	3,37
60,07	— 324	— 323	3,83
50,00	— 290	— 290	1,95
43,22	264	— 265	2,24
36,07	— 250	— 251	2,50
26,30	— 225	— 226	1,90
16,36	— 206	— 207	4,90
5,00	— 150	— 150	8,50

Digitized by Google

Необјављени подаци *П. С. Тутундић*-а и сарадника (47) — Unveröffentlichte Messungen von *P. S. Tutundžić* und Mitarbeitern.

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung $Mol^0/_0$ C_5H_5N	e_h у односу на пиридинову електроду e_h in Bezug auf die Pyridinelektrode mV	$\frac{\Delta e_h}{\Delta Mol^0/_0 C_5H_5N}$
80,00	— 362	2,5
70,00	— 387	2,3
60,00	— 514	3,6
50,00	—256 до – bis — 301	2,6
40,00	— 252	0,6
25,00	— 231	4,0
15,00	— 197	8,5
5,00	— 160	
95,00	— 460	8,4
	до — bis – 515	
90,00	— 422	6,4
	до — bis — 471	
80,00	— 869	3,9
	до — bis — 396	
70,00	— 340	2,9
	до — bis — 347	
60,00	— 315	2,6
50,00	— 289	
40,00	— 259	3,0
30,00	— 239	2,0
20,00	— 212	2,7
10,00	— 171	4,0
5,00	— 141	6,0
2,00	— 120	7,0
94,90	— 488	7,5
90,02	— 451	6,8
79,90	— 382	2,6
70,00	— 356	2,1
61,90	— 339	5,3
49,90	— 293	2,1
45,60	— 291	0,5
40,00	— 287	0,7
33,00	— 272	2,1
28,00	— 263	1,8
19,90	— 241	2,7
15,00	— 227	2,8
5,50	— 176	6,5
2,10	— 155	7,2

Оваквим појединачним мерењима обухваћен је у рационалним размацима пун интервал концентрација од 0 до 100 $mol^0/_0$, идући од мање киселих смеша ка киселијим, да би се избегле последице атсорбовања водоникових јона на површини електрода. У циљу проверавања изведене су у размаку од неколико месеци две серије оваквих мерења и њихови резултати сложили су се у границама тачности наших мерења. Резултати појединачних мерења водониковом и стакленом електродом приказани су графички на сл. 2 односно на сл. 4, а у таблици 1 приказани су резултати једне серије мерења

Digitized by Google

водониковом електродом и бројно, и упоређени су са резултатима које су раније добили *Тушунић* и сарадници.

Поред појединачних испитивања потенцијала у посебно прављеним смешама сирћетне киселине и пиридина изведене су и титрације, са циљем да се утврде могућности одређивања потенцијала водоникове и стаклене електроде у систему који је у току мерења изложен променама и да се добију подаци о брзини успостављања равнотежа у електричном двојном слоју у зависности од промењених односа компонената. Приликом титрисања мењају се моларни односи међу компонентама, запремина течности у посуди, концентрација раствореног атомског водоника и др. Време потребно за успостављање протолитичке равнотеже у смешама различитог састава, које треба да протекне између два узастопна додавања при титрацији и време потребно за увођење водоника до поновног засићења раствора и електрода не мора бити увек једнако. Промене на површинама електрода одигравају се зависно од промена стања целог система брзином која такође не мора бити увек једнака. Брзо извођење титрације повлачи за собом грешку услед неуравнотежавања система у тренутку мерења; дуго трајање титрације, при којој се после сваког додавања чека да се успостави константан потенцијал и врши његово проверавање може довести до промена особина полазног материјала, састава смеша и особина самих електрода изложених дејству пиридина и сирћетне киселине. У циљу упоређивања извођене су титрације на два начина: брзо, са једнаким временским интервалима од по 5 минута између узастопних додавања и споро, тако што се сваки пут чекало да се успостави константан потенцијал који је још контролисан са неколико узастопних мерења. Титрације су извођене у добро затвореним посудама коничног облика. Мешалица је била снабдевена живиним затварачем, а горњи отвор бирете био је у додиру са атмосфером преко стаклене цеви напуњене калцијумхлоридом. Израчунавање моларног састава смеша вршено је из запреминског састава, специфичне и молекулске тежине, са корекцијом за температуру. Пошто није могуће извести титрацију у пуном интервалу концентрација од 0 до 100 $mol\%$, извођена је свака титрација у два раздела: титрисањем чистог пиридина сирћетном киселином и обратно, титрисањем сирћетне киселине пиридином. При томе се имало у виду да услови рада и ток промена при ходу из базне у киселу средину нису исти као при ходу из киселе у базну средину.

Понашање водоникових и стаклених електрода.

У литератури постоје опште информације о могућности примене водоникове и стаклене електроде у различитим неводеним системима. Познато је да се водоникова електрода не може употребити у средини која је подложна редукционом дејству водоника или са своје стране на било какав начин

Digitized by Google

може утицати на процесе који се у атмосфери водоника одигравају на платинираној платини и да тачност мерења зависи од специфичних особина средине (11, 13, 24, 25, 44). На стаклену електроду штетно делују јаке киселине и јаке базе, јако концентровани раствори соли и системи који садрже хемиски агресивне компоненте или јака дехидратациона средства која разарају стаклену мембрану (11, 13, 27). Према необјављеним радовима *Тутунџић*-а и сарадника (47) о потенцијалима водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина, пиколина, лутидина и хинолина, водоникова електрода показује у овим системима мерљиве и донекле репродуктивне потенцијале, али услови рада и граница тачности која се може постићи нису испитани. О понашању стаклених електрода у овим системима нема података. Најприближније информације дају *Измаилов* и *Александрова* (22) који су мерили потенцијале стаклених електрода у пуферским смешама у глацијалној сирћетној киселини, излажући електроде у току рада различитом поступку и нису констатовали да ред мерења и дужина држања стаклене електроде у глацијалној сирћетној киселини утичу на тачност мерења. Своје резултате успевали су под разним условима да репродукују у границама од 1 *mV*.

Наша испитивања, изведена на горе описани начин, показала су да неплатиниране платинске електроде нису погодне за оваква испитивања и да их отсуство дебљег апсорпционог слоја чини практично неупотребљивим за тачније испитивање ових променљивих система.

У чистим компонентама ни потенцијали водоникове електроде на платинираној платини нису довољно дефинисани и могли су бити одређени само у границама од неколико десетина *mV*. У смешама, при употреби платинираних електрода, време засићавања водоником до успостављања константног потенцијала износи 30 до 150 минута; потенцијали успостављени после тога времена остају непромењени неколико часова у границама ± 0,5 до 2 *mV*. Мале разлике у облику, површини, учестаности платинирања и дубини урођавања платинских електрода не утичу на потенцијал. Дешава се да почетни потенцијали две електроде урођене у исти раствор отступају међу собом за 5 до 6 *mV*, али се они током засићавања водоником стално приближују до потпуног изједначења које се у границама тачности наших мерења могло констатовати на крају мерења. Највероватније је да се ово дешава услед неједнаке брзине којом се успоставља електрични двојни слој на двема електродама које приликом затварања посуде нису постављене у исти положај према струји водоника.

Стаклене електроде стајањем у смешама сирћетне киселине и пиридина мењају своје особине у погледу брзине успостављања и стабилности потенцијала, што се види из промена њихових карактеристичних величина E_{as} и $E_g - E_h$. Праћен је ток ових промена у смешама разног састава, у разним

Digitized by Google

временским интервалима и под разним условима, на електродама изложеним дужем или краћем дејству смеша и остављеним да се регенеришу дужим или краћим стајањем у дестилованој води. Ова посматрања приказана су у таблицама 2 и 3, које садрже податке две различите серије мерења. Вредности E_{as} приказане у овим таблицама имају само оријентациони значај, пошто начин њиховог одређивања доводи у питање њихово значење. Потенцијали асиметрије контролисани су пре и после сваког одређивања потенцијала у смешама сирћетне киселине и пиридина помоћу пуферских раствора у води. Ово пребацивање електрода из водених раствора у неводене и обратно може различито утицати на стаклене електроде, што, између осталог, зависи и од њихове врсте и квалитета. Није свеједно да ли промене потенцијала запажене у току првих двадесет и више минута на електроди која је из пиридинских смеша пребачена у пуферске растворе у води треба приписати успостављању равнотеже електричног двојног слоја, регенерисању електроде или променама раствора. Резултати добијени помоћу *Philips*-ових стаклених електрода са којима смо извели наше експерименте у смешама сирћетне киселине и пиридина нису могли бити потпуно репродуковани, а нису могли бити ни кориговани до границе тачности наших мерења, услед недостатка квантитативног познавања различитих утицаја, што ће бити предмет даљег испитивања.

Понашање пиридинове електроде и спрегова

Спрезањем водоникових и стаклених електрода са десетонормалном пиридиновом електродом испитана је целисходност њене примене. Особине ове електроде у погледу хемизма, конструкције и бројних вредности потенцијала познате су нам и описане су у литератури (1, 33, 34, 35, 46), док њено понашање при дужој практичној употреби није било испитивано. У току неколико месеци непрекидног рада могли смо закључити да потенцијал десетонормалне пиридинове електроде не задржава стално исту вредност, него се мења осцилирајући око средње вредности од + 266 *mV*. Ове промене одигравају се споро, не прелазећи у току једног дана вредност од једног миливолта, при чему постоји потпуно слагање потенцијала две сребрне електроде уроњене у исти раствор сребронитрата у пиридину. Према томе се ова електрода може употребити као стандардна електрода, уз периодично проверавање њеног потенцијала и на тај начин може се уклонити опасност од мешања воде и пиридина у посудама за електроде на једноставнији и економичнији начин, но заобилазним везивањем електроде која се испитује са каломеловом електродом у води. Непознат удео дифузионих потенцијала који постоје на додиру различитих течности није на тај начин још елиминисан, пошто се он налази у бројној вредности потенцијала десетонормалне

Digitized by Google

Таблица 2 Tabelle

Понашање *Philips*-ове стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина. I стаклена електрода са унутрашњом $Ag - Ag\,Cl$ електродом

Eigenschaften der *Philips*-Glaselektrode in Mischungen von Essigsäure und Pyridin. I Glaselektrode mit innerer $Ag - Ag\,Cl$ – Elektrode

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung $Mol\,\%\ C_5H_5N$	Укупно време посматрања Beobachtungs-dauer *Min.*	Време контроле стабилности потенцијала Dauer d. Kontrolle der Stabilität der Potentiale *Min.*	*Eg* у почетку мерења am Anfang der Messung *mV*	*Eg* на крају мерења am Ende der Messung *mV*	*Eg-Eh* у почетку и на крају мерења am Anfang und am Ende der Messung *mV*	*Eas* у почетку мерења am Anfang der Messung *mV*	*Eas* на крају мерења am Ende der Messung *mV*
5.00	160	90	+225	+216	378 366	+7	−16
16.35	130	50	+171	+174	– 381	+6	−10
36 07	35	35	+131	+131	383 385	−6	−10
43.22	130	35	+127	+118	390 382	−3	до—bis −16 − 6
50.00	135	45	+108	+102	396 391	+8	до—bis −14 − 4
60.00	70	20	+68	+69	390 390	+2	до − bis −12 − 4
68.15	40	10	+50	+49	394 392	+8	до—bis − 15 −18

Digitized by Google

Таблица 3 Tabelle

Понашање Philips-ове стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина. II Стаклена електрода са унутрашњом хинхидроновом електродом

Eigenschaften der Philips-Glaselektrode in Mischungen von Essigsäure und Pyridin. II Glaselektrode mit innerer Chinhydron-Elektrode

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung *Mol % C_5H_5N*	Укупно време посматрања Beobachtungsdauer *Min.*	Време конт оле стабилности потенцијала Dauer d. Kontrolle der Stabilität der Potentiale *Min.*	*Eg* у почетку мерења am Anfang der Messung *mV*	*Eg* на крају мерења am Ende der Messung *mV*	*Eg−En* у почетку и на крају мерења am Anfang und am Ende d. Messung *mV*	*Esa* у почетку мерења am Anfang der Messung *mV*	*Eas* на крају мерења am Ende d. Messung *mV*	ПРИМЕДБА BEMERKUNG
10.00	180	20	+462	+479	657 667	0	− 20	
20.00	180	55	+461	+462	678 676	0	− 15	
30.76	180	150	+448	+453	692 690	0	− 6	
39.73	120	70	+425	+434	690 694	0	− 1	
52.28	60	30	+389	+404	685 —	0	—	Између два мерења електрода је 20 сати стајала у смеши Zwischen zwei Messungen blieb d. Elektrode 20 Stunden in d. Mischung
	30	30	+391	+390	— 676	—	− 12	
75.01	40	30	+318	+319	686 680	− 4	− 8	
80.40	75	50	+305	+303	700 694	− 3,5	+ 2	

Digitized by Google

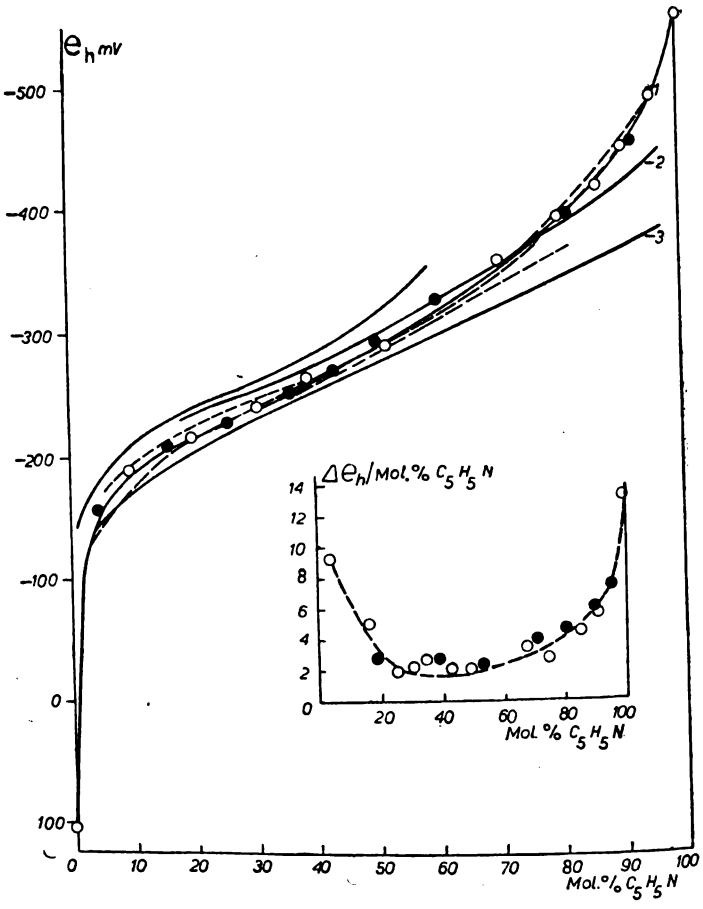
пиридинове електроде, одређеној у односу на десетонормалну каломелову електроду у води.

Упоређивање спрегова водоникове и стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина са каломеловом стандардном електродом и спрегова водоникове и стаклене електроде у истим смешама са пиридиновом стандардном електродом показује да они имају приближно исту стабилност; електромоторне силе ових спрегова могли смо мерити са осетљивошћу од ± 0,5 *mV*. Спрегови водоникових електрода са стакленим електродама у истим смешама сирћетне киселине и пиридина имају веће унутрашње отпоре и двоструко су зависни од електрохемиских равнотежа система сирћетна киселина – пиридин. При раду са чистим компонентама није могуће сасвим тачно одредити вредност њихове електромоторне силе, а у смешама ова мерења су отежана, али се могу извести са осетљивошћу од неколико миливолта.

Могућности појединачног мерења и титрисања

Упоређивањем свих резултата добијених помоћу водоникових електрода (сл. 2) види се да мерење појединачно прављених смеша даје много поузданије резултате него ли титрација. Две независне серије наших мерења у појединачно прављеним смешама слажу се међусобно и са средњим вредностима ранијих мерења *Тушнића*-а и сарадника. Крива споре титрације (сл. 3) за коју је карактеристично добро уклапање оба дела титрационе криве, више отступа од кривих појединачних мерења у области смеша богатијих пиридином. Крива брзе титрације (сл. 3) састављена од две гране које се у близини превојне тачке приближују, али не поклапају, илуструје грешке које настају услед неуравнотежавања система у тренутку мерења. Будући да се у току претходног засићавања водоником отвор бирете налазио изнад течности, то почетне тачке које одговарају смешама са 0 и 100 *mol* % као недовољно сигурне нису узете у обзир. У оба случаја намеће се закључак да услови под којима се врше титрације због суперпонирања набројаних утицаја нису погодни за ову врсту потенциометриских испитивања. Пошто по свом облику криве одговарају захтевима потенциометриских титрација, оне се могу употребити за практично испитивање система, мада се при томе не може очекивати уобичајена осетљивост. За детаљна испитивања збивања у смешама показује се као најподеснији начин испитивање појединачно прављених смеша помоћу водоникове електроде на платинираној платини. Мерења помоћу стаклених електрода дају резултате који се у серији појединачних мерења боље међусобно уклапају него приликом титрација (сл. 4), али се у оба случаја не могу ни потпуно репродуковати ни квантитативно анализирати њихова отступања, због сталних промена на електродама.

Digitized by Google



Слика 2 — Потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина.

1 — две серије наших мерења у појединачно прављеним смешама

2 — брза титрација

3 — спора титрација

испрекидано — необјављени подаци *Тутунџић*-а и сарадника

Abb. Potentiale der Wasserstoffelektrode in Mischungen der Essigsäure und Pyridin.

1 — Zwei Serien unserer Messungen in einzeln bereiteten Mischungen

2 — schnelle Titration

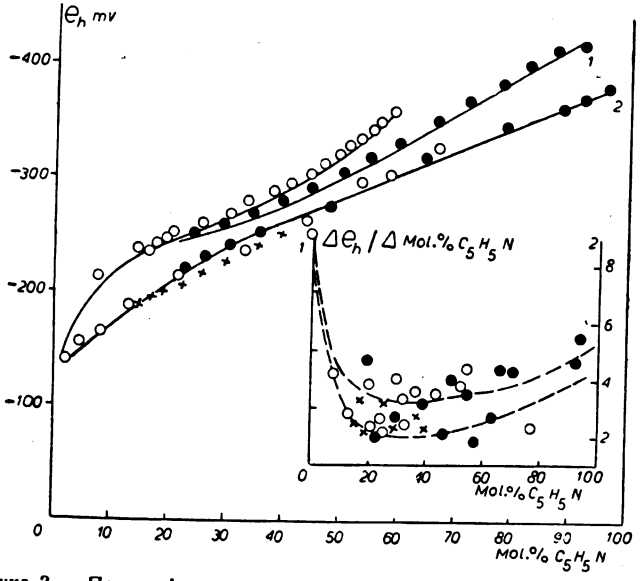
3 — langsame Titration

gestrichelt — unveröffentlichte Messungen von *P. S. Tutunažić* und Mitarbeitern.

Digitized by Google

Однос мерених потенцијала и унутрашњих промена система.

Све криве добијене наношењем мерених потенцијала на ординанту и моларних састава смеша на апсцисну осовину координатног система имају билогаритамски облик, каквим се одликују криве потенциометриских титрација уопште.



Слика 3 — Потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина одређени брзом (1) и спором (2) титрацијом.
Abb.

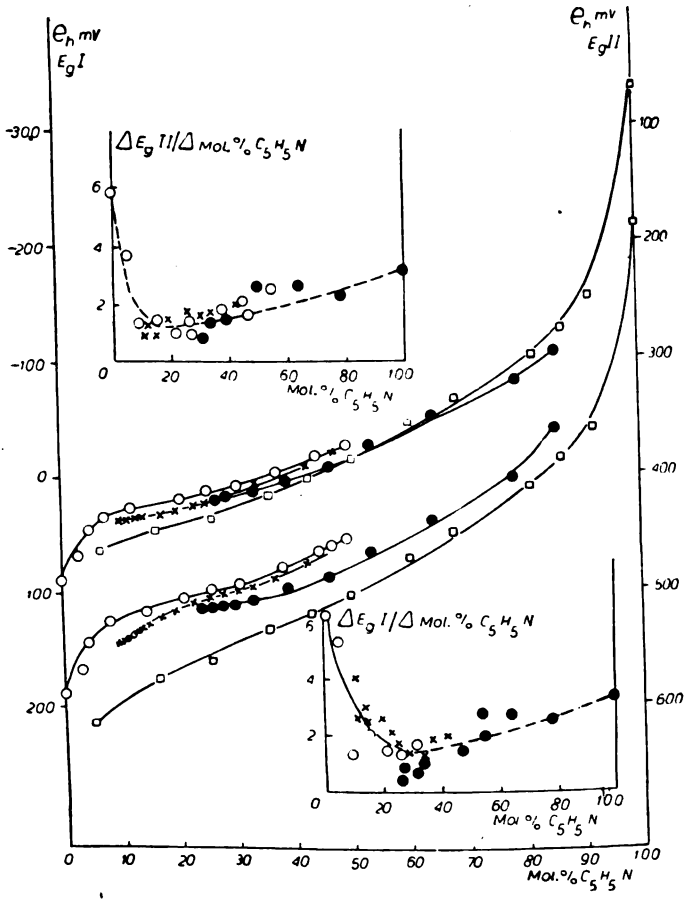
○ — титрисање сирћетне киселине пиридином
● — титрисање пиридина сирћетном киселином
× — титрисање смеше сирћетне киселине и пиридина сирћетном киселином

Potentiale der Wasserstoffelektrode in Mischungen der Essigsäure und Pyridin, bestimmt durch schnelle (1) und langsame (2) Titration.

○ — Titration der Essigsäure mit Pyridin
● — Titration des Pyridins mit Essigsäure
× — Titration der Mischung der Essigsäure und Pyridin mit Essigsäure

На њима су карактеристичне постепене промене потенцијала без изразитог скока у еквивалентној тачки и разлике у облику и нагибу њихових крајева. Изводећи на основу ових кривих закључке о електрохемиским равнотежама посматраног система може се поћи од претпоставке да начин на који су изведена ова мерења омогућује да се квалитативно сагледају односи између мерених потенцијала и унутрашњих промена

Digitized by Google



Слика 4 — Потенцијали стаклених електрода у смешама сирћетне ки-
Abb. селине и пиридина.

I — Стаклена електрода са унутрашњом *Ag-AgCl* електродом
II — Стаклена електрода са унутрашњом хинхидроновом електродом
○ — титрисање сирћетне киселине пиридином
● — титрисање пиридина сирћетном киселином
× — титрисање смеше сирћетне киселине и пиридина сирћетном киселином
□ — две серије мерења у појединачним смешама

Potentiale der Glasselektroden in Mischungen der Essigsäure und Pyridin

1 — Glaselektrode mit innerer *Ag-AgCl*-Elektrode
2 — Glaselektrode mit innerer Chinhydronelektrode
○ — Titration der Essigsäure mit Pyridin
● — Titration des Pyridins mit Essigsäure
× — Titration der Mischung der Essigsäure und Pyridin mit Essigsäure
□ — Zwei Serien der Messungen in einzeln bereiteten Mischungen

Digitized by Google

у систему. Квантитативно третирање ових односа везано је за решење проблема киселости и електродних потенцијала у неводеним системима, чему доприносе криве подацима које садрже и што ће бити предмет даљих испитивања.

Сирћетна киселина и пиридин су амфипротонског карактера. У посматраним смешама сирћетна киселина се понаша као донор, а пиридин као акцептор протона, при чему је релативна јачина сваке компоненте потенцирана присуством, односно супротним карактером друге компоненте. Ови утицаји су вероватно различити, због различитих могућности диференцирања јачина киселина и база у сирћетној киселини и у пиридину (2) и те се разлике огледају у нагибу и облику кривих у области смеша богатијих једном компонентом. На слици 2, 3 и 4 види се да су промене потенцијала у интервалу од 0 - 20 *mol*% пиридина веће од промена у интервалу од 80 - 100 *mol*% пиридина и да је превојна тачка померена ка смешама богатијим сирћетном киселином. Томе доприносе и квалитативне разлике између ефекта који се постиже, обзиром на врсте и концентрације присутних јона, додавањем сирћетне киселине чистом пиридину и ефекта који изазива додавање пиридина чистој сирћетној киселини. Трагови воде могу такође различито утицати у ова два случаја, ма да према истраживањима других аутора (16, 23, 26) изгледа да је овај утицај занемарљив.

Адиција протона на слободан електронски пар азота у молекулу пиридина је свакако једна од основних хемиских реакција у овим смешама, али она није једина, нити њени продукти морају бити најбројнији у течној фази. Према општој схеми (10) која приказује јонизацију и дисоцијацију карбонских киселина у пиридину:

$$n\,HA + n\,C_5H_5N \rightleftarrows (C_5H_5NH^+A^-)_n$$
$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow$$
$$n\,C_5H_5NH^+ + n\,A^-$$

равнотежна стања у смешама сирћетне киселине и пиридина морају бити резултат суперпонирања више равнотежа. Мале вредности константе диелектрицитета сирћетне киселине (ε = око 6) и пиридина (ε = 12,5) (2), говоре у прилог стварања јонских парова и већих асоцијата, а друге физичкохемиске особине самих смеша указују на постојање неквимолекулских једињења.

Уколико би се при мешању сирћетне киселине и пиридина стварало једно стабилно једињење одређеног састава, то би требало да се одрази на облику криве потенцијал — моларни састав смеше, под условима да су мерења добро изведена, и положај превојне тачке на тој кривој требало би да покаже састав једињења. Дијаграми моларног квоцијента уцртани у сл. 2, 3 и 4 не омогућују да се сасвим поуздано

Digitized by Google

одреди положај превојне тачке наших кривих. Промене потенцијала које настају при промени састава смеша за један моларни проценат ма које компоненте смањују се баш у области превојне тачке, што повећава релативну грешку при израчунавању вредности $\Delta e/\Delta mol\%$. Отступања појединих тачака на кривама моларног квоцијента у зависности од моларног састава смеша толика су, да се не може тачно одредити њихов минимум, али ипак облик свих ових кривих указује на постојање минимума у интервалу од 20 — 40 *mol* % пиридина.

Закључак да се у границама ових моларних односа налази и састав једињења до чијег стварања долази у течним смешама сирћетне киселине и пиридина под условима под којима смо вршили наша испитивања, био би у складу са запажањима других аутора. *Пушин*, *Фећушкин* и *Крговић* (40) на основу мерења топлоте мешања сирћетне киселине и пиридина закључили су да је вероватно да пиридин, слично другим аминима, гради са сирћетном киселином у течној фази биацетат течан већ на — 54,5°, који се на вишој температури распада, тако да на разним температурама постоје разне смеше диацетата и продуката његовог распадања. *Пушин* и *Маштавуљ* (38) одређујући индексе преламања ових смеша дошли су до закључка да је могуће да пиридин и сирћетна киселина граде у течном стању једињење од 3 *mola* киселине и 1 *mola* пиридина. *Gardner* (14, 52) је на основу фракционе дестилације смеша, анализирајући одвојене фракције, закључио да пиридин са сирћетном киселином гради једињење $2\,C_5H_5N \cdot 3\,CH_3COOH$, које се при дестилацији вероватно разлаже.

Међутим ни једно од ових једињења са 33,3 *mol* % пиридина (40), 25 *mol* % пиридина (38) и 40 *mol* % пиридина (14, 52) није изоловано. Закључци о њиховом постојању резултат су посматрања динамичке равнотеже течних система сирћетне киселине и пиридина на више различитих начина и у њима се одражавају различите особине смеша. У интервалу од 0 до 100 *mol* % пиридина налазе се два гранична стања — чиста киселина и чист пиридин — и низ интермедијарних стања у којима се стално у другим односима суперпонирају индивидуалне особине компонената. Изгледа да је у интервалу од 20 до 40 *mol* % пиридина ова динамика најживља; у смешама долази до стварања различитих нестабилних молекулских једињења која откривају разне физичкохемиске методе према својим специфичним могућностима. Потенциометриском методом, у овом случају како смо показали, не констатује се ниједно од ових нестабилних једињења посебно, али се долази до информација о динамици у целој области у којој се та једињења налазе на шта и остала досада примењена физичкохемиска испитивања само указују, не могући дефинитивно да утврде ове сложене и покретне равнотеже.

Digitized by Google

Увод

У циљу упознавања могућности примене потенциометриске методе за испитивање унутрашње структуре неводених течних система, киселобазних особина њихових компонената и за извођење потенциометриских титрација без присуства растварача, вршена су мерења потенцијала водоникове и стаклене електроде у бинарним течним неводеним системима. Хемиске равнотеже у овим системима као последице аутопротолизе и међусобног дејства компонената могу да се огледају у променама потенцијала електрода који зависе од конституције и активности водоникових јона у систему који се испитује.

Мерени су потенцијали водоникове електроде са платинираном и неплатинираном платином и стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина у интервалу од 0 до 100 *mol%* и то у појединачно прављеним смешама и при спорој и брзој титрацији, са циљем да се испита понашање ових електрода у наведеном систему, функционисање различито склопљених спрегова, однос између електродних потенцијала и састава смеша и промена у унутрашњости система, као и да се добију подаци о особинама самих смеша.

Најбољи резултати добијени су помоћу водоникове електроде на платинираној платини. Потенцијали чије успостављање траје 30 до 150 минута, остају дуже времена непромењени и могу се репродуковати у границама од неколико миливолта у смешама и неколико десетина миливолта у чистим компонентама.

Потенцијали водоникове електроде на неплатинираној платини не могу се тачно одређивати у овим смешама.

Потенцијали посматраних стаклених електрода мерени су са осетљивошћу од ± 1 *mV*, али нису репродуковани у тим границама због промена које се одигравају на електродама под дејством смеша сирћетне киселине и пиридина.

Десетонормална пиридинска електрода може се уз периодичну контролу употребити као стандардна електрода. Њеном применом добијају се једноставни спрегови који релативно добро функционишу, док сам проблем дифузионих потенцијала није на тај начин решен.

За испитивање унутрашњих збивања у смешама погоднији је метод посматрања појединачно прављених смеша, а при мањим захтевима за тачношћу може као метод посматрања да послужи и титрација чистих компонената.

Облик кривих електродни потенцијал – моларни састав смеше посматран је у вези са особинама система. Постављено је питање односа између промена потенцијала и унутрашњих промена у систему и добијени су подаци за њихово квантитативно третирање.

На основу зависности моларног коцијента од моларног састава течног система закључено је да пиридин и сирћетна киселина не граде у течној фази на собној температури

Digitized by Google

једно одређено стабилно једињење, већ да у смешама долази до стварања више нестабилних молекулских једињења, чија је динамика нарочито жива у интервалу од 20 до 40 $mol_0/^0$ пиридина.

Упоређивање ових закључака са резултатима других физичкохемиских испитивања неких аутора потврђује принципијелну могућност примене потенциометриске методе као нове методе за испитивање унутрашње структуре течних система.

Технолош- и факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд
Хемиски институт
Београд

Примљено 1 септембра 1954

ZUSAMMENFASSUNG

Potentiometrische Untersuchung flüssiger nichtwässriger Systeme
Potentiale der Wasserstoff- und Glaselektrode im flüssigen System Essigsäure-Pyridin

von

Panta S. Tutundžić und Paula Putanov

Um die Möglichkeiten der Anwendung der potentiometrischen Methode zur Untersuchung der inneren Struktur nichtwässriger flüssiger Systeme, der sauer-basischen Eigenschaften ihrer Komponenten und der Ausführung der potentiometrischen Titrationen ohne Gegenwart von Lösungsmitteln kennen zu lernen, wurden Messungen der Potentiale der Wasserstoff- und Glaselektrode in binären flüssigen nichtwässrigen Systemen ausgeführt. Chemische Gleichgewichte in diesen Systemen als Folge der Autoprotolyse und der gegenseitigen Wirkung der Komponenten können ihr Abbild in der Änderung der Elektrodenpotentiale finden, die von dem Zustand, der Zusammensetzung und der Aktivität der Wasserstoffionen im untersuchten System abhängig sind.

Es wurden die Potentiale der Wasserstoffelektrode mit platinierter und nicht platinierter Platinelektrode, sowie der Glaselektrode in Mischungen von Essigsäure und Pyridin im Intervall von 0 bis 100 Mol % Pyridin gemessen, und zwar in einzeln bereiteten Mischungen, sowie bei langsamer und schneller Titration, mit dem Ziele, die Eigenschaften dieser Elektroden im untersuchten System, das Funktionieren der auf verschiedene Weise zusammengesetzten galvanischen Kombinationen, den funktionellen Zusammenhang zwischen den Elektrodenpotentialen und der Zusammensetzung der Mischung und den Änderungen im Inneren der Systeme kennen zu lernen, sowie dadurch einen Einblick in die Eigenschaften der Mischungen zu bekommen.

Digitized by Google

Die besten Resultate wurden mit der Wasserstoffelektrode an platiniertem Platin erhalten. Die Potentiale, die für die Einstellung etwa 30 bis 150 Minuten benötigen, bleiben längere Zeit unverändert und können in den Mischungen mit einer Genauigkeit von einigen Millivolt und in reinen Komponenten mit einer Genauigkeit von einigen Zehnern von Millivolt reproduziert werden.

Die Potentiale der Wasserstoffelektrode mit nichtplatiniertem Platin können nicht mit genügender Genauigkeit in diesen Mischungen bestimmt werden.

Die Potentiale der Philips-Glaselektroden konnten mit einer Empfindlichkeit von ± 1 mV gemessen, aber in diesen Grenzen nicht reproduziert werden, wegen der Veränderungen die die Elektroden unter der Einwirkung der Mischungen von Essigsäure und Pyridin erleiden.

Die zehntelnormale Pyridinelektrode kann unter zeitweiliger Kontrolle als Standardelektrode gebraucht werden. Durch ihre Anwendung kann man einfache galvanische Kombinationen die relativ gut funktionieren zusammenstellen, wobei das Problem der Diffusionspotentiale auch auf diese Weise nicht gelöst ist.

Zum Studium der inneren Veränderungen in den Mischungen ist die Methode der Untersuchung der einzeln bereiteten Mischungen vorteilhafter, aber bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit kann auch die Titration reiner Komponenten als Untersuchungsmethode gute Dienste erweisen.

Die Form der Kurven Elektrodenpotential - molare Zusammensetzung wurde in Verbindung mit den Eigenschaften des Systems betrachtet. Es wurde die Frage der Beziehungen zwischen den Potentialänderungen und inneren Veränderungen im System aufgeworfen und es wurden die Unterlagen für ihre quantitative Behandlung erhalten.

Auf Grund der funktionellen Abhängigkeit des molaren Quotienten von der molaren Zusammensetzung der flüssigen Systeme konnte der Schluss gezogen werden, dass Pyridin und Essigsäure in flüssiger Phase bei Zimmertemperatur keine bestimmte stabile Verbindung bilden, sondern dass in diesen Mischungen die Bildung mehrerer unstabiler Molekülverbindungen stattfindet, deren Dynamik besonders lebhaft im Intervall von 20 bis 40 Mol% Pyridin ist.

Der Vergleich dieser Schlüsse mit den Resultaten anderer physikochemischen Untersuchungen verschiedener Autoren bestätigt die prinzipielle Möglichkeit der Anwendung der potentiometrischen Methode als einer neuen Methode zur Untersuchung der inneren Struktur flüssiger Systeme.

Technologische Fakultät
Institut für Physikalische
Chemie und Elektrochemie
Beograd
Chemisches Institut
Beograd

Eingegangen den 1. September 1954

Digitized by Google

Литература

1. *Abegg, R., Neustadt, J.*, Z. Elektrochem., **15**, 264 (1909)
2. *Audrieth, L. F., Kleinberg, J.*, „Non-Aqueous-Solvents", NewYork, 1953
2a. *Bates, G. R., Schwarzenbach, G.*, Helv., **38**, 699 (1955)
3. *Brande, E.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1971 (1948)
4. *Brande, E., Stern, E. S.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1976 (1948)
5. *Brönsted, J. N.*, Rec. trav. chim., **42**, 718 (1923)
6. *Brönsted, J. N., Guggenheim, A. E.*, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2554 (1927)
7. *Conant, J. B., Chow, B. F.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3745 (1933)
8. *Conant, J. B., Hall, N. F.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3062 (1927)
9. *Conant, J. B., Werner, T. H.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4436 (1930)
10. *Corey, J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1172 (1953)
11. *Cranstone, J. A., Brown, H. F.*, J. Roy. Tech. Coll., **4**, 1 (1947)
12. *Déribéré, M.*, Chimie & industrie, **64**, 708 (1950)
13. *Dole, M.*, „The Glass Electrode", New York, 1941
14. *Gardner, J.*, Ber. deut. chem. Ges., **23**, 1578 (1890)
15. *Hall, N. F.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5115 (1930)
16. *Hall, N. F., Conant, J. B.*, Am. Chem. Soc., **49**, 3047 (1927)
17. *Hall, N. F., Werner, T. T.*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2367 (1928)
18. *Hammett, L. P.*, „Physical Organic Chemistry", New York, 1940
19. *Hammett, L. P., Deyrup, A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932)
20. *Hammett, L. P., Paul M.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 827 (1934)
21. *Измаилов, Н. А.*, Жур. Физ. Хим., **23**, 639 (1948)
22. *Измаилов, Н. А., Александрова А. М.*, Жур. Общч. Хим., **20**, 2127 (1950)
23. *Jander, G., Klaus, H.*, Z. f. Elektrochem., **58**, 237 (1954)
24. *Kirrmann, A., Yvernault, T.*, Bull. Soc. chim. France [5], **16**, 538, (1949)
25. *Kolthoff, I. M., Kameda, T.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 821 (1931)
26. *Kolthoff, I. M., Willmann, A.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007 (1934)
27. *Kratz, L.*, „Die Glaselektrode und ihre Anwendungen", Frankfurt/M., 1950
28. *Krohn, L. E., LaMer, V. K.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3563 (1931)
29. *Lemaire, H., Lucas, H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5198 (1951)
30. *Lewis, G. N.*, J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938)
31. *Luder, W. F.*, J. Chem. Phys., **20**, 525 (1952)
32. *Lykken, L.*, Am. Soc. Testing Materials Symposium of pH Measurement, Tech. Pub., **73**, 71 (1946); Chem. Abs. 1948, 8711h.
33. *Müller, R.*, Monatsh., **43**, 67 (1922)
34. *Müller, R.*, Z. Elektrochem., **38**, 449 (1932)
35. *Müller, R., Duschek*, A., Monatsh., **43**, 75 (1952)
36. *Mulliken, R. S.*, J. Phys. Chem., **56**, 801 (1912)
37. *Neustadt, J., Abegg, R.*, Z. phys. Chem., **69**, 486 (1909)
38. *Pušin, N. A., Matavulj, P.*, Z. phys. Chem., **161**, 341 (1932)
39. *Pušin, N. A., Tutundžić, P. S.*, Z. f. Elektrochem., **39**, 305 (1933)
40. *Пушин, Н. А., Фебушкин, А. В., Кровић, Б.* Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **11**, 12 (1940—1946)
41. *Remick, A. A.*, „Electronic Interpretations of Organic Chemistry", New York, 1949
42. *Riddick, J.*, Anal. Chem., **24**, 41 (1952)

Digitized by Google

43. *Riddick, J.*, Anal. Chem., **26**, 77 (1954)
44. *Russel, J., Cameron, A. E.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1346 (1938)
45. *Schwarzenbach, G.*, Helv., **13**, 870 (1930)
46. *Тушунџић, П. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **11**, 3, 1940—1946)
47. *Тушунџић, П. С., Гиздавић, Ј., Суслов, В., Машијевић, Б.*, необјављени радови из 1936—1948 године.
48. *Valensi, P.*, J. chim. phys., **49**, C 84 (1952)
49. *Vallet, L. A.*, Mém. Soc. ing. civils France, **104**, 289 (1952); Chem. Abs. 1952, 8475i
50. *Wheland, G. W.*, „Advanced Organic Chemistry", New York, 1951
51. *Yvernault, T., Moré, J., Durand, M.*, Bull. Soc. chim. France [5], 16, 542 (1949)
52. *Zavidzki, J.*, Z. phys. Chem., **35**, 129 (1900)

Digitized by Google

Digitized by Google

О вези између броја честица у специфичној запремини, коефициента линеарног ширења и топлоте топљења метала.

од

Ексакустодијана Н. Доброцветова

При проучавању зависности између броја честица у специфичној запремини и појединих физичких константи код метала, установљено је да постоји веза између топлоте топљења, коефицијента линеарног ширења и броја честица у специфичној запремини.

Ову везу можемо приказати помоћу следећег обрасца:

$$\alpha \cdot Q = k \cdot n \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (1).$$

где је: α – коефицијент линеарног ширења,

Q – топлота топљења,

n – број честица у специфичној запремини,

k – коефициент сразмерности.

Образац (1) показује да је производ из коефициента линеарног ширења и топлоте топљења управо сразмеран броју честица у специфичној запремини. За израчунавање n – броја честица у специфичној запремини — служимо се обрасцем:

$$\left[\frac{V_k \cdot 10^{24}}{{}^4/_3 \pi R^3}\right] \cdot \left[\frac{1}{d}\right] = n$$

где је Vk – сопствена запремина масе тела са координационим бројем κ;

π – Лудолфов број,

R – половина растојања између центара атома изражена у ангстремима ($\mathring{A}$).

Израз ${}^4/_3 \pi R^3$ је средња запремина појединих сфера изражена у кубним ангстремима. Израз $V_k \cdot 10^{24}$ – сопствена запремина масе тела у $1\,cm^3$ изражена у кубним ангстремима.

Digitized by Google

Према томе израз:

$\left[\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3 \pi R^3}\right]$ приказује број сфера (честица)

у $1\,cm^3$ чврстог тела

d – специфична тежина

Израз: $\left[\frac{1}{d}\right]$ – приказује специфичну запремину у cm^3.

Према томе производ из броја честица у $1\,cm^3$ и специфичне запремине:

$$\left[\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3 \pi R^3}\right] \cdot \left[\frac{1}{d}\right] = n$$

приказује број честица у специфичној запремини (n).

$K = \frac{\alpha \cdot Q}{n}$, односно: $K = \frac{Q \cdot \alpha}{0{,}7405 \cdot 10^{24}}$ respectively: $\frac{}{4/3 \pi R^3 d}$

Метал Metal	Половина растојања између центра атома. Half distance of centre of atoms R	Специфична тежина Spec. grav d	Коефициент линеарног ширења The coefficient of linear expansion α	Топлота топљења Heat of fusion Q	Израчуната константа Calculated constant for coordination number 12 $k.10^{-25}$
Pb	1,75 (7)	11,34 (5)	$0{,}0_4 33$ (0°–320°) (4)	6,37 (5)	0,72
Cu	1,275 (7)	8,93 (4)	$0{,}0_4 1698$ (50°) (5)	41,60 (5)	0,74
Au	1,4385 (7)	19,3 (2)	$0{,}0_4 1431$ (17°–100°) (5)	15,90 (5)	0,74
Mg	1,60 (7)	1,74 (5)	$0{,}0_4 26$ (0°–100°) (5)	72,00 5)	0,75
Fe	1,27 (9)	7,86 (5)	$0{,}0_4 1252$ (25°–100°) (5)	63,74 (10)	0,73
Zn	1,5925 (7)	7,14 (5)	$0{,}0_4 2628$ (10°–100°) (3)	26,6 (6)	0,76
Cd	1,565 (7)	8,66 (5)	$0{,}0_4 288$ (20°) (3)	13,70 (5)	0,74

Тачност нашег обрасца (1) показује израчуната константа κ за тела са координационим бројем 12.

Digitized by Google

Код тела са координационим бројем 12 од целокупне запремине, коју заузима такво тело, 25,95% припада међуатомским празнинама, док је 74,05% од те запремине испуњено атомским сферама. Према томе „сопствена запремина масе" једног кубног сантиметра ($1\,cm^3$) таквог тела износи: $V_{12} = 0{,}7405\,cm^3$, односно $0{,}7405 \cdot 10^{24}\ [A]^3$ — кубних ангстрема.

Слично томе:

$$V_8 = 0{,}6802 \cdot 10^{24}\ \mathring{A}^3$$

$$V_6 = 0{,}5236 \cdot 10^{24}\ \mathring{A}^3$$

$$V_4 = 0{,}34 \cdot 10^{24}\ \mathring{A}^3\ *)$$

Метал	R	d	α	Q	$k \cdot 10^{-25}$
Hg	1,55 (9)	14,193 чврста (5)	$0{,}0_4887$ (-190^0) — (-30^0) чврста (5)	2,75 (5)	0,78
Ni	1,245 (7)	8,93 (5)	$0{,}0_4190$ (0^0—100^0) (5)	58,10 (5)	0,74
Ag	1,4415 (7)	10,5 (5)	$0{,}0_41968$ (0^0—100^0) (5)	21,10 (5)	0,74
Mn	1,30 (9)	7,37 (5)	$0{,}0_4228$ (0^0—100^0) (5)	36,70 (5)	0,76
Pd	1,37 (7)	11,5 (5)	$0{,}0_41178$ (20^0) (10)	38,61 (10)	0,76
Ca	1,965 (7)	1,55 (5)	$0{,}0_422$ (0^0—100^0) (4)	52,6 (2)	0,77
Tl	1,71 (7)	11,86 (3)	$0{,}0_43021$ (40^0) (3)	7,2 (5)	0,73
Al	1,43 (7)	2,70 (4)	$0{,}0_4219$ (0^0—600^0) (8)	80,00 (5)	0,78
Pt	1,385 (7)	21,45 (2)	$0{,}0_5885$ (0^0—$21{,}5^0$) (5)	24,08 (10)	0,70
Co	1,255 (7)	8,70 (4)	$0{,}0_41244$ (50^0) (5)	58,20 (5)	0,70

*) Ови су подаци узети из књиге: „Химическая связь и строение молекул" од Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткине, Москва, 1946, стр. 350.

Digitized by Google

Израчуната константа (k) из обрасца (1) за тела са координационим бројем 8, по обрасцу:

$$K = \frac{Q \cdot \alpha}{\frac{0{,}6802 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3 \cdot d}}$$

Метал	R	d	α	Q	$k - 10^{-25}$ for cordination number 8
Na	1,86 (7)	0,97 (5)	$0{,}0_4 72$ (0° – 50°) (5)	27,5 (6)	0,76
K	2,31 (7)	0,86 (5)	$0{,}0_4 797$ (0° – 56°) (1)	14,6 (5)	0,76
Rb	2,435 (7)	1,53 (4)	$0{,}0_4 8953$ (1,6° – 17°) (5)	6,14 (5)	0,75
Cs	2,66 (9)	1,87 (5)	$0{,}0_4 97$ (0° – 26°) (5)	3,77 (5)	0,79

Израчуната константа (k) из обрасца (1) за тела са координационим бројем 6,

Метал	$K = \frac{Q \cdot \alpha}{\frac{0{,}5236 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3 \cdot d}}$		α	Q	k for coordination number 6 $k \cdot 10^{-25}$
	R	d			
Sb	1,61 (4)	6,618 (3)	$\perp$ – оси $-0{,}0_5 80$ (20°) (10)	39,40 (2)	0,70
Bi	1,6425 (7)	9,80 (4)	$0{,}0_4 1642$ (50°) (5)	13,00 (5)	0,74

Израчуната константа (k) из обрасца (1) за тела са координационим бројем 4:

$$K = \frac{Q \cdot \alpha}{\frac{0{,}34 \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3 \cdot d}}$$

Sn (сиви)	1,10 (7)	5,70 (5)	$0{,}0_4 805$ (20°) (5)	13,3 (5)	k for coordination number 4 0,78

Технолошки факултет
Хемиско технички завод
Београд

Примљено 4 септембра 1954

Digitized by Google

SUMMARY

The Relation Between the Number of Particles in the Specific Volume, the Coefficient of Linear Expansion and the Heat of Fusion of Metals

by

Eksakustodian N. Dobrocvetov

The relation between the number of particles in the specific volume, the coefficient of thermal linear expansion and the heat of fusion of metals can be expressed in following manner:

$$\alpha \cdot Q = k \cdot n$$

The number of particles of the specific volume is to be calculated by following formula

$$\left[\frac{V_k \cdot 10^{24}}{4/3\,\pi R^3}\right] \cdot \left[\frac{1}{d}\right] = n$$

V_k = proper volume of the mass of the substance with coordination number k

R = half distance of the centres of atoms (Ångström)

d = specific gravity.

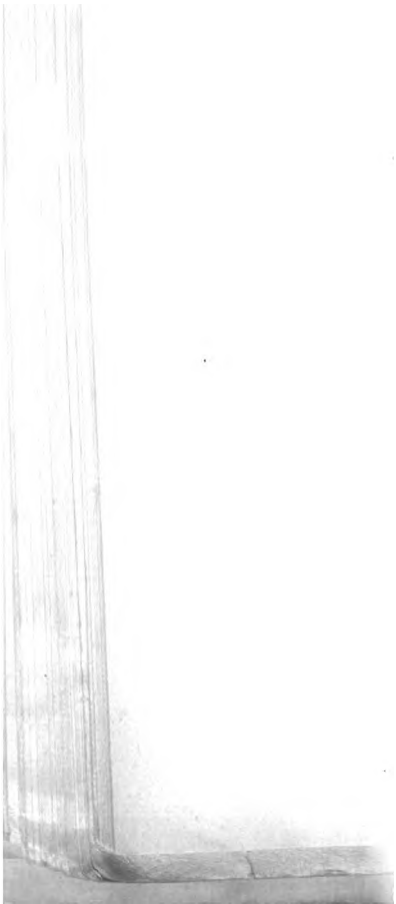
Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received September 4, 1954

Литература

1) *Л. К. Мартенс*, Техническая энциклопедия, справочник физических, хемических и технологических величин, 1929 — 1930
2) *Н. Н. Мурач*, Справочник металлурга по цветным металлам, том I, 1940
3) *Charles D. Hadgman*, Handbook of Chemistry and Physics, 29 edition, 1945
4) *J. D' Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943
5) *Landolt – Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 1923 – 1927
6) *К. П. Яковлев*, Физический практикум, том III, 1945
7) *Я. К. Сыркин* и *М. Е. Дяткина*, Химическая связь и строение молекул, Москва, 1946
8) International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology, New York
9) *А. И. Китайгородский*, Справочник по рентгеноструктурному анализу, 1940
10) *John H. Perry*, Chemical Engineer's Handbook, New York, 1950

Digitized by Google



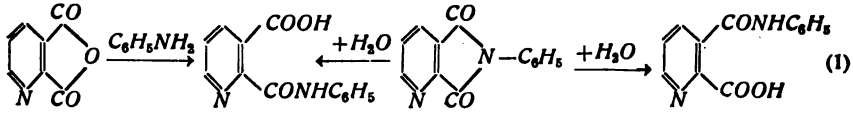
Digitized by Google

О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима I. Реакција са анилином, метиланилином и дифениламином. Интрамолекулска ацидолиза *N*-супституисаних хинолинаминских киселина

од

Ђорђа М. Димитријевића и Живорада Д. Тадића

У једном нашем ранијем раду (1) извели смо закључак, да хинанилној киселини т. т. 137°, коју смо добили дејством анилина на анхидрид хинолинске киселине (I), треба приписати структуру 3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (II). Овај смо закључак извели на основу тога, што смо доказали да изомерна хинанилна киселина т. т. 144°, коју смо добили алкалном хидролизом *N*-фенилимида хинолинске киселине (III) као главни продукт, поред мање количине хинанилне киселине т. т. 137°, има структуру 2-карбокси-3-пиридинкарбоанилида (IV).



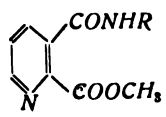
I II т т. 137° III IV т.т. 144° (I)

Поменути доказ структуре хинанилне киселине т. т. 144° (IV) извршили смо довођењем ове киселине у генетску везу са α-аминоникотинском киселином путем *Curtius*-овог премештања одговарајућег азида и истовремено смо указали на све тешкоће на које смо том приликом наишли, као и на неуспеле покушаје да поменуту генетску везу остваримо *Hofmann*-овим премештањем код одговарајућег амида.

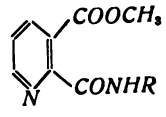
Међутим доказ структуре оваквих изомерних *N*-супституисаних хинолинаминских киселина као што су обе изомерне хинанилне киселине т. т. 137° (II) и т. т. 144° (IV), може се

Digitized by Google

принципијелно извести и на тај начин да се оне преведу у одговарајуће метилестре (*a* и *b*) и да се ови естри

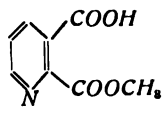


a

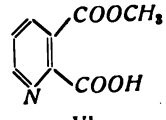


b

упореде са оба метилестра одговарајућих *N*-супституисаних хинолинаминских киселина који се добијају из α- и β-метилестра хинолинске киселине (V) и (VI), као познатих једињења

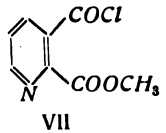


V

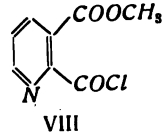


VI

(2) превођењем у одговарајуће хлориде (VII) и (VIII) и деловањем са одговарајућим аминима.

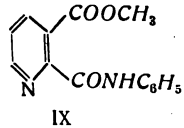


VII

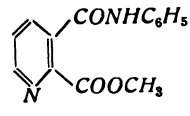


VIII

Примењујући ову методу ми смо у овом раду доказали да хинанилној киселини т. т. 137° треба заиста приписати структуру 3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (II), пошто се метилестар ове киселине т. т. 94°, добијен реакцијом са диазометаном (1), показао идентичан са 3-карбометокси-2-пиридинкарбонанилидом (IX), који смо добили дејством анилина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII).



IX



X

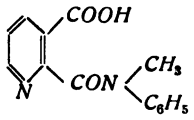
Поред тога смо делујући анилином на хлорид 2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине (VII) добили и 2-карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (X), који се топи на 159° при чему издваја метилалкохол и прелази у хинанил (III).

На аналоган начин смо утврдили структуру једињења бруто формуле $C_{14}H_{11}O_8N_2$ т. т. 165°, које смо добили дејством метиланилина на анхидрид хинолинске киселине, и једињења бруто формуле $C_{19}H_{14}O_3N_2$ т. т. 212-213°, које смо

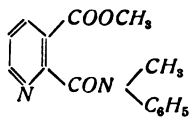
Digitized by Google

добили дејством дифениламина на анхидрид хинолинске киселине.

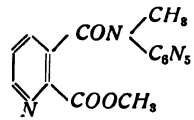
За једињење $C_{14}H_{12}O_3N_2$ т. т. 165° смо доказали да је *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилид (XI), пошто је његов метилестар, који смо добили реакцијом са диазометаном, идентичан са *N*-метил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонанилидом (XII) добијеним дејством метиланилина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII).



XI



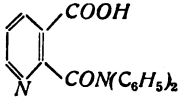
XII



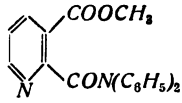
XIII

Деловањем метиланилина на хлорид 2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине (VII) добијен је изомерни *N*-метил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (XIII).

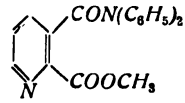
Једињење $C_{19}H_{14}O_3N_2$ т. т. 212-213° је *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамид (XIV), јер се његов метилестар који је добијен реакцијом са диазометаном показао идентичан са *N,N*-дифенил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонамидом (XV) добијеним дејством дифениламина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII).



XIV



XV



XVI

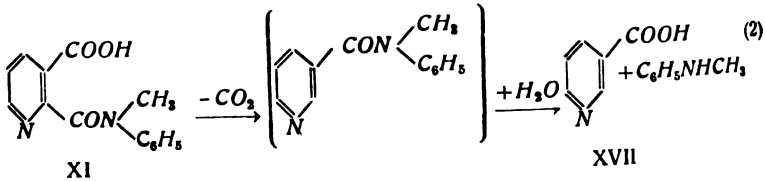
Дејством дифениламина на хлорид 2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине (VII) добијен је изомерни *N,N*-дифенил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонамид (XVI).

Као што се види, у сва три у овом раду проучена примера реакције анхидрида хинолинске киселине са слабо базним ароматичним аминима, прстен анхидрида се отвара увек на истом месту и то ближе азотовом атому пиридинског језгра, тако да се у сва три случаја добијају *N*-супституисане хинолинаминске киселине са амидном групом у α-положају, аналого реакцији анхидрида хинолинске киселине са амонијаком, када се такође ствара α-хинолинаминска киселина (3).

У нашем већ раније цитираном раду (1) констатовали смо да при загревању 3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (II) (хинанилне киселине т. т. 137°) изнад његове тачке топљења долази до декарбоксилације, али да се при томе не добија, као што би се очекивало, анилид пиколинске киселине, већ анилид никотинске киселине.

Digitized by Google

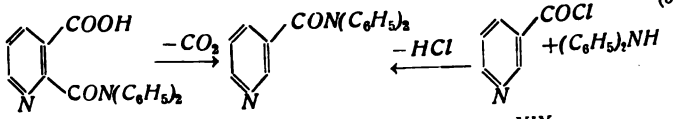
Исту ову појаву смо запазили и у овом раду код *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI) и *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XIV). Наиме загревањем *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XI) изнад његове тачке топљења долази до декарбоксилације а хидролизом реакционог продукта добија се никотинска киселина (XVII).



(2)

XI XVII

Топљењем *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XIV), при чему такође долази до декарбоксилације, добијен је *N,N*-дифениламид никотинске киселине (XVIII) т. т. 150-151°. Ово је доказано на тај начин што је исто једињење добијено синтезом из хлорида никотинске киселине (XIX) и дифениламина.



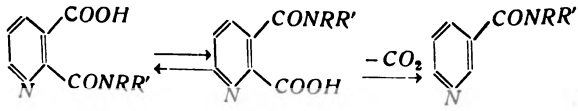
(3)

XIV XVI I XIX

Ово премештање *N*-супституисане амидне групе из α- у β-положај које се, као што смо видели, дешава код све три наведене *N*-супституисане α-хинолинаминске киселине приликом њиховог топљења, може се разумети ако се претпостави да овде на температури топљења долази до интрамолекулске ацидолизе, која је већ раније запажена као реверсна реакција двогубе измене између киселина и амида, као н. пр. реакција између бензоеве киселине и ацетанилида, коју наводе *Biehringer* и *Borsum* (4), при којој настају бензанилид и сирћетна киселина:

$$C_6H_5COOH + CH_3CONHC_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5CONHC_6H_5 + CH_3COOH$$

У нашем случају реакција се одиграва интрамолекулски, а како се декарбоксилација у α-положају врши на много нижој температури него ли у β-положају то реакција постаје неповратна и води само стварању одговарајућег *N*-супституисаног амида никотинске киселине:



(4)

Digitized by Google

Експериментални део

Тачке топљења наведене у овом раду нису кориговане.

1). *3-Карбометокси-2-пиридинкарбонанилид (IX).* Ова синтеза изведена је аналогу синтези 3-карбометокси-2-пиридинкарбонамида, коју су извршили *Fallab* и *Erlenmeyer* (5). 0,5 *g* β-монометилестра хинолинске киселине (VI) загревано је на воденом купатилу са 2,5 *ml* $SOCl_2$ док се све није растворило (6). По испаравању вишка $SOCl_2$ у вакууму остатак је растворен у 25 *ml* сувог етра, раствор охлађен на 0° и додат постепено охлађеном раствору од 1,5 *ml* анилина у 25 *ml* сувог етра. Издвојени анилинхлорхидрат је отстрањен цеђењем, етар из филтрата је испарен, а уљасти остататак растворен у мало CCl_4. Дестилацијом са воденом паром отстрањен је вишак анилина и CCl_4; при охлађењу продукат реакције је очврснуо. Прекристалисано из метилалкохола; добијено 0,34 *g*. Безбојне дугачке призме, т. т. 94°. Смеша са кристалима једињења добијеног естерификацијом хинанилне киселине т. т. 137° са диазометаном (I) не показује депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 сата на 60° у вакууму водене пумпе изнад P_2O_5.

19,92 *mg* супстанце дало је 1,90 *ml* N_2 (23°, 752 *mm Hg*)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Израчунато *N* 10,93% Нађено *N* 10,88%.

2). *2-Карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (X).* Рађено је као у огледу наведеном под 1) полазећи од 1 *g* α-монометилестра хинолинске киселине (V) и одговарајућих количина тионилхлорида, анилина и етра као растварача (6). По завршеној реакцији образовао се талог, који је филтриран, опран са мало етра а затим добро опран водом ради уклањања анилинхлорхидрата. Добијено је 1,2 *g* супстанце, која је прекристалисана из смеше ацетона и воде. Безбојни кристали, који имају облик узаних правоугаоних плочица, топе се на 159°. Истопљена супстанца при даљем загревању очврсне и топи се поново на 209°; овако добијена супстанца помешана са хинанилом не показује депресију тачке топљења. Сушено 4 сата на собној температури у вакууму водене пумпе.

29,63 *mg* супстанце дало је 71,27 *mg* CO_2 и 11,82 *mg* H_2O

32,30 *mg* супстанце дало је 3,10 *ml* N_2 (25°, 751 *mm Hg*)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Израчунато *C*: 65,61%; *H*: 4,72%; *N*: 10,93%

Нађено *C*: 65,64%; *H*: 4,46%; *N*: 10,86%

3). *N-Метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилид (XI).* 2 *g* анхидрида хинолинске киселине растворено је у 80 *ml* бензола уз благо загревање на воденом купатилу и постепено је додато 2,52 *g* метиланилина. Створени талог остављен да стоји више часова, потом оцеђен, опран бензолом и сушен на ваздуху. Добијено 2,9 *g* сировог продукта, који је растворен у разблаженом амонијаку и таложен додатком хлороводоничне киселине до *pH* = 4. Прекристалисано из воде; безбојне ромбичне призме т. т. 165° (уз разлагање). За анализу сушено 4 сата на 110° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

18,6 *mg* супстанце дало је 44,8 *mg* CO_2 и 7,6 *mg* H_2O

33,2 *mg* супстанце дало је 3,23 *ml* N_2 (22°, 748 *mm Hg*)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Израчунато *C*: 65,61% *H*: 4,72% *N*: 10,93%

Нађено *C*: 65,73% *H*: 4,57%; *N*: 11,08%

4). *N-Метил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонанилид (XII).*

а) добијен из *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI) естерификацијом са диазометаном.

3 *g* *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI) растворено је у 80 *ml* сувог ацетона, охлађено на 0° и овом раствору додат охлађен раствор од 1 *g* диазометана у 50 *ml* етра. Реакциона смеша је остављена да стоји на собној температури у отвореном суду, до

Digitized by Google

отпаравања растварача и вишка диазометана. Чврсти остатак је прекристалисан више пута из угљентетрахлорида. Безбојне, кратке, једре призме, т. т. 96°. За анализу сушено 3 сата на 40° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

18,9 *mg* супстанце дало је 46,2 *mg* CO_2 и 9,0 *mg* H_2O

31,8 *mg* супстанце дало је 2,88 *ml* N_2 (21°, 753 *mm Hg*)

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ Израчунато *C:* 66,65%; *H:* 5,22%; *N:* 10,37%

Нађено *C:* 66,71%; *H:* 5,33%; *N:* 10,42%

b) добијен из хлорида 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII) и метиланилина.

Полазећи од 0,38 *g* β-монометилестра хинолинске киселине (VI) добијен је хлорид (VIII) као у огледу под 1), а и даље је поступано као тамо са одговарајућом количином метиланилина и етра као растварача. По додавању раствора хлорида у раствор метиланилина створени талог од метиланилинхлорхидрата је отстрањен цеђењем, а филтрат испарен. Уљастом остатку додато је око 50 *ml* петролетра, загрејано и раствор декантиран. Ово је поновљено неколико пута. Из скупљеног петролетарског екстракта издвојио се при хлађењу кристалан талог. Добијено 0,22 *g* супстанце. Прекристалисано из CCl_4; безбојне, кратке, једре призме т. т. 96°. Смеша са супстанцом добијеном у претходном огледу (4a) не показује депресију тачке топљења. За анализу сушено као у огледу под 4a.

25,02 *mg* супстанце дало је 2,24 *ml* N_2 (27°, 753 *mm Hg*)

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ Израчунато *N:* 10,37% Нађено *N:* 10,09%

5). *N-Метил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (XIII).* Узето 1 *g* α-метилестра хинолинске киселине (V) и рађено као под 1) са 5 *ml* $SOCl_2$ и 1,5 *ml* метиланилина и одговарајућом количином сувог етра као растварача. По завршеној реакцији метиланилина са хлоридом (VII) филтрирано, етар из филтрата испарен, а уљасти остатак испран неколико пута петролетром и растворен у мало воде. Из воденог раствора се при додатку амонијака поново издвајало уље; амонијак је додаван све док се јављало бело замућење. Водени слој је декантиран, а заостала уљаста супстанца испрана више пута топлим петролетром, после чега је искристалисала. Осушено у вакууму водене пумпе, добијено 0,7 *g* супстанце, која је прекристалисана из CCl_4. Безбојне ромбичне плочице, т. т. 85-86°. Смеша ових кристала са једињењем (XII) има т. т. 70-75°. За анализу сушено 3 сата изнад P_2O_5 на 40° у вакууму водене пумпе.

12,74 *mg* супстанце дало је 31,08 *mg* CO_2 и 5,79 *mg* H_2O

22,90 *mg* супстанце дало је 2,08 *ml* N_2 (25°, 751 *mm Hg*)

$C_{15}H_{11}O_3N_2$ Израчунато *C:* 66,65%; *H:* 5,22%; *N:* 10,37%

Нађено *C:* 66,57%; *H:* 5,08%; *N:* 10,28%

6). *N,N-Дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамид (XIV).* Раствор од 2 *g* анхидрида хинолинске киселине у 80 *ml* бензола загрејан је на воденом купатилу и постепено додаван у раствор од 4,4 *g* дифениламина у 40 *ml* бензола. После стајања од 24 сата бензол је делом отпарио а из раствора се издвојио обилан кристалан талог, који је филтриран и опран петролетром. Добијено 4,2 *g;* прекристалисано из алкохола; ромбичне призме, т. т. 212-213° (уз разлагање). Сушено на 110° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

21,56 *mg* супстанце дало је 56,70 *mg* CO_2 и 8,21 *mg* H_2O

25,02 *mg* супстанце дало је 1,92 *ml* N_2 (24°, 741 *mm Hg*)

$C_{19}H_{14}O_3N_2$ Израчунато *C:* 71,68% *H:* 4,43% *N:* 8,80%

Нађено *C:* 71,75% *H:* 4,26% *N:* 8,60%

Digitized by Google

7). *N,N-Дифенил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонамид (XV).*

а) добијен из *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XIV) естерификацијом са диазометаном.

У суспензију од 2 *g N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XIV) у 50 *ml* сувог ацетона, охлађену на 0° додат је поступно раствор од око 3 *g* диазометана у 100 *ml* етра, и остављено да стоји на собној температури док растварач и вишак диазометана није испарио. Добијено 2,1 *g* сировог продукта. Прекристалисано више пута из метилалкохола. Безбојне коцкасте призме т. т. 167-168°. Сушено 3 сата на 100° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

23,70 *mg* супстанце дало је 62,82 *mg* CO_2 и 10,44 *mg* H_2O

26,18 *mg* супстанце дало је 1,89 *ml* N_2 (22°, 764 *mm Hg*)

$C_{20}H_{16}O_3N_2$ Израчунато *C:* 72,28% *H:* 4,85% *N:* 8,43%

Нађено *C:* 72,28%, *H:* 4,93%, *N:* 8,20%

б) добијен из хлорида 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII) и дифениламина.

Полазећи од 0,26 *g* β-монометилестра хинолинске киселине (VI) и 1,25 *ml* $SOCl_2$ добијен је хлорид (VIII) као у огледу под 1). Овај хлорид је растворен у 30 *ml* бензола и овом раствору додато 0,23 *g* дифениламина и 1,14 *g* безводног спрашеног натријумкарбоната. Реакциона смеша је загревана уз рефлукс на воденом купатилу 4 сата. По охлађењу је филтрирано и талог на филтру испран топлом водом ради уклањања натријумкарбоната. Остатак са филтра додан је бензолском филтрату и бензол испарен. Добијено је 0,36 *g* сировог продукта, који је прекристалисан из метилалкохола. Безбојне коцкасте призме, т. т 167-168°. Смеша са једињењем добијеним у претходном огледу (7а) не показује депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 сата на 100° изнад P_2O_5 и вакууму водене пумпе.

27,24 *mg* супстанце дало је 1,99 *ml* N_2 (29°, 751 *mm Hg*)

$C_{20}H_{16}O_3N_2$ Израчунато *N:* 8,43% Нађено *N:* 8,16%

8). *N,N-Дифенил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонамид (XVI).*

Рађено је као у претходном огледу (7б) полазећи од 1 *g* α-монометилестра хинолинске киселине (V), одговарајуће количине $SOCl_2$ (5 *ml*), дифениламина (0,95 *g*), натријумкарбоната (4,55 *g*), и 80 *ml* бензола као растварача. По завршеној реакцији је филтрирано (на филтру остаје само Na_2CO_3, јер је продукат реакције лако растворан у бензолу), и бензол из филтрата отстрањен испаравањем. Уљасти остатак је после вишеструког испирања топлим петролетром искристалисао. Растворено у алкохолу и раствор прокуван са активним угљем. Из раствора се по додатку исте запремине воде издвојио кристалан талог; добијено 1 *g* супстанце, која је прекристалисана из метилалкохола. Безбојни кристали т. т. 165°. Смеша са једињењем (XV) топи се на 130-135°. За анализу сушено 3 сата на 100°, изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

23,44 *mg* супстанце дало је 61,96 *mg* CO_2 и 10,00 *mg* H_2O

27,61 *mg* супстанце дало је 2,12 *ml* N_2 (31°, 747 *mm Hg*)

$C_{20}H_{16}O_3N_2$ Израчунато *C:* 72,28%; *H:* 4,85%; *N:* 8,43%

Нађено *C:* 72,13%; *H:* 4,77% *N:* 8,47%

9). *Декарбоксилација N-Метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI).* 2 *g N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI) стављено је у мали балончић, кроз који је провођена струја сувог и пречишћеног ваздуха и загревано постепено у парафинском купатилу. На температури топљења (165°) супстанца се разлаже; у струји ваздуха који је излазио из балончића констатован је CO_2. По завршетку декарбоксилације (када је престало издвајање мехурића) и по охлађењу у балончић је сипано 15 *ml* 36%-не хлороводоничне киселине и загревано 1 сат на воденом купатилу. Затим је неутралисано амонијаком и издвојени

Digitized by Google

метиланилин екстрахован етром. Водени раствор је испарен до сува на воденом купатилу, а остатак осушен у ексикатору и екстрахован сувим топлим ацетоном. Из ацетонског раствора је добијено 0,43 *g* супстанце. Безбојни кристали се топе на 232° а помешани са кристалима никотинске киселине не показују депресију тачке топљења.

10). *Декарбоксилација N,N-Дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбоксамида (XIV). N,N-Дифениламид никотинске киселине (XVIII).* Декарбоксилација је изведена као у огледу под 9), полазећи од 2 *g* супстанце. Издвајање CO_2 је запажено већ на 140°; загревано је међутим до температуре топљења (213°) и одржавано на тој температури све до престанка издвајања мехурића. Добијено је 1,6 *g* сировог продукта, који је растворен у алкохолу, раствор прокуван уз додатак коштаног угља и филтриран. У филтрат је додата иста запремина воде, и већи део алкохола испарен загревањем на воденом купатилу, при чему се издвојио бео талог, који је прекристалисан из веће количине воде. Танке безбојне правоугаоне плочице топе се на 150-151°, при чему сублимишу. За анализу сушено 3 сата на 100° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

25,44 *mg* супстанце дало је 73,26 *mg* CO_2 и 11,77 *mg* H_2O

27,88 *mg* супстанце дало је 2,53 *ml* N_2 (29°, 751 *mm Hg*)

$C_{18}H_{14}ON_2$ Израчунато *C:* 78,81%; *H:* 5,14%; *N:* 10,21%

Нађено *C:* 78,58%; *H:* 5,18%; *N:* 10,13%

11). *N,N-Дифениламид никотинске киселине (XVIII).* 1,5 *g* никотинске киселине загревано је са 10 *ml* $SOCl_2$ на воденом купатилу око 5 часова (7). По испаравању вишка тионилхлорида у вакууму на собној температури, додато је 60 *ml* сувог бензола и настала суспензија никотиноилхлорид-хлорхидрата сипана је у раствор од 2,1 *g* дифениламина у 50 *ml* бензола уз додатак од 3,8 *g* безводног спрашеног Na_2CO_3. Реакциона смеша је загревана 6 часова на воденом купатилу, а потом остављена да стоји још 12 часова на собној температури, при чему се издвојио талог, који је оцеђен и испран хладном водом. Прекристалисано из веће количине воде; добијено 0,4 *g* супстанце. Танке безбојне правоугаоне плочице топе се на 150-151° (субл.); помешане са кристалима јединења добијеним декарбоксилацијом јединења (XIV) (оглед 10) не показују депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 сата на 100° изнад P_2O_5 у вакууму водене пумпе.

21,73 *mg* супстанце дало је 1,94 *ml* N_2 (29°, 750 *mm Hg*)

$C_{18}H_{14}ON_2$ Израчунато: *N:* 10,21%; Нађено *N:* 9,95%.

За израду елементарних анализа дугујемо захвалност ing. Мирославу Пилетићу, асистенту Технолошког факултета.

Извод

Нађено је, да се при реакцији анхидрида хинолинске киселине са слабо базним, ароматичним аминима, прстен анхидрида отвара ближе азотовом атому пиридиновог језгра, тако да настају *N*-супституисане α-хинолинаминске киселине. Тако је са метиланилином добијен *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилид (XI) а са дифениламином *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамид (XIV), док је директним доказом конституције потврђен ранији закључак, да се са анилином добија 3-карбокси-2-пиридинкарбонанилид (II). Доказ конституције је извршен превођењем добијених *N*-супституисаних α-хинолинаминских киселина (II), (XI) и (XIV) у одговарајуће метилестре (IX), (XII) и (XV) и поређењем ових естара са естрима добијеним дејством анилина, метиланилина и дифениламина на хлорид

Digitized by Google

2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине (VII) односно хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VIII). При томе су добијена следећа једињења: 3-карбометокси-2-пиридинкарбонанилид (IX), 2-карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (X), *N*-метил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонанилид (XII), *N*-метил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонанилид (XIII), *N,N*-дифенил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонамид (XV) и *N,N*-дифенил-2-карбометокси-3-пиридинкарбонамид (XVI).

Даље је утврђено, да при загревању поменутих *N*-супституисаних α-хинолинаминских киселина изнад њихове тачке топљења, долази најпре до интрамолекулске ацидолизе, тако да ове прелазе у одговарајуће β-хинолинаминске киселине, које се затим декарбоксилују. Тако је из *N*-метил-3-карбокси-2-пиридинкарбонанилида (XI) хидролизом продукта декарбоксилације добијена никотинска киселина, док је декарбоксилацијом *N,N*-дифенил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (XIV) добијен *N,N*-дифениламид никотинске киселине (XVIII).

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 2 августа 1954.

SUMMARY

The Reaction of Qinolinic Anhydride with Amines. Part I. The Reaction with Aniline, Methylaniline and Diphenylamine. Intramolecular Acidolysis of *N*-substituted Quinolinamic Acids

by

Djordje M. Dimitrijević and Živorad D. Tadić

In order so determine the constitutions of compounds, obtained by the action of aniline, methylaniline and diphenylamine on the quinolinic anhydride there were synthesized, starting from aniline, methylaniline and diphenylamine respectively and bringing them into reaction with 2-carbomethoxy-3-pyridinecarbonyl chloride (VII) and 3-carbomethoxy-2-pyridinecarbonyl chloride (VIII) respectively, the following *N*-substituted quinolinamic acid methyl esters: 3-carbomethoxy-2-pyridinecarboxanilide (IX), m. 94°; 2-carbomethoxy-3-pyridinecarboxanilide (X), m. 159°; *N*-methyl-3-carbomethoxy-2-pyridinecarboxanilide (XII), m. 96°; *N*-methyl-2-carbomethoxy-3-pyridinecarboxanilide (XIII), m. 85-86°; *N,N*-diphenyl-3-carbomethoxy-2-pyridinecarboxamide (XV), m. 167-168°; and *N,N*-diphenyl-2-carbomethoxy-3-pyridinecarboxamide (XVI), m. 165°

Comparing these compounds with the corresponding *N*-substituted quinolinamic acid methyl esters obtained by the action of aniline, methylaniline and diphenylamine respectively

Digitized by Google

on the quinolinic anhydride and subsequent methylation with diazomethane, it was concluded:

1) that the quinanilic acid m. 137°, which was obtained by the action of aniline on the quinolinic anhydride, is the 3-carboxy-2-pyridinecarboxanilide (II), its methyl ester being identical with the compound (IX); by which our previous indirect conclusion about the structure of this compound (1) was confirmed;

2) that the compound $C_{14}H_{12}O_3N_2$, m. 165° (decomp.), which was obtained by the action of methylaniline on the quinolinic anhydride, is the *N*-methyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxanilide (XI), its methylester being identical with compound (XII);

3) that the compound $C_{19}H_{14}O_3N_2$, m. 212-213° (decomp.), which was obtained by the action of diphenylamine on the quinolinic anhydride, is the *N*,*N*-diphenyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxamide (XIV), its methyl ester being identical with compound (XVI).

In all these tree cases of reaction of the quinolinic anhydride with week amine bases such as the aromatic amines aniline and diphenylamine and the mixt amine with a predominantly aromatic character, methylaniline, the reaction takes place in such a way, that the anhydride ring opens nearer to the nitrogen atom of the pyridine nucleus, so that in all the tree cases the *N*-substituted quinolinamic acids with the amide group in the α-position were obtained.

It was further stated, that on heating *N*-methyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxanilide (XI) and *N*,*N*-diphenyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxamide (XIV) respectively above their melting points, a decarboxylation takes place, in which do not result, as might be expected, the corresponding *N*-substituted picolinic amides, which on hydrolysis should give picolinic acid itself, but by the hydrolysis of the decarboxylation product of *N*-methyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxanilide (XI) the nicotinic acid was obtained (equ. 2), and as a product of the decarboxylation of *N*,*N*-diphenyl-3-carboxy-2-pyridinecarboxamide (XIV) the *N*,*N*-diphenylnicotinic amide (XVIII) was isolated (equ. 3), analogous to the decarboxylation of the 3-carboxy-2-pyridinecarboxanilide (II), when the nicotinic anilide was obtained, which was reported in one of our previous papers (1).

The explanation for such unexpected decarboxylation results lies in a reversible intramolecular acidolysis of the mentioned *N*-substituted quinolinamic acids (equ. 4), which takes place at higher temperatures (above the corresponding melting points), in the course of which, owing to the decarboxylation of the carboxylic group in α-position occuring at lower temperatures than in the β-position, the equilibrium is shifted towards the right and leads to the formation of *N*-substituted nicotinic amides.

Faculty of Technology
Institute of Organic Chemistry
Beograd

Received August 2, 1954.

Digitized by Google

Литература

1) Ђ. *Димитријевић* и *Ж. Тадић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 84 (1954)
2) *A. Kirpal*, M. **20**, 766 (1899); M. **21**, 957 (1900); M. **27**, 363 (1906); M. **28**, 439 (1907)
3) *A. Philips*, A. **288**, 255 (1896)
4) *I. Biehringer* u. *W. Borsum*, Ber., **39**, 3348 (1906)
5) *S. Fallab* u. *H. Erlenmeyer*, Helv., **34**, 494 (1951)
6) *H. Meyer*, M. **22**, 580 (1901)
7) *F. Späth* u. *H. Spitzer*, Ber., **59**, 1477 (1926)

Digitized by Google

Digitized by Google

О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола I.

од

Слободана Д. Радосављевића и Милосава Д. Драгојевића

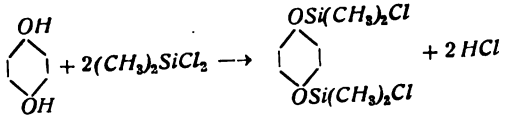
Овај рад приказује прве резултате испитивања предузетих са намером да се нађу селективни реагенси за поједине метилхлорсилане, који се иначе фракционом дестилацијом релативно тешко одвајају, а који данас имају изузетан значај као међупродукти при добијању разних материја познатих под заједничким именом „силикони". Као један од путева који треба да доведе овом циљу изабрали смо да пратимо реакције и издвајамо новонастале производе кондензације двовалентних фенола са алкилхалосиланама. Двовалентни феноли су изабрани из разлога што су ранији радови *Волнов*-а и *Долгов*-а (1), који су вршили кондензацију силицијумтетрахлорида са овим једињењима, указивали на могућност различитог реаговања појединих диоксибензола, будући да је растојање двеју хидроксилних група у орто положају 1,45 Å, у мета положају 2,80 Å и у пара положају 2,91 Å. У нама приступачној литератури нисмо наишли на покушаје кондензације алкил и арилхалосилана са вишевалентним фенолима.

Техника рада коју смо применили углавном је слична техници коју су применили поменути аутори, тј. у погодном растварачу раствори се извесна количина *двовалентног фенола* и дода одговарајућа количина метилхлорсилана. Уз повратни хладњак и потпуно искључење утицаја спољне влаге, врши се затим вишечасовно загревање на воденом купатилу. По завршеној реакцији, коју карактерише издвајање хлороводоничне киселине, прво се дестилацијом издвоји растварач, а затим се под смањеним притиском врши издвајање новонасталих производа.

Први покушаји са пирокатехином, резорцином и хидрохиноном показали су да овакав начин рада који су дали поменути аутори, за случај $SiCl_4$, не задовољава у потпуности у нашем случају, те само приступили даљој разради експерименталног поступка што ће бити приказано на другом месту.

Digitized by Google

Досадашњим радом са диметилдихлорсиланом успели смо да издвојимо и потпуно дефинишемо дисупституциони дериват хидрохинона, који је у односу на остале диоксибензоле, као што се могло и очекивати, испољио највећу реактивност. Према схеми:



настаје поменути дисупституциони дериват, који бисмо назвали 1,4 бис-(диметилхлорсилокси)бензол.

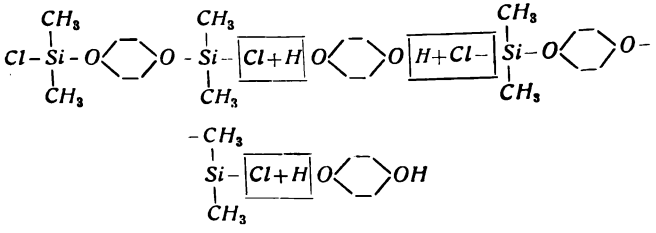
Ова материја је издвојена дестилацијом под притиском од 8 *mm Hg* и на температури од 134-135°. На собној температури лепо кристалише, непостојана је на влажном ваздуху и хидролизује уз издвајање хлороводоничне киселине. Паре ове материје, помешане у повољном односу са ваздухом, на довољно високој температури жестоко експлодирају. Пречишћена, ова супстанца се топи на 42-43°.

Елементарна хемиска анализа дала је следеће резултате:

	теориски израчунато	нађено
угљеник	40,68 %	40,49 %
водоник	5,42 %	5,23 %
хлор	24,02 %	23,80 %
силицијум	19,01 %	19,05 %
кисеоник	10,87 %	11,43 % (из разлике)

што јасно доказује исправност већ наведене формуле.

Међутим, приликом дестилације и издвајања овог једињења у балону остаје веома вискозна, смоласта материја настала, према нашој претпоставци, као плод даље кондензације новостворене материје са вишком непрореагованог хидрохинона:

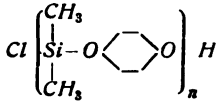


на повишеној температури, уз уочљиво издвајање хлороводоничне киселине. Дужим загревањем ствара се сунђераста крта маса, која на влажном ваздуху подлеже хидролизи. Анализа ове смоласте материје на хлор и силицијум дала је следеће податке:

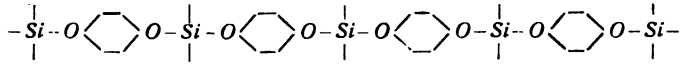
Digitized by Google

хлор 2,22% силицијум 16,27%

Међутим, полимер овога типа:



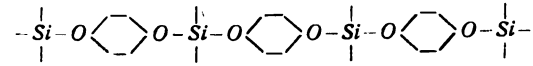
са осам силицијумових атома теориски даје 2,60% хлора и 16,44% силицијума, што би значило да добивени поликондензат садржи око осам структурних јединица. Да се заиста добија полимер овога типа потврђено је и кондензацијом чистог новонаграђеног једињења (1,4 бис-(диметилхлорсилокси)бензол) са хидрохиноном у еквимолекулском односу, што нас је коначно уверило да смо већ постојећим низовима: силоксанском, силметиленском, силфениленском и силазанском (2) додали овим нашим радом и низ типа:



који досада није био познат и који бисмо могли да назовемо силоксифениленски низ.

Извод

На основу рада *Волнов*-а и *Долгов*-а (1) који износе резултате успешне кондензације силицијумтетрахлорида са двовалентним фенолима, покушали смо да извршимо аналогне кондензације са метилхлорсиланима. Као што се могло и очекивати, највећу реактивност је испољио хидрохинон, при чему је могао да буде издвојен и дефинисан дисупституциони дериват (1,4-бис-(диметилхлорсилокси)бензол). Интересантна је међутим чињеница да се под одређеним условима врши даља кондензација хидрохинона и 1,4-бис(диметилхлорсилокси) бензола, при чему настаје ланац следећег типа



који досада није био познат и који бисмс могли да назовемо силоксифениленски низ.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 1 септембра 1954

Digitized by Google

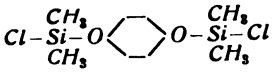
SUMMARY

The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes I.

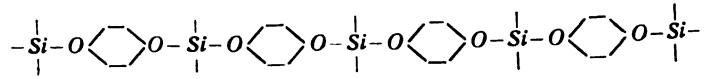
by

Slobodan D. Radosavljević and Milosav D. Dragojević

Volnov and Dolgov (1) have described their succesful attempts to condense $SiCl_4$ with dihydroxybenzenes. The autors of present paper attempted to perform similar condensation using methylchlorosilanes. The greatest reactivity, as was expected, was shown by hydroquinon, and it was possible to separate and to identify disustituted derivative



(1,4-bis-(dimethylchlorosiloxy)benzene). It was very interesting to observe that under certain conditions condensation of hydroquinon and 1,4-bis-(dimethylchlorosiloxy)benzene was continued and the resulting chain had the following form:



So far as we know, this chain has not been described previously and we might call it „siloxyphenilen" chain.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received September 1, 1954

Литература

1) *Ю. Волъков, Б. Долгов*, Ж. общ. хим. X, 550 (1940)
2) *E. Rochow*, „Chemistry of the Silicones", New York 1951 p. 61—75

Digitized by Google

Квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина

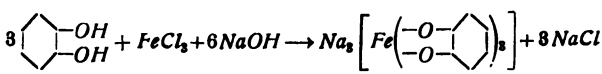
од

Слободана Д. Радосављевића, Михаила С. Јаћовића
и Милосава Д. Драгојевића

У вези започетих радова на испитивању кондензација метилхлорсилана са двовалентним фенолима, било је потребно да се у низу нових једињења одређује садржај пирокатехиновог остатка. Како ова једињења подлежу хидролизи у смислу издвајања слободног пирокатехина, проблем се свео на његово одређивање. Као што је познато (1), уобичајено одређивање моно- и поливалентних фенола бромовањем не може се применити код пирокатехина, јер напоредо са бромовањем бензоловог језгра тече и делимична оксидација хидроксилних група до хинона. Одређивање пирокатехина таложењем и мерењем у облику оловопирокатехина није могло да се примени, јер је раствор после хидролизе увек садржавао, поред пирокатехина, и силаноле (уља или смоле) који са солима олова реагују дајући нерастворна једињења (1).

Испитујући квалитативно могућност хидролизе поменутих једињења служили смо се реакцијом на пирокатехин са воденим раствором ферихлорида (3). У неутралним растворима даје ферихлорид са пирокатехином једињење зелене боје које у слабо алкалној средини прелази у црвено обојену комплексну со $Na_3[Fe(C_6H_4O_2)_3]$ (*Weinland*). Ово нас је навело да покушамо да ову бојену реакцију употребимо за квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина.

Као што показује једначина хемизма ове бојене реакције:



потребно је раствору пирокатехина додати ферихлорид и натријумхидроксид да би се добила карактеристична боја. При томе је потребан вишак натријумхидроксида, који реагује са евентуалним вишком ферихлорида и таложи ферихидроксид тако да обојење које потиче од ферихлорида не би утицало на боју раствора пирокатехиновог комплекса. Даље, како у

Digitized by Google

алкалном раствору пирокатехин на ваздуху подлеже оксидацији до хинона, то је потребно присуство неког редукционог средства да би сав пирокатехин остао непромењен и прешао у комплекс. На основу ових запажања током више покушаја разрадили смо следећи поступак.

Припремање стандардног раствора. Са тачношћу од 0,00005 *g* одмери се око 100 *mg* ресублимисаног пирокатехина, раствори се у води и раствору се дода 5 *g* кристалног натријумсулфита, 10 *ml* 2% раствора ферихлорида и 20 *ml* 2% раствора натријумхидроксида. Раствор се греје око 15 минута на 80 – 90°, а затим цеди од сталоженог ферихидроксида (ако се ради на хладно остаје ферихидроксид делом у колоидном облику у раствору, те тиме утиче на мерење интензитета боје пирокатехиновог комплекса). Филтрат се хвата у месколбен од 250 *ml* и допуни до црте дестилованом водом. Овај основни раствор разблажује се тако, да се добију раствори чији се садржај пирокатехина креће од 5 до 40 *mg/l*.

Припремање раствора непознатог узорка. Као што је речено, раствор треба да садржи слободан пирокатехин, зато се код производа кондензације пирокатехина са метилхлорсиланима врши претходно хидролиза, па се онда поступа тачно као и при прављењу стандардног раствора. Ако је потребно извршити претходну хидролизу, узорку се дода 5 *g* натријумсулфита, 10 *ml* 2% раствора ферихлорида и 20 *ml* 2% раствора натријумхидроксида, па се све ово загрева до кључања уз повратни хладњак, око пола часа, а онда цеди и поступа као код стандарда.

Поређење непознатог и стандардног раствора. Употреба визуелног колориметра није у потпуности оправдана, јер се раствори ове комплексне соли не покоравају потпуно *Lambert-Ber*-овом закону. Због тога је потребно употребити фотоелектрични колориметар. Помоћу стандардних раствора разних концентрација начини се дијаграм зависности концентрација-екстинкација. Тако онда може да се на основу мерења екстинкције непознатог раствора одреди његова концентрација. Са дијаграма концентрација-екстинкција види се да су најосетљивија мерења са плавозеленим или зеленим филтром.

Израчунавање. Ако је *A (mg)* тежина узорка непознате материје, *B (ml)* мililитара који су узети од 250 *ml* основног раствора да би се разблажили до 250 *ml*, *C (mg/l)* концентрација тог разблаженог раствора одређена према измереној екстинкцији на основу дијаграма концентрација-екстинкција, онда је количина пирокатехина у узорку:

$$\frac{C \cdot 250 \cdot 250}{1000 \cdot B} (mg)$$

а садржај пирокатехиновог остатка:

$$\frac{C \cdot 250 \cdot 250 \cdot 108 \cdot 100}{1000 \cdot B \cdot 110 \cdot A} = \frac{C \cdot 6140}{B \cdot A} \quad (\%\, C_6H_4O_2)$$

Digitized by Google

Примери: 1) Узето је 178,0 *mg* једињења $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$. Од 250 *ml* основног раствора начињена су три разблажена раствора узимајући 4, 10 и 17 *ml*. Према измереним екстинкцијама добивене су са дијаграма концентрација-екстинкција концентрације тих раствора као: 7,5, 18,7 и 32,8 *mg/l*. Са овим вредностима су проценти пирокатехиновог остатка: 64,6%, 64,6% и 66,5%. Израчунато за једињење $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$ јесте 65,1% $C_6H_4O_2$.

2) Узето је 95,2 *mg* једињења $(CH_3)_2SiOC_6H_4OSi(CH_3)_2$. Од основног раствора узето је 5, 10 и 15 *ml*. Нађене концентрације ових разблажених раствора су: 3,2, 6,5 и 10,2 *mg/l*. Одавде су проценти пирокатехиновог остатка: 41,3%, 41,9% и 43,9%. Израчунато за једињење

$(CH_3)_2SiOC_6H_4OSi(CH_3)_2$ је 42,5% $C_6H_4O_2$.

3) Узето је 85,5 *mg* једињења $C_6H_4O_2Si(CH_3)OC_6H_4OSi(CH_3)O_2C_6H_4$. За разблаживање је узето 5, 10 и 15 *ml* основног раствора. Добивене вредности за концентрације су: 5,3, 10,7 и 16,2 *mg/l*. Проценти пирокатехиновог остатка израчунати на основу ових одређивања износе: 76,1%, 76,6 и 77,6%. Вредност израчуната за једињење

$C_6H_4O_2Si(CH_3)OC_6H_4OSi(CH_3)O_2C_6H_4$ је 79,1% $C_6H_4O_2$.

Извод

Дата је једноставна метода за квантитативно колориметриско одређивање пирокатехина на основу бојене реакције са ферихлоридом у алкалном воденом раствору.

Показано је како овај поступак може да се примени за одређивање пирокатехиновог остатка у једињењима која су производи кондензације метилхлорсилана са пирокатехином.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 1 септембра 1954

SUMMARY

Quantitative Colorimetric Determination of Pyrocatechol

by

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović
and Milosav D. Dragojević

A simple procedure is described for the quantitative colorimetric determination of pyrocatechol, using pyrocatechol-ferric chloride colour reaction in an alkaline water solution.

It is further shown that this procedure may be applied for the determination of pyrocatechol in condensations products with methylchlorosilanes.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received Septembar 1, 1954

Литература

1) *I. M. Kolthoff*, Die Massenanalyse, Berlin, 1931, S. 515
2) *H. Post*, Organic Silicon Compounds, New York, 1949, p. 64
3) *P. Karrer*, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig, 1941, S. 451

Digitized by Google

Digitized by Google

Одређивање сулфидног антимона поред оксидног*)

(претходно саопштење)

од

Властимира Ивковића

Хидрометалуршки начин добијања антимона на чијем се остварењу у индустрији код нас сада ради, а који се састоји у лужењу антимонових руда раствором натријумсулфида и таложењу антимона из овог раствора натријумамалгамом, отворио је низ проблема међу којима се појавио и аналитички проблем одређивања сулфидног антимона поред оксидног.

Наши рудни терени из околине Зајаче дају поред чисто сулфидних руда још и руде у којима се поред сулфида јављају и оксиди антимона.

Одређивање сулфидног антимона поред оксидног потребно је вршити ради изналажења оптималних услова лужења антимонових руда, јер смо установили да се сулфид антимона, нарочито у свеже самлевеним нефлотираним рудама несразмерно брже раствара у натријумсулфиду него оксид, разуме се уз иначе исте услове, јер на брзину лужења има утицаја углавном концентрација натријумсулфида, а у мањој мери и присуство натријумсулфида у количинама већим него што је теориски потребно. На брзину лужења утичу даље температура, гранулација и природа руде. Тако се руде из Подриња (Зајача и околина и Бујановац) понашају међу собом врло слично, док се то не би могло рећи за лојанску руду.

Ручно одабрана, свеже самлевена руда из Доброг Потока (околина Зајаче) просејана кроз сито од 170 меша, лужена раствором натријумсулфида који садржи 155 *g/lit*, при чему узета количина раствора садржи 10% више натријумсулфида но што захтева теорија, у пробама од по 5 *g* за 3 минута на собној температури излужује се више од 98%, док оксидна руда из Зајаче са 9,86% антимона лужена раствором натријумсулфида од 148,4 *g/lit* и вишком од 50% преко теориски потребне количине, показује после 7 часова лужења уз стално мешање такође на собној температури само 23,13% излуженог антимона. Већи проценат излужења

*) Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

код оксидних руда постиже се тек на повишеној температури у времену од неколико часова*.

Одређивање сулфидног антимона преко сумпора није поуздано, јер се у оксидним рудама јавља већа или мања количина елементарног сумпора. При лужењу руде елементарни се сумпор раствара у натријумсулфиду дајући натријумполисулфид, што претставља један састојак више у иначе сложеној мешавини разних састојака који се налазе у лугу.

Ток хемизма при лужењу у полисулфиду је нешто другојачији; стварају се сулфоједињења петовалентног антимона, за чију је редукцију до елементарног стања потребна већа количина натријумамалгама, него за редукцију тровалентних антимонових сулфоједињења.

С обзиром на значај елементарног сумпора у оксидним рудама било је потребно наћи методу за одређивање сулфидног антимона поред оксидног, којој елементарни сумпор неће сметати. Сулфидни сумпор других мегала, уколико се ови не налазе једновремено и друкчије везани, може се срачунати из одређених количина тих метала, тако да се онда после одређивања сулфидног и оксидног антимона и укупног сумпора може срачунати количина елементарног сумпора као разлика из укупне количине сумпора и сумпора везаног за друге метале.

За одређивање сулфидног антимона поред оксидног искоришћена је особина антимонтрисулфида (минерала антимонита) да се веома лако раствара у натријумсулфиду и особина антимонових оксида да се веома тешко растварају у натријумсулфиду. Кад се узме у обзир и температура која при растварању сулфида нема скоро никаквог значаја, али игра велику улогу при растварању оксида, онда је могуће извести квантитативно одвајање сулфида од антимонових оксида растварањем веома фино самлевене руде на некој одређеној температури.

У том циљу смо из крупних комада оксидних руда ручним пребирањем уз помоћ лупе издвојили ситне комадиће чистих оксида и то две врсте које су се на око јасно разликовале. Један је оксид био жуте боје, а други беле. Из сулфидних руда издвојили смо потпуно чист сулфид у виду лепих кристала (антимонит). Овако издвојени узорци фино су самлевени и за сваки оглед мерено је око 0,2 *g* узорка.

Измерени узорци стављани су у мале пехаре ови стављани у лед, а истовремено је у леду хлађен и 10%-ни раствор натријумсулфида. На 0° расхлађеним раствором преливани су узорци и мешано је за време од 5 минута, па онда вршено цеђење кроз филтархартију; остатак је испиран више пута расхлађеним и разблаженим раствором натријумсулфида. У остатку је одређиван антимон по методи *Győry*-а

* Из необјављених резултата (Ивковић и Башић)

Digitized by Google

и *Niessensen*-а (Technical methods of ore analyses, *A. H. Low*, New York 1939). Из разлике између количине антимона, у нелуженом узорку и оне у остатку после лужења налажена је количина излуженог антимона, тј. сулфидног антимона пошто се под овим условима само он раствара у натријум-сулфиду.

У остатку после лужења чистог антимонсулфида није практично нађено неизлуженог антимона, док је у остатку после лужења како белог тако и жутог оксида нађена практично целокупна количина антимона.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 10 јула 1954

SUMMARY

A New Method for the Determination of Antimony Oxide in Presence of Antimony Sulphide in Antimony Ores

(Preliminary Report)

by

Vlastimir Ivković

Antimony ores of Zajača (Yugoslavia) contain beside crystals of antimony sulphide yellow and white particles of antimony oxydes which are not soluble in Na_2S solutions at $0^\circ C$. This difference in behaviour enabled a quantitative determination of natural oxide in presence of natural sulphide.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received July 10, 1954

Digitized by Google

Digitized by Google

Лужење антимонових сулфидних руда и њихових концентрата растворима натријумсулфида

од

Властимира Ивковића

Слично хидрометалургији живе (1, 2) лужење антимонових руда и концентрата растворима натријумсулфида претставља прву фазу хидрометалуршког процеса добијања антимона, на чијем остварењу данас ради рудник и топионица Зајача, која ове опите изводи у Каштел Сућурцу на полуиндустриском постројењу, користећи патент фирме *Ruthner* из Беча (3).

Ова се метода састоји у лужењу руда или концентрата на топло или на собној температури раствором натријумсулфида, при чему се растварају антимонови минерали. Антимон прелази тада у раствор у облику алкалних сулфосоли. Процеђени и бистри лугови излажу се дејству натријумамалгама при чему се из раствора антимон таложи у елементарном стању у виду ситних, црних пахуљица. Овако таложени антимон цеди се, испира и стапа ради добијања регулуса или се прах преводи у разна једињења.

Ми смо наше огледе изводили са рудама и концентратима из околине Зајаче, Бујановца и Лојана.

При лужењу антимонових руда натријумсулфидом растварање се врши по следећим схемама:

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$$

$$Sb_2O_3 + 6Na_2S + 3H_2O = 2Na_3SbS_3 + 6NaOH$$

$$Sb_2O_4 + 7Na_2S + 4H_2O = Na_3SbS_3 + Na_3SbS_4 + 8NaOH$$

$$Sb_2O_5 + 8Na_2S + 5H_2O = 2Na_3SbS_4 + 10NaOH$$

Наши резултати добијени лужењем сулфидних руда антимона на собној температури показују да се најбрже луже свеже самлевене руде (табл. 1), а флотациони концентрати нешто спорије (табл. 2), да се крупније самлевена руда нешто спорије лужи (табл. 3), да је лужење брже са концентрованијим раствором сулфида (табл. 4), најзад да се и са разблаженим раствором може постићи практично потпуно излужење (табл. 5) само је време трајања лужења знатно дуже. За лужење је

Digitized by Google

Таблица 1[4]) — *Table* 1[4])

Руда из Доброг Потока са 55,41% *Sb*. Просејано кроз сито од 170 меша. Лужено на обичној температури раствором натријумсулфида који садржи 155 *г/лит*. Узето раствора 10% више него што је теориски потребно.

Dobri Potok ore with 55.41 per cent of *Sb*. Granulation: 170 mesh. Na_2S solution 155 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution that theoretically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	3	10	20	30	40
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	98.20	98.77	99.45	99.91	99.96

Примедба. Ово су најбољи резултати које смо постигли. Боја раствора је била мрко жута.

Таблица 2[4]) — *Table* 2[4])

Флотациони концентрат из Бујановца са 64 5% *Sb*. Просејано кроз сито од 200 меша. Лужено на обичној температури раствором натријумсулфида који садржи 154 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Flotation concentrate from Bujanovac with 64.5 per cent of *Sb*. Granulation 200 mesh. Na_2S solution 154 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution that theoretically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	3	10	20	30	40	50	60	120
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	96.62	98.51	98.67	98.85	99.11	99.47	99.56	99.53

Таблица 3[4]) — *Table* 3[4])

Нефлотирана руда из Доброг Потока са 66% *Sb*. Просејано кроз сито од 10 меша. Лужено на обичној температури раствора натријумсулфида који садржи 155 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Ore from Dobri Potok with 66 per cent *Sb*. Granulation: 10 mesh. Na_2S solution 155 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution, that theoretically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	3	10	20	30	40	50	60	120
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	30.38	66.43	76.02	89.45	97.75	99.09	99.60	99.41

Примедба: Руда која је узета за лужење била је крупна као пшеница. После лужења од 3, 10 и 20 минута могли смо у бочици у којој смо вршили лужење да приметимо како се кристали антимонита смањују. После лужења од 30 минута једва смо могли да уочимо ситне светлуцаве кристалиће антимонсулфида.

Digitized by Google

довољан вишак од 10% натријумсулфида преко теориски потребне количине; практично потпуно излужење постиже се за 20 минута (99,45%, табл. 1) (4).

Таблица 4[4]) — *Table* 4[4])

Флотациони концентрат Бујановац са 67,2% *Sb*. Просејано кроз сито од 325 меша. Лужено на обичној температури раствором Na_2S који садржи 101,6 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Flotation concentrate from Bujanovac with 67.2 per cent of *Sb*. Granulation 325 mesh. Na_2S solution 101.6 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution that theoritically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	10	20	30	40	50	60
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	95.98	96.50	97.27	97.71	98.85	99.06
Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	120	180		240		
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb* per cent	99.16	99.42		99.59		

Таблица 5[4]) — *Table* 5[4])

Флотациони концентрат из Бујановца са 67,2% *Sb*. Просејано кроз сито од 325 меша. Лужено на обичној температури раствором натријумсулфида који садржи 25 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Flotation concentrate from Bujanovac with 67.2 per cent of *Sb*. Granulation: 325 mesh. Na_2S solution 25 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution than theoretically required.

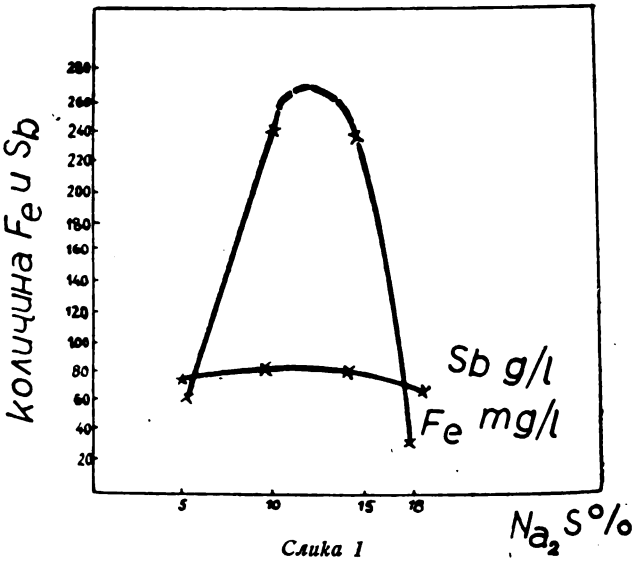
Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	10	20	30	40	50	60
Излужено *Sb*, у % Dissolved *Sb*, per cent	39.57	50.51	62.21	76.35	84.57	90.49
Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	120	180		240		
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	96.53	98.02		99.51		

Примедба: У овом огледу одређивали смо брзину лужења са слабијим концентрацијама натријумсулфида. Лужење се одвија знатно спорије. Примећено је да после вишечасовног стајања долази до издвајања црвеног талога (Sb_2S_3). Исто је примећено и приликом прања судова. Млаз воде издваја из раствора Sb_2S_3 као фини наранџаст талог.

При лужењу на температури кључања раствора показало се да проценат излужења антимона није сразмеран концентрацији натријумсулфида и времену лужења, већ да иде преко извесног максимума (табл. 8 и слика 1). То исто бива и

Digitized by Google

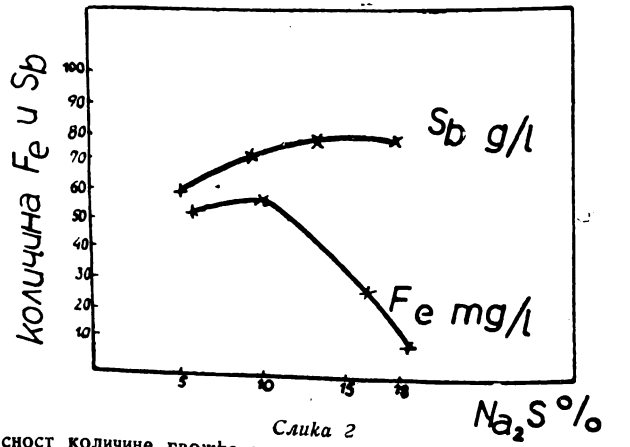
са оном количином гвожђа која се у виду колоидног сулфида такође излужује натријумсулфидом (табл. 8 сл. 1) (6).



Слика 1

Зависност количине гвожђа и антимона у лугу од концентрације раствора натријумсулфида када је лужено на температури кључања. Подаци за дијаграм узети су из таблице бр. 8.

Dependence of iron and antimony content of solution from the Na_2S concentration when the leaching is carried out at boiling temperature.



Слика 2

Зависност количине гвожђа и антимона у лугу од концентрације раствора натријумсулфида када је лужено на собној температури. Подаци за дијаграм узети су из таблице бр. 9

Dependence of iron and antimony content of solution from the Na_2S concentration when the leaching is carried out at room temperature.

Digitized by Google

Овај феномен нисмо очекивали и у почетку нисмо могли да га објаснимо, нити смо могли да га нађемо описаног у литератури. Лугови су цеђени топли. Посматрајући лугове при хлађењу приметили смо после првог цеђења издвајање белог воluminозног талога који је бивао утолико већи, уколико је концентрација натријумсулфида била већа и лужење трајало дуже. Поновним цеђењем кроз нови филтар одвајали смо овај талог, испирали га и одређивали силицијумдиоксид и антимон. Тако смо могли утврдити да се сразмерно концентрацији натријумсулфида и времену лужења на температури кључања услед алкалног дејства натријумсулфида издваја извесна количина силицијумове киселине која атсорбује антимон.

Супротно лужењу на температури кључања раствора, при лужењу на собној температури не постоји максимум и код сулфидних руда могуће је постићи потпуно излужење за кратко време што се види из напред наведених резултата (табл. 1).

Таблица 6[4]) — *Table* 6[4])

Флотациони концентрат из Бујановца са 67,2% *Sb*. Просејано кроз сито од 325 меша. Лужено на обичној температури раствором натријумсулфида који садржи 158 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Flotation concentrate from Bujanovac with 67.2 per cent of *Sb*. Granulation 325 mesh. Na_2S solution 158 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution that theoretically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	3	6	10	20	30
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	96.39	97.73	98.87	98.86	98.90
Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	40	50	60	120	
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	98.98	99.25	99.41	99.42	

Примедба. Боја раствора сулфоантимонита била је светло жута. То се односи на пробе које су лужене 3 и 6 минута. Код осталих, боја је бивала све тамнија уколико је лужење дуже трајало. Проба која је лужена два часа имала је тамно мрку боју. Цеђење је ишло лако.

На сличан начин објашњава се и смањивање гвожђа у луговима добивеним дужим лужењем натријумсулфидом веће концентрације чак и на обичној температури (табл. 9), јер се и тада при дужем лужењу са концентрованијим растворима натријумсулфида издваја, додуше, врло мало силицијумове киселине, али довољно да атсорбује већи део иначе врло малих количина гвожђа, које се као позитивније првенствено атсорбује (табл. 9); стога су и лугови добивени лужењем натријумсулфидом веће концентрације бистрији, јер у њима

Digitized by Google

има мање гвожђа услед атсорпционог дејства силицијумове киселине.

Таблица 7[4]) — *Table* 7[4])

Флотациони концентрат из Бујановца са 67% *Sb*. Просејано кроз сито од 325 меша. Лужено на собној температури раствором натријумсулфида који садржи 158 *г/лит*. Узето 10% више раствора но што је теориски потребно.

Flotation concentrate from Bujanovac with 67 per cent of *Sb*. Granulation 325 mesh. Na_2S solution 158 *g/l*. The leaching was carried out at room temperature with a 10 per cent excess volume of Na_2S solution that theoretically required.

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	3	6	10	20	30
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	95.76	97.04	97.82	98.49	98.89
Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	40	50	60	120	180
Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb*, per cent	98.94	99.09	99.33	99.47	99.84

Примедба. Овим огледом желели смо да утврдимо да ли је довољан вишак раствора у износу од 10%. Као што се из таблице види у току лужења нема никаквих промена. Могуће је, дакле, лужење с оволиким вишком раствора.

Таблица 8[6]) — *Table* 8[6])

Лужено на температури кључања

Na_2S (%)	5	10	15	18
Sb (*g/lit*)	77	84,5	80,7	73,5
Fe (*mgr/lit*)	59	245	240	30

Код свих наведених проба, како код оних из околине Зајаче, тако и код бујановачких угледа количина арсена није посебно одређивана зато што га је било врло мало у односу на антимон, већ је арсен одређиван заједно с антимоном волуметриски помоћу бромата. Арсенови минерали луже се такође натријумсулфидом, а према добијеним резултатима лужења лојанске руде у којој арсена има више него антимона степен излужења арсена је већи.

Узорак лојанске руде с којом смо радили садржавао је 11,9% *As* и 8,9% *Sb*. Руда је претходно просејана кроз сито од 150 меша. Лужење је вршено са 50 *g* руде. Ову смо руду лужили да би видели како се луже антимонове и арсенове руде када се ова два елемента налазе у приближно истим односима (5).

Digitized by Google

При лужењу на хладно показало се да је лужење разблаженим раствором натријумсулфида спорије, али да се постиже веће излужење него са концентрованијим раствором и да се излужује већи проценат арсена него антимона (табл. 10). При лужењу исте руде на температури кључања раствора и исте гранулације показало се да са порастом концентрације

Таблица 9[6]) — Table 9[6])

Лужено на собној температури

Na_2S (%)	5	10	15	18
Sb (*g/lit*)	59	74	76	79
Fe (*mgr/lit*)	50	60	32	12

Таблица 10 — Table 10

Сировина: лојанска руда
Лужење на обичној температури
Sample: ore from Lojane
The leaching was carried out at room temperature

Трајање лужења у мин. Leaching duration, min.	Концентрација раствора Na_2S у % Concentration of Na_2S solution, per cent	Вишак раствора Na_2S у % per cent excess volume of Na_2S solution	Излужено *As* у % Dissolved *As*, per cent	Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb* per cent
10	5	30	29.0	22.4
30	5	30	30.1	25 8
90	5	30	78.9	66.3
120	5	30	83.7	66 3
150	5	30	85.7	70.0
180	5	30	85.7	70.3
240	5	30	85.7	70.3
10	12	80	70.4	66.9
60	12	80	75.3	66.9
120	12	80	76.5	66.9
10	18	80	76 1	68.1
30	18	80	76 1	68.1

раствора натријумсулфида и времена лужења расте проценат излужења арсена, а опада проценат излужења антимона (табл. 11). Ово се објашњава атсорпцијом антимона на силицијумовој киселини која се издваја у већој количини уколико је лужење дуже и концентрација сулфида већа; антимон се као позитивнији првенствено атсорбује.

Изгледа да се у овој руди арсен појављује у два облика од којих се један лужи тек на температури кључања раствора. Такође нам се чини да је облик силицијумдиоксида у

Digitized by Google

овој руди различит од оног у руди из околине Зајаче и Бујановца, тј. лакше се раствара у натријумсулфиду. Према томе проценат и облик силицијумдиоксида у руди игра велику улогу при лужењу антимонових руда натријумсулфидом

Таблица 11[5]) — *Table 11*[5])

Сировина: лојанска руда
Лужење на температури кључања са 100% вишком раствора Na_2S него што је теориски потребно.

Sample: ore from Lojane
The leaching was carried out at boiling temperature with a 100 per cent volume excess of Na_2S solution that theoretically required.

Трајање лужења у мин Leaching duration min.	Концентрација раствора Na_2S у % Concentration of Na_2S solution per cent	Излужено *As* у % Dissolved *As* per cent	Излужено *Sb* у % Dissolved *Sb* per cent
20	6	81.1	60.0
60	6	91.2	56.0
20	12	82.1	58.9
60	12	9[illegible].5	47.8
20	18	73.1	62.9
60	18	92.7	46.1

Ивод

Лужењем сулфидних антимонових руда раствором натријумсулфида, под условима наведених огледа, могуће је на хладно постићи за кратко време практично потпуно излужење антимона ако концентрација натријумсулфида није велика. Услед издвајања силицијумове киселине није могуће постићи потпуно излужење са већим концентрацијама натријумсулфида, нарочито не на температури кључања раствора, јер се онда издваја већа количина силицијумове киселине, која атсорбује антимон. Ово нарочито важи за руде или концентрате када се поред антимона налази доста арсена. Примећено је да се свеже самлевене руде брже луже од флотационих концентрата.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 10 јула 1954

SUMMARY

Leaching of Antimony Sulphide Ores and their Concentrates by Sodium Sulphide

by

Vlastimir Ivković

With low concentrations of sodium sulphide solutions practically all the antimony can be extracted at room temperature. In stronger solutions silicic acid is being dissolved which, absorbs antimony salts by hydrolysis, so that smaller yields are obtained. This is especially the case when arsenic is present in larger quantities.

Freshly ground ores are extracted faster than concentrates.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received July 10, 1954

Литература

1) *В. Ивковић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **9**, 51 (1938)
2) *В. Ивковић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **10**, 197 (1939)
3) Аустриски патентни спис бр. 176370 (10 - - 1953)
4) *В. Ивковић* и *Башић*, необјављен рад
5) *В. Ивковић* и *Попов*, необјављен рад
6) *В. Ивковић* и *Петроњић*, у штампи.

Digitized by Google

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić und *Paula Putanov:* Potentiometrische Untersuchung flüssiger nichtwässriger Systeme Potentiale der Wasserstoff- und Glaselektrode im flüssigen System Essigsäure-Pyridin 176

Eksakustodian N. Dobrocvetov: The Relation Between the Number of Particles in the Specific Volume, the Coefficient of Linear Expansion and the Heat of Fusion of Metals 185

Djordje M. Dimitrijević and *Živorad D. Tadić:* The Reaction of Quinolinic Anhydride with Amines. Part I. The Reaction with Aniline, Methilaniline and Diphenilamine. Intramolecular Acidolysis of *N*-substituted Quinolinamic Acids 195

Slobodan D. Radosavljević and *Milosav D. Dragojević:* The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes I 202

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jačović and *Milosav D. Dragojević:* Quantitative Colorimetric Determination of Pyrocatechol 205

Vlastimir Ivković: A New Method for the Determination of Antimony Oxide in Presence of Antimony Sulphide in Antimony Ores (Preliminary Report) 209

Vlastimir Ivković: Leaching of Antimony Sulphide Ores and their Concentrates by Sodium Sulphide 219

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Google

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

ПАЖЊА АУТОРИМА

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

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Сваки чланак мора имати на крају: 1) *извод* на нашем језику и 2) *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Цртежи морају бити пажљиво израђени на белој или милиметарској хартији и то око 2 пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба писати само оловком нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

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

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 4

THE JOHN CREBAR LIBRARY
NOV -4 1955

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Норман Шепард: Изучавање молекулске структуре помоћу инфрацрвене и Raman-ове спектроскопије 221

Панта С. Тутунџић и *Душан Ђорђевић:* Потенцијали радних електрода и напони разлагања у течним неводеним системима. Системи сумпорне киселине и нижих масних киселина и сумпорне киселине и воде 231

Бранимир Т. Милићевић: Моћ лебдења суспензија 251

Слободан Кончар-Ђурђевић и *Радивоје В. Планојевић:* Зависност интензитета обојења од атсорбоване количине обојене материје 257

Јелена Бојановић, Вера Ванђел, Михаило Љ. Михаиловић и *Ђорђе Стефановић:* Добивање симетричних бисамида који садрже у амидном остатку алицикличне, кондензоване или хетероцикличне прстенове 267

Слободан Д. Радосављевић, Михаило С. Јаковић и *Милосав Д. Драгојевић:* О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола II 278

Библиографија 279

Из Српског хемиског друштва 283

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Тршинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
Књига 20 Volume 1955 Свеска 4 No.

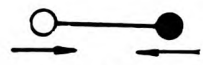
Изучавање молекулске структуре помоћу инфрацрвене и Raman-ове спектроскопије*

од

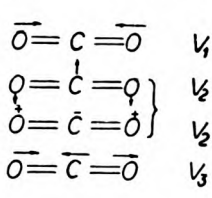
Нормана Шепарда

Инфрацрвена и *Raman*-ова спектроскопија јесу две алтернативне експерименталне методе за проучавање осцилаторних и ротационих спектара молекула, а обавештења, која нам дају ове две методе, допуњују се у знатној мери. У пракси се много чешће проучавају осцилаторни спектри, те ће у овом чланку бити само они расматрани.

Теориска расматрања и спектри малих молекула. — Двоатомски молекул има само један осцилаторни степен слободе, као што показује сл. 1 и даје само једну фреквенцу у осцилаторном спектру. Следећи најпростији тип молекула — линеарни, симетрични троатомски молекул, као што је напр. CO_2 – има по правилу четири начина осцилације (сл. 2) али су два од њих (ν_2 и ν_2') идентични и по типу и по фреквенци. Према томе само се три одвојене фреквенце јављају у спектрима. Осцилације ν_1 и ν_3 су оног типа где се везе истежу, а ν_2 и ν_2' су проузроковане скретањем угла (деформациони тип). У пракси су силе које проузрокују затезање везе знатно веће од оних које мењају угао, тако да су осцилације при којима се везе затежу обично знатно виших фреквенца него осцилације које деформишу угао, чак и код сложенијих молекула.



Слика 1



Слика 2

Полиатомни молекули са n атома имају у свему 3 n динамична степена слободе укључујући и кретање атома. Три од степена слободе односе се на транслатационо кретање молекула као целине у међусобно перпендикуларним правцима, а за нелинеарни молекул три се

*) Предавање одржано у Српском хемиском друштву, јуна 1953

Digitized by Google

односе на ротациона кретања, тако да остају још $(3n-6)$ степена слободе за осцилацију. За специјалан случај линеарног молекула постоје само 2 ротациона кретања око осовина перпендикуларних на међунуклеарне осовине (обртање око саме молекулске осе нема значаја за модел конструисан од масених тачака) и отуда остају $(3n-5)$ осцилација. Нециклични молекул са n атома има $(n-1)$ валентних веза и толико виших фреквенца осцилације услед затезања везе. Остале осцилације односе се у главном на осцилације нижих фреквенца услед угаоних деформација. Али у молекулским осцилацијама настаје преплитање и међусобно деловање на кретање при којима се мења угао и оних при којима се везе затежу, тако да горње правило служи само као грубо, оријентаційоно правило.

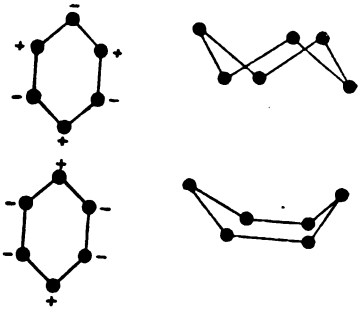
Мада несиметричан молекул у принципу даје све своје осцилаторне фреквенце како у инфрацрвеном, тако и у *Raman*-овом спектру, неке од ових могу бити јасне у једном типу спектра, а слабе у другом. Разлог овоме је што интензитет апсорпционе траке у инфрацрвеном зависи од квадрата промене *диполног момента*, која се дешава као резултат одговарајуће молекулске осцилације, док интензитет *Raman*-ових линија (трака) зависи од квадрата промене *поларизације* за време осцилације. Како везе које се дају јаче поларисати теже да имају мањи диполни моменат, јасно је да се експериментални резултати добијени помоћу два типа спектроскопије углавном допуњују. Из тога произилази такође, као опште правило, да јаче поларне везе ($C-O$, $C=O$, $C-F$, $O-H$, $N-H$ итд.) и групе ($-NO_2$, $-COOH$ итд.) дају изразите траке у инфрацрвеном спектру, док се везе и групе које се дају поларисати итд.) могу лакше идентификовати у *Raman*-овом спектру.

$$C=C,\ N=N,\ C-S,\ C=C=C,\ S-S,\ C-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-C$$

Мора се нагласити да је *промена* диполног момента или *промена* у склоности ка поларизацији проузроковач спектра. Стога, чак ако и молекул у свом равнотежном стању нема диполног момента он ипак може дати јаке инфрацрвене траке са фреквенцама оних осцилација које могу да поремете равнотежу симетрије на подесан начин. Из тог разлога осцилације ν_2 и ν_3 угљендиоксида дају јасне траке у инфрацрвеном спектру упркос чињеници да у смислу осцилације мирујући молекул нема диполног момента. Стварне промене у диполу које се дешавају за време ових осцилација (као што је показано на сл. 2) могу се лако уочити ако се схематски узме да су кисеоникови атоми парцијално наелектрисани негативно $\delta-$, а угљеников атом позитивно $2\delta+$. Исти разлози показују да симетрична осцилација ν_1 угљендиоксида

Digitized by Google

није везана за промену дипола, и отуд ова осцилација неће дати апсорпциону траку у инфрацрвеном спектру — то ће рећи, она је *забрањена* (немогућа) у овом спектру. Слични аргументи могу послужити да се покаже да ν_1 угљендиоксида стоји у вези са наклоношћу за поларизацију и отуд је могућа трака у *Raman*-овом спектру, али ν_2 и ν_3 су забрањени (немогући).



Слика 3
У првом реду: облик „столице"
У другом реду: облик „каде"

Ово су примери општег *правила узајамног искључења*, које се може применити за све молекуле који имају центар симетрије; оно каже да је осцилација таквог једног молекула која је активна у инфрацрвеном спектру, неактивна у *Raman*-овом спектру и обратно. Ово је правило врло корисно при одлучивању да ли неки мали молекул има центар симетрије, а да се при том не мора предузети детаљна анализа спектра; за веће молекуле треба ово правило употребљавати обазриво, јер се може десити да настану подударања између већег броја фреквенца осцилација активних било у инфрацрвеном било у *Raman*-овом спектру. Треба нагласити да су осцилационе фреквенце забрањене (немогуће) у једном типу спектра или у другом само ако молекул има известан степен симетрије; *правило избора* постављено је да би се предвиделе забрањене фреквенце код различитих типова симетрија, које неки молекул може имати.

Као пример за употребљивост овог правила за одређивање молекулске структуре узећемо циклохексан. Хемичари — органичари сматрају да овај молекул постоји било у облику „седла" било у облику „колевке" или да постоји смеша ова два облика. Скелети угљеникових атома који одговарају овим двема конфигурацијама претстављени су у равни и у перспективи на сл. 3. Облик „седло" има центар симетрије и отуд мање од половине његових осцилационих фреквенца може да се појави у инфрацрвеном спектру, а скоро исто толико у *Raman*-овом спектру; с друге стране облик „колевка" нема центра симетрије, а већина осцилација, не све, постоји у оба типа спектра. Облик „седло" има такође троструку осу симетрије и ово се испољава у знатном броју осцилационих фреквенца као подударних парова у спектру што још више упрошћује случај. Врло проста структура стварно посматраних спектара циклохексана несумњиво показује да се на собним температурама скоро сав циклохексан налази у облику „седло". Могу се дати многи други примери сличне природе.

Digitized by Google

Спектри великих молекула. — Док су за инфрацрвене и *Raman*-ове спектре знатног броја малих молекула, као и оних средње величине, одређени потпуни термови молекулске конфигурације и осцилационих фреквенца, спектри великих несиметричних молекула са више од десет или двадесет атома исувише су сложени да би се могла дати потпуна анализа. Ипак спектре — а нарочито инфрацрвене спектре из разлога који ће се дати доцније — многих таквих молекула испитују данас органичари и други.

На првом месту, зато што се сложени спектар узет као целина може употребити као изванредан „отисак прстију" за идентификовање молекула, на пример када се неки природни материјал упоређује са синтетичким производом. Даље, молекули који су хемиски врло слични, могу се разликовати једни од других проучавањем њихових инфрацрвених спектара. Тако сви изомерни октани имају знатно различите инфрацрвене и *Raman*-ове спектре, а њихове изразитије фреквенце у оба типа спектра искоришћене су са великим успехом у анализи смеша угљоводоника које се добијају при разним фракционим дестилацијама петролеума.

Друго, у спектру великих молекула нађено је емпириским путем упоређивања спектра серије хемиски сродних супстанци, да је чигав број прилично јаких апсорпционих трака или *Raman*-ових линија карактеристичан за специјалне мале групе које постоје у великој структури. Такве карактеристичне фреквенце група сада се у великој мери искоришћују за квалитативну анализу структуре, за проучавање проблема изомеризације и таутомеризма и за регистровање тока хемиских реакција. Типичне инфрацрвене фреквенце карактеристичне за поједине групе сада су добро утврђене за ове групе: *NH*, *OH*, *C=O*, NH_2, CH_3, CH_2, *CF*, *CO*, *CCl*, NO_2, *COOMe*, *COOH*; различити типови супституције на етиленској двогубој вези или на ароматским прстеновима могу се такође на овај начин разликовати. У *Raman*-овом спектру *CH*, *C≡C*, *C≡N*, *C=C*, *C=N*, CH_2, NH_2, *CCl*, *CS*, *CBr*, *Cl*, *C-C=C* и многе друге групе имају карактеристичне фреквенце.

Ове карактеристичне фреквенце, изгледа, да потичу од оних осцилација молекула као целине у којима је амплитуда осцилације мањих група знатно већа него амплитуда осцилације осталог дела молекула. Ипак осцилација групе никад није потпуно независна од околине, па се стога само у ограниченој мери могу искоришћавати ове фреквенце и потребно је врло велико практично искуство спектроскопичара за оцену таквих случајева. Међутим у неким случајевима главна област таквог саучествовања, као што је на пример случај карактеристичан за осцилације затезања везе код група *C=O*, које дају јаке траке у инфрацрвеном, може се поделити на мање области. У малопре поменутом примеру, групе *C=O* у киселинама, алдехидима, кетонима, хлоридима киселина, анхидридима

Digitized by Google

киселина итд. могу се све појединачно разликовати, мада се промене ових фреквенца могу очекивати ако се група не налази у својој типичној околини, на пример, ако је конјугована или везана за мали прстенаст систем. Ако се узме у обзир да се са модерним продајним инфрацрвеним и *Raman*-овим спектрометрима може за пола часа или и за мање добити спектар са прилично малом количином материјала, онда се лако може увидети да су оба типа спектроскопије изванредно моћне методе за парцијалну, а у повољним случајевима и комплетну анализу молекулске структуре. Експерименталне методе и границе могућности ове две технике дајемо у следећем одељку.

Експерименталне методе. — Инфрацрвена и *Raman*-ова спектроскопија, слично осталим деловима ове науке, употребљава или призме начињене од подесног оптичког материјала или дифракционе решетке (обично на принципу одбијања) за растављање зрачења на састојке одређених таласних дужина. Ипак се методе у многом другом погледу разликују једна од друге и отуд и различита поља њихове примене.

Осцилациони инфрацрвени спектри обично се проучавају у областима таласних дужина од 2.5 μ до 25 μ (1 μ = 10^{-4} *cm*), што је могуће са прилично лако приступачним оптичким материјалом. У овим границама нађено је око две трећине основних осцилационих фреквенци великих органских молекула. Ове границе фреквенци могу се обухватити једном једином призмом од синтетичког калијумбромида, која је провидна за видљиви део све до 25 μ. На расположењу стоји и други материјал за призме са овим границама провидности: *LiF* (2.5 – 5 μ), CaF_2 (2.5 – 8 μ) и *NaCl* (2.5 – 15 μ). Свака од ових призама има своја велика преимућства у границама од неколико μ пре но што престају велике таласне дужине; добар спектрометар тражи серију од три или четири такве призме. У пракси, ипак, многи спектрометри имају једну једину призму од *NaCl* која је врло подесна за најгушће поседнуте области спектра (7—15 η), али на рачун јасности код краћих таласних дужина. Исти оптички материјал са додатком оптичког хлорида сребра употребљава се за израду апсорпционих цеви у које се ставља супстанца која се испитује.

Удешавање и фокусирање зрачења код инфрацрвеног спектрометра увек се врши посребреним или алуминијумом превученим огледалима. Метали имају велику моћ рефлексије у инфрацрвеној области и употреба огледала савлађује тешкоће које потичу од недостатка ахроматизма у сочивима. Као извор зрачења употребљава се неко чврсто тело загрејано до усијања, као што је например *Nernst*-ова жица од оксида ретких земаља, која даје континуално зрачење које опада у интензитету када се пређе на веће таласне дужине. Ово је

Digitized by Google

у извесној мери надокнађено повећањем дисперзије призме, што дозвољава употребу ширих прореза ради добијања истог степена растављања зракова. Количина енергије сваке таласне дужине одвојене спектрометром мери се осетљивим термодетектором као што је вакумски термопар, болометар или пнеуматична ћелија по *Golay*-у.

Спектрометар са призмом описаног типа има такву моћ растављања да може да одвоји већину апсорпционих трака присутних у спектру течности и чврстих тела. Али код гасова, свака апсорпциона трака која одговара фреквенци молекулске осцилације има фину структуру која стоји у вези са оном која је проузрокована променом ротационе енергије молекула.

Да би се и ова структура раставила на подесан начин обично је потребно да се употреби спектрометар са дифракционом решетком заједно са врло прецизном оптиком. Као и у случају призме, и овде је потребна серија решетака различите енергије за различите делове инфрацрвеног спектра; например, четири или пет решетака које би обухватиле 300 линија/*cm* до 6000 линија/*cm* потребне су да би се обухватила област од 25 – 2.5 μ. Инструменти, како они са призмом тако и они с решетком, обично су грађени тако, да је енергија стално регистрована као функција таласне дужине или фреквенце. Неки модерни спектрометри са призмом јесу типа „двоструког поља". Они омогућују стално поређење енергије у два идентична оптичка поља, једно које садржи апсорпциону ћелију и друго које садржи празну ћелију. Такви спектрометри дају непосредно спектре нанете у координационом систему: проценат апсорпције радијације у зависности од таласне дужине или фреквенце.

У *Raman*-овој спектроскопији узорак за анализу зрачен је врло јаким снопом монохроматске светлости која потиче од једне или више лампи са живином паром. Скретање светлости под правим углом у односу на упадно зрачење утврђује се спектрометром или спектрографом. „Ексцитациона линија" живине лампе која се обично употребљава има таласну дужину 4358. Å, тј. налази се у плавом делу видљивог спектра. Стога је све до скора већина *Raman*-ових спектара снимана на фотографским плочама после скретања светлости од стране стаклене или кварцне призме или оптичке решетке. Ако је износ скренуте светлости мали, онда се примењује дуга експонажа коју омогућује фотографска техника. Највећи део скренуте светлости исте је фреквенце као и ексцитационо зрачење, али ова оштра линија праћена је знатно слабијим сателитима који су карактеристични за супстанцу која је проузроковала ово скретање. Ове слабије линије сачињавају *Raman*-ов спектар и разлика у фреквенцама између ових линија и ексцитационе даје осцилационе фреквенце молекула.

Недавно су фотоелектрични *Raman*-ови спектрометри усавршени у извесним лабораторијама искоришћавајући фото-

Digitized by Google

мултипликаторску цев као детектор. У овом случају призму – решетку обрћемо ради детаљног испитивања спектра као и у инфрацрвеном спектрометру, а износи фотомултипликаторске цеви су за сваку таласну дужину увеличани и стално наношени на хартију. Али је још увек истина да су фотографске методе најподесније за изучавање *Raman*-ових спектара; ипак су фотоелектрични инструменти у стању да дају много тачнија мерења интензитета.

Упоређење инфрацрвене и Raman-ове *спектроскопије.* — Са модерним спектрометрима са призмом могу се како инфрацрвени тако и *Raman*-ови спектри који би обухватили скроз најважнију област, добити у времену од једног часа или још брже. При садањем стању изградње инструмената инфрацрвена спектроскопија има два преимућства над *Raman*-овом спектроскопијом, како у квалитативној, тако и у квантитативној анализи. Прво, за добијање доброг инфрацрвеног спектра довољна је врло мала количина супстанце (1 *mg* или мање), док је за *Raman*-ов спектар потребно најмање 1/10 – 1 *g* а најбоље је узимати између 1 и 10 *g*. Ово је врло важно када се проучавају ретке хемиске супстанце као што су оне биолошког порекла. Друго, инфрацрвена спектроскопија може се употребити за проучавање супстанце у чврстом, течном или гасовитом стању без неких тешкоћа, док се *Raman*-ови спектри могу лако проучавати само у течном стању и у растворима. *Raman*-ови спектри како гасова тако и чврстих тела тешко се добијају, у првом случају зато што је концентрација молекула у гасној фази мала, а у другом због интензивног одбијања непромењеног живиног зрачења од кристалне површине. Обе се методе могу употребити код раствора, али инфрацрвена спектроскопија захтева обично неполарне растваче као што су CS_2, CCl_4 итд. док се поларни растварачи, а нарочито вода употребљују у *Raman*-овој спектроскопији.

Мада је данас несумњиво да је инфрацрвена спектроскопија обухватнија но *Raman*-ова, у 1930 г. обрнуто је била истина. Поновна заинтересованост за *Raman*-ову технику, која се показала последњих неколико година, може учинити да се недостаци уклоне. У сваком случају обе се методе могу употребити врло корисно за детаљнија проучавања структуре малих молекула.

(Превео А. М. Л.)

Универзитет у Кембриџу, Енглеска
Одсек за колоидну хемију

Примљено 2 децембра 1954

Digitized by Google

SUMMARY

The Study of Molecular Structure by Infra-red and Raman Spectroscopy*

by

Norman Sheppard

Infra-red spectroscopy and Raman spectroscopy are two alternative experimental methods for studying the vibration and rotation spectra of molecules, and the information obtainable from these different methods is to a considerable extent complementary.

An unsymmetrical molecule will in principle have all its vibration frequencies observable in both the infra-red and Raman spectrum. Some of these may be strong in one type of spectrum and weak in the other. The reason for this is that the intensity of an absorption band in the infra-red depends upon the square of change in *dipole moment*, whereas the intensity of a Raman line (band) depends upon the square of the change of *polarisability* during the vibration. As the more polarisable bonds tend to be the less polar ones, the reason for the roughly complementary nature of the experimental data obtained from the two types of spectra is apparent. It should be emphasised that it is the *change* in dipole moment or the *change* of polarisability that is operative. The symmetrical vibration of the bond stretching type is not associated with a dipole change, and hence this vibration will not give rise to an absorption band in the infra-red spectrum — it is said to be *forbidden* ih this spectrum. The same vibration is associated with a change of polarisability and is hence allowed in the Raman spectrum, but the angle bending or unsymmetrical stretching bond vibration are forbidden.

This *rule of mutual exclusion* applies to all molecules having a centre of symmetry: it states that a vibration of such a molecule which is infra-red active will be Raman inactive and vice-versa. This rule is very useful in deciding whether or not a small molecule has a centre of symmetry without the need to undertake a detailed analysis of the spectra. It should be emphasised that vibration frequencies are forbidden in one type of spectrum or the other, only if the molecule has a certain degree of symmetry; selection rules have been drawn up for predicting the forbidden frequencies in terms of the various types of symmetry that a molecule is likely to possess.

---

* This paper represents the substance of a lecture delivered at the Serbian Chemical Society during June 1953.

Digitized by Google

Whereas the infra-red and Raman spectra of a considerable number of small and medium sized molecules have been completly analysed in terms of molecular configurations and vibration frequencies, the spectra of the larger unsymmetrical molecules with more than ten or twenty atoms are too complex for complete analysis. Nevertheless the spectra of many such molecules are nowadays investigated by organic chemists and others. In the first place the complex spectrum as a whole can be used as an excellent „fingersprint" for identifying a molecule, secondly, in the spectrum of large molecules it has been found empirically by comparison of the spectra of series of chemically related substances that a number of fairly strong absorption bands or Raman lines are characteristic of particular small groupings within the larger structure. These characteristic frequencies are presumed to be those of vibrations of the molecule as a whole in which the amplitude of oscillation of the smaller group concerned is considerably greater than that of the rest of the molecule. However the group vibration is never entirely indepedent of its surroundings and hence only a probable range of frequencies can be assigned, and considerable practical experience is needed on the part of the spectroscopist in the judicious use of such correlation rules.

Infra-red and Raman spectroscopy use either prisms made from suitable optical materials or diffraction gratings. Vibrational infra-red spectra are usually studied in the wavelength range 2.5 to 25 μ. In this range are found about two-thirds of the fundamental vibration frequencies of large organic molecules. Such a range of frequencies could be covered with a single prism of synthetic potassium bromide, which is transparent from the visible down to 25 μ. In practice, however, many spectrometers use a single NaCl prism which gives a high performance in the most thickly populated region of the spectrum (7—15 μ) at the expense of rather lower performance at shorter wavelengths.

The collimating and focussing of the radiation in an infra-red spectrometer is almost always done with front silvered or aluminised mirrors.

The source of radiation used is some form of heated incandescent solid, such a Nernst filament of rare-earth oxides.

A prism spectrometer will have a resolving power adequate to separate most of the absorption bands present in the spectra of liquids and solids. However in the gaseous state each absorption band corresponding to a molecular vibration frequency has fine structure associated with it which is caused by changes in the rotational energy of the molecule. In order to resolve these in an adequate fashion it is usually necessary to use a diffraction grating spectrometer with high precision optics. Both prism and grating instruments are usually built so that the energy is recorded continuously as a function of wavelength or frequency. The spectrometers of the „double beam" type give

Digitized by Google

out directly spectra plotted in the form of percentage absorption of radiation against wavelength or frequency.

In Raman spectroscopy the sample in question is irradiated by a very strong monochromatic beam of light from one or more mercury vapour lamps. Until recently most Raman spectra have been recorded on photographic plates after the light has been dispersed by glass or quartz prisms or a diffraction grating. As the amount of light scattered is small, the long exposures possible with photographic techniques are convenient. Most of the light scattered is of the same frequency as the exciting radiation but this strong line is accompanied by considerably weaker satellites which are characteristic of the scattering substances. These weaker lines constitute the Raman spectrum and the differences in frequency between them and the exciting line give the vibration frequencies of the molecule.

Recently photoelectric Raman spectrometers have been developed in a number of laboratories using a photomultiplier tube as a detector. In this case the prism or grating is rotated to scan the spectrum, as in an infra-red spectrometer, and the output of the photomultiplier tube at each wavelength is amplified and recorded continously on a chart.

With modern prism spectrometers both infra-red and Raman spectra can be obtained throughout the most useful region in a period of an hour or less. However at the present stage of insrumentation infra-red spectroscopy has two advantages over Raman spectroscopy both for qualitative and quantitative analytical work. Firstly, very small amounts of material (1 mg or less) are needed to obtain a good infra-red spectrum, whereas at least 1/10 or 1 g are needed for Raman work. Secondly, infra-red spectroscopy can be used to study substances without difficulty in the solid, liquid or gaseous states, whereas Raman spectra can only readily be studied in the liquid state and in solution.

Although it is at present true that infra-red is rather more versatile than Raman spectroscopy, in the 1930's the reverse was true. Renewed interest in Raman techniques that has been apparent during the last few years may help to close the gap. Both methods can in any case be used with great profit in the more detailed studies of small molecules.

The University, Cambridge, England
Department of Colloid Science

Received December 2, 1954

Digitized by Google

Литература

Књиге општег карактера:

Herzberg, G., „Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules". Van Nostrand Co. Inc., New York, 1945

Randall, Fowlar, Fuson & Dangl, „The Infra-red Determination of Organic Structures". Van Nostrand, New York, 1949

Bellamy, R., „The Infra-red Spectra of Complex Molecules". Methuen & Co., London, 1953

Kohbrausch, K. W. F., „Ramanspektren". Becker und Erler, Leipzig, 1943

Hibben, J. H., „The Raman Effect and its Chemical Application". Reinhold Publishing Corp., New York, 1989

Harrison C., Lord, R. C., Looftourow, J. R., „Practical Spectroscopy". Prentice-Hall Ltd., New York, 1948

Добар избор чланака из ове области спектроскопије може се наћи у:

„Spectroscopy and Molecular Structure". Discussions of Faraday Society, 9, 1950

„Journal of the Optical Society of America", November, 1953

Скорашњи извештаји о експерименталној техници и примени налазе се у:

Williams, V. Z., Rev. Sci. Inst., 19, 185, 1948

Sheppard, N., The Analyst, 77, 732, 1952

Rank, Wiegand, J., Optical Soc. Amer., 43, 119, 127, 1953

Sheppard, Simpson, Quarterly Reviews (Chemical Society, London), 6, 1952, 1; 7, 19, 1953

Digitized by Google

Digitized by Google

Потенцијали радних електрода и напони разлагања у течним неводеним системима
Системи сумпорне киселине и нижих масних киселина и сумпорне киселине и воде*)

од

Панте С. Тутунџића и Душана Ђорђевића

Систематска испитивања течних система у циљу упознавања промена потенцијала и напона разлагања са променом концентрација, односно односом компонената у систему не налазе се, колико је нама познато, у литератури. Изузимајући разблажене водене растворе киселина, база и соли који су појединачно у том погледу испитивани још почетком овог века и студије потенцијала радних електрода од различитог материјала вршене у циљу експерименталног и теориског упознавања појаве пренапетости, скоро и нема обимнијих систематских испитивања у областима већих концентрација. Из тог разлога мало је познато у овом погледу понашање концентрованих раствора, сем појединих спорадичних случајева, а исто тако мало се зна и о процесима који се при томе одигравају на електродама.

Испитујући разблажене водене растворе *Le Blanc* (1) је дошао до закључка да концентрација електролита не утиче битно на напоне разлагања соли, киселина и база. Најизразитије отступање од овог запазио је код водених раствора соне киселине чији се напон разлагања смањује са порастом концентрације киселине уз истовремено преовлађивање издвајања хлора на аноди (1). Ми смо тежили да у ширем обиму утврдимо у колико је мери ова појава својствена и другим, у првом реду неводеним течним системима и да је користимо у наведеном циљу.

И поред лошег репродуковања експерименталних резултата, што отежава да се са сигурношћу може за поједине врсте јона да одреде потенцијали оксидације или редукције, и поред тешкоћа на које се наилази при тумачењу процеса на електродама на основу мерења потенцијала разлагања, нема сумње да њихово упознањање у многим случајевима

---

* Саопштено на III Савеговању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

може да да корисне податке, како у теориском, тако и у практичном смислу. Може се очекивати да ће се из промена потенцијала и напона разлагања са променом међусобног односа компонената неког течног бинарног система моћи извести извесни закључци и о унутрашњој структури посматраног система и о природи и начину међусобног деловања компонената, што би претстављало нов физичкохемиски метод за њихово испитивање. Једновремено се из промена потенцијала и упознавањем насталих промена у структури смеша пружа могућност за доношење закључака о врстама и концентрацијама јона које се морају мењати са променом концентрације компонената, као и о асоцијацијама и дисоцијацијама у течном систему. О могућности егзистенције појединих врста јона у зависности од концентрације компонената течне смеше, нарочито у неводеним системима, до данас је мало познато. Стечена сазнања по овом питању могу да буду корисна и при обради механизма провођења електрицитета. И најзад, оваквим испитивањима отвара се могућност смишљеног студирања процеса електролизе и производа насталих на електродама у зависности од односа појединих компонената у разноврсним системима, што поред чисто теориске важности може бити и од знатног практичног значаја. Могућности електрооксидације и електроредукције су у оваквим системима врло разноврсне, а наша појединачна препаративна знања у овој области су засада усамљена, међусобно неповезана и без заједничке теориске основе.

У томе циљу су и започета оваква испитивања и на првом месту испитивани су системи сумпорне киселине са водом, сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином, чије смо неке особине већ раније испитали (2) Сумпорна киселина као компонента интересантна је због својих особина доброг проводника са знатном константом диелектрицитета и вероватно сложеним асоцијацијама и дисоцијацијама у чистом стању или у присуству различитих компонената и због ланчаног механизма провођења електричне струје (15, 17). Понашање нижих масних киселина у системима са сумпорном киселином може да покаже и утицаје сложености молекула у хомологом низу на стварање једињења, асоцијата и сложених јона и да пружи податке о том утицају на електродне реакције и на производе електролизе. Уз то је било потребно упознати потенцијале и напоне разлагања и система сумпорна киселина — вода, који нису систематски испитани, као ни производи електролизе, који су само делимично познати.

На основу наших ранијих, још не објављених испитивања (3), сматрамо да је оправдана допуна појма напона и потенцијала разлагања екстраполисаних на густину струје од $O\ A/cm^2$ по првобитној дефиницији *Le Blanc*-а (1), који је недовољно дефинисан с обзиром на зависност напона и потенцијала разлагања од интервала јачина, односно густина

Digitized by Google

струје са којих се врши екстраполација и који се по обичају уопште не узимају у обзир (4). Испитивања која смо у овом смислу извршили показала су сву ограниченост дефиниције у вези са изразитом функционалном зависношћу напона и потенцијала разлагања од примењених интервала густина струје, о чему ће бити говора на другом месту, али су стечена сазнања о овим односима и постигнути резултати коришћени при овим испитивањима.

Потенцијали разлагања мерени су директном методом, снимањем поларизационих кривих потенцијал електроде — густина струје, при чему су потенцијали мерени за време проласка струје кроз ћелију за електролизу и графички екстраполисани на густину струје од $0\ A/cm^2$. Да би се у различитим течним системима са разним односима компонената и са различитим унутрашњим отпорима добили резултати који могу међусобно да се упоређују, мора се при снимању сваке поларизационе криве постићи увек иста крајња максимална густина струје, коју смо ми држали при овим мерењима око $7{,}2\ mA/cm^2$. Овај интервал густине струје био је при нашим испитивањима најпогоднији, јер је у њему омогућено брзо успостављање потенцијала. При већим густинама долази до интензивног развијања гаса и прекида у помоћном колу, док се при мањим густинама струје знатно теже успостављају потенцијали на поларизованим електродама. На катоди при развијању водоника и трагови нечистоћа или апсорбованих гасова успоравају успостављање потенцијала, као што су утврдили *Bockris* и *Conway* (5), док су за потпуно чисте водене растворе установили да не постоји временска промена потенцијала поларизоване водоникове електроде, мада је потребна извесна количина електрицитета за редукцију оксида створених стајањем електроде на ваздуху (6). Исто тако је и за успостављање константног потенцијала на платинској аноди неопходно да кроз електроду прође одређена количина електрицитета, потребна за стварање платинских оксида који при томе настају (6). Потпуно отстрањивање свих примеса из електролита и са електрода није било изводљиво за испитане системе, а по нашем мишљењу није ни било потребно у наведеном интервалу густина струје и за циљеве које смо себи поставили.

Међутим и при већим густинама струје потенцијали поларизованих електрода нису увек сасвим стабилни и нарочито се потенцијали поларизоване аноде лако мењају са временом. *Le Blanc* (7) сматра да уопште није могуће успостављање непроменљивог потенцијала на глаткој платинској аноди, а *Foerster* (8) је достизао константност кисеоникове електроде тек после 22 часа, при чему треба узети у обзир и то, да на време потребно за успостављање крајњег потенцијала утиче и густина струје (9).

Да би се установило да ли је за ова испитивања време од 5 минута довољно за успостављање иоле стабилних

Digitized by Google

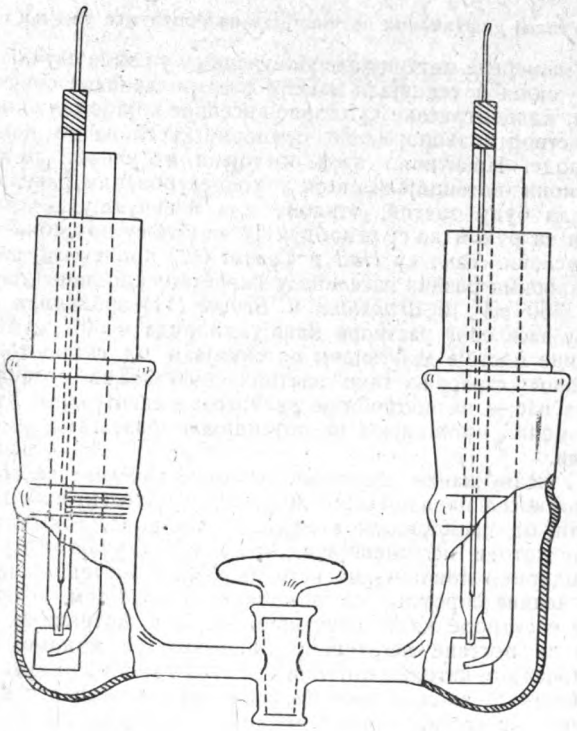
потенцијала, праћене су промене потенцијала током дужег времена при поларизацији електроде константном густином струје. Потенцијали су мерени под истим условима и са истом апаратуром као и при снимању поларизационих кривих, при густини струје од 6,35. 10^{-4} A/cm^2 која се за цело време електролизе није мењала више од 1%. Електролизирани су 2 *n*, 50,3% 76,6% и приближно 96% водени раствори сумпорне киселине. Имајући у виду тачност мерења, могло се утврдити да се крајњи, даље непроменљиви потенцијали тако поларизованих катода успостављају скоро тренутно. Крајњи потенцијал аноде успоставља се у 96% сумпорној киселини практично тренутно, док је разблаженијим растворима за то било потребно више од 1 часа. Разлике потенцијала мерених после 5 минута поларизације и после достизања крајњих позитивних вредности износиле су увек мање од 100 *mV*. Овакво понашање поларизоване аноде може да утиче на криву концентрација сумпорне киселине - анодни потенцијал разлагања, тако да се негативнији део криве помери ка позитивнијим вредностима за мање од 100 *mV*, ако би се при снимању кривих чекало дуже од 5 минута. Међутим, пошто разлике анодних потенцијала разлагања у разблаженим и концентрисаним воденим растворима сумпорне киселине износе око 800 *mV*, и мада временско померање потенцијала није равномерно за разне односе компонената, то се општи карактер криве концентрација киселине - анодни потенцијал разлагања тиме не би битно променио. У системима сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином испитан је утицај времена при разним концентрацијама и густинама струје и утврђено је да се потенцијали електрода после поларизације од 5 минута више не мењају у толикој мери, да би то могло осетно да се одрази на потенцијалима разлагања екстраполисаним на густину струје од *O A/cm²*. Остављајући за сада по страни узроке промена потенцијала са временом у овим системима, ми смо у оваквом понашању електрода нашли довољно оправдања да за наше циљеве снимамо поларизационе криве мереће потенцијале после поларизације од 5 минута.

Извођење мерења

Ћелија за електролизу претстављена је на слици 1. Електроде су били платински лимови димензија 1 × 1 *cm* затопљени у стакленим цевима, а њихове полеђине биле су изоловане стакленом превлаком. Пре мерења потенцијала електроде су поларизоване увек по 5 минута одређеном густином струје. Експериментална опажања почињала су са 0,05 mA/cm^2, па је густина струје повећавана за даљих 0,05 mA/cm^2, све док није постигнута крајња густина струје од 7,2 mA/cm^2, за коју смо се унапред били определили. Електроде и електролитички кључеви затапани су парафином у брушене наставке којима се затварала ћелија за електролизу, тако да је било искључено влажење електролита преко ваздуха или капиларно преко воде из термостата. Међусобна удаљеност електрода износила је око 10 *cm*. На сваку електроду налегала је капилара електролитичког кључа по *Haber*-у и *Luggin*-у (10). Као помоћне електроде употребљаване су двонормалне сулфатне електроде, а међура-

Digitized by Google

створ је била приближно 96% сумпорна киселина. Катодни и анодни простор ћелија за електролизу били су спојени мостом преко славине која је за време рада била полузатворена, што је спречавало мешање католита и анолита. Подешавањем славине регулисан је унутрашњи отпор ћелије, тако да је при свим мерењима био приближно исти. Славина је гуменом превлаком била изолована од воде термостата у коме се



Сл. 1

налазила ћелија. У термостату је температура одржавана на $25 \pm 0{,}1^0$ и у њему су се налазиле и помоћне електроде и посудице са међураствором. Напон за електролизу узиман је са жичног моста на који је стављано до 30 *V*. Потенцијали су мерени *Philips*-овим *pH*-метром *GM* 449 без тешкоћа и у растворима великог електричног отпора. У растворима пак са концентрацијом ниже масне киселине већом од 85—90 *mol* % постајало је мерење потенцијала немогуће, односно измерени потенцијали нису више одговарали стварним, што се испољавало у наглом отступању од очекиваних вредности. Узрок ове појаве је у великом отпору помоћног кола и у особинама електронских цеви. На сличне тешкоће наишли су *Cranstone* и *Brown* (11) при мерењу потенцијала у сирћетној киселини.

Чиста сумпорна киселина добијена је мешањем приближно 98% киселине са олеумом. Тачка топљења јој је била $10{,}45^0$, а електрична проводљивост на 25^0 износила је $1{,}04 \cdot 10^{-2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Сирћетна киселина добијена је вишеструком фракционом дестилацијом и имала је тачку

Digitized by Google

топљења од 16,5°. Пропионска и *n*-бутерна киселина пречишћаване су понављаном дестилацијом у вакуму и имале су тачке топљења — 19,6°, односно — 5,3°. Сва припрема материјала била је иста као и код *Туџицић*-а и *Лилер* (2). Смеше за испитивање справљане су појединачно одмеравањем компонената на полуаналитичкој ваги.

Утицај дифузионих потенцијала на резултате мерења

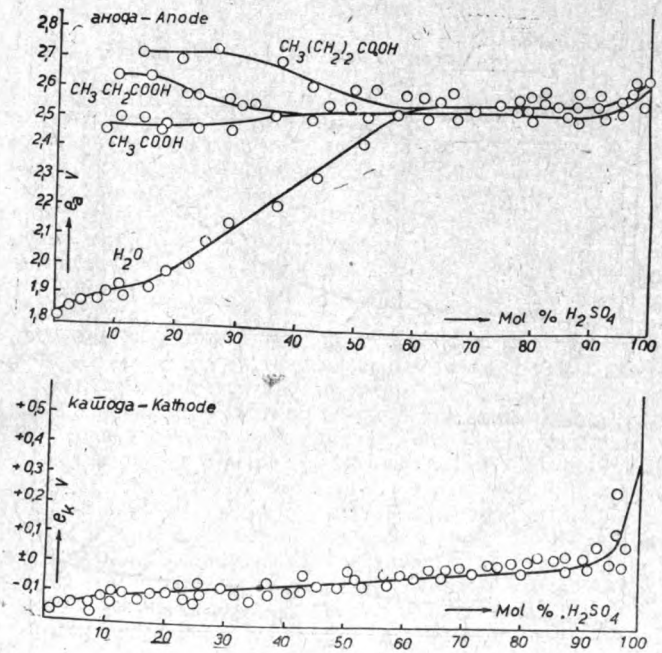
У измерене потенцијале укључени су у свима случајевима и дифузиони потенцијали између електролизоване смеше киселина, концентрисане сумпорне киселине која је служила као међураствор и двонормалне сумпорне киселине из помоћне електроде. Практично није постојала могућност да се ти дифузиони потенцијали, који у концентрованим растворима могу да буду знатни, отклоне или израчунају, а често не полази за руком да се репродукују, за шта су потребни нарочити услови. Тако су *Hall* и *Conant* (12) проценили да они у растворима разних киселина у сирћетној киселини достижу и до 150 *mV*, а *Cranstone* и *Brown* (11) проценили су да између засићеног раствора калијумхлорида и 60% сумпорне киселине постоје дифузиони потенцијали од скоро 100 *mV*. Могућност стварања тако знатних дифузионих потенцијала навела нас је на подробније расматрање евентуалног утицаја дифузионих потенцијала на потенцијале разлагања које смо мерили.

У испитиваним системима сумпорне киселине са водом и масним киселинама потенцијали аноде су при електролизи позитивнији од двонормалне сулфатне електроде, док су потенцијали катоде негативнији од ње. У оба случаја стварају се на додирним површинама исти дифузиони потенцијали који, због начина спрезања са помоћном електродом, потенцијал једне електроде чини позитивнијим, док потенцијал друге мора да постане негативнији. Међутим на кривама однос компонената - катодни потенцијали разлагања и кривама однос компонената - анодни потенцијали разлагања карактеристичне промене не настају при истим концентрацијама сумпорне киселине и не испољавају се у мењању потенцијала разлагања у супротним смеровима за исте износе, што би морало да се догоди када би те промене биле последица дифузионих потенцијала. Да дифузиони потенцијали у нашем случају немају битног утицаја на резултате закључили смо и на основу низа мерења током којих смо у систему сумпорне киселине са водом поред потенцијала радних електрода мерили непосредно и напон електролизе, па са кривих напон електролизе - густина струје екстраполисали напоне разлагања за густину струје *O A/cm²*. Разлика између непосредно добијеног напона разлагања и напона разлагања добијеног из разлике потенцијала разлагања била је мања од експерименталне грешке.

Вероватно је да дифузиони потенцијали, заједно са другим факторима донекле утичу на потенцијале разлагања, но

Digitized by Google

тај утицај није битан и дифузиони потенцијали не условљавају у овом случају облик кривих потенцијал разлагања - однос компонената течног система.



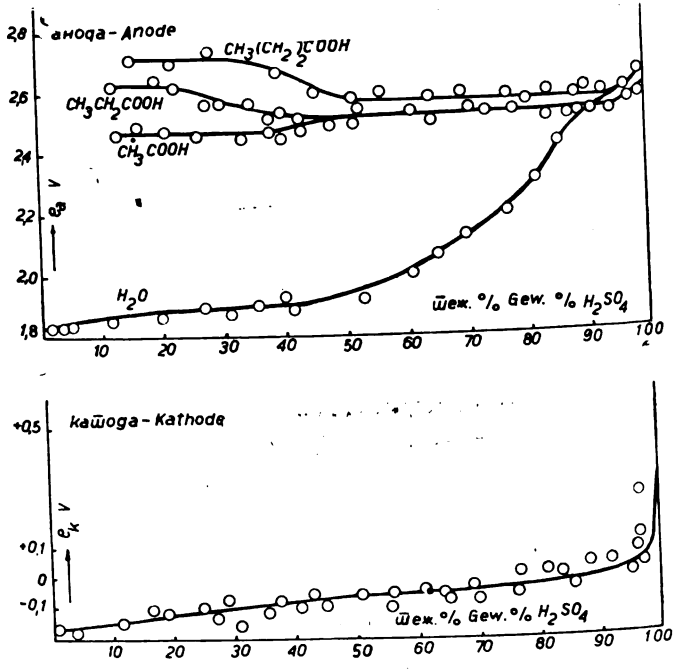
Слика 2

Анодни потенцијали разлагања

Добијени резултати мерења приказани су на сл. 2 и 3. За сва четири испитивана система очигледна је знатна зависност анодног потенцијала разлагања од односа компонената течног система. За систем сумпорне киселине са водом карактеристична су два анодна потенцијала разлагања. За смеше у којима преовлађује вода, до отприлике 20 *mol*% сумпорне киселине, потенцијали разлагања износе око 1,90 *V*, према нормалној водониковој електроди. При већим коцентрацијама сумпорне киселине потенцијали разлагања постају линеарно све позитивнији, да би од смеша са приближно 60 *mol*% сумпорне киселине па даље поново постали независни од концентрације, при чему достижу константну вредност око 2,55 *V*, осим за скоро чисту сумпорну киселину у којој потенцијали разлагања износе преко 2,60 *V*. На сл. 4 приказано је неколико кривих анодни потенцијал - густина струје за разне

Digitized by Google

односе сумпорне киселине и воде. Да су нацртане све криве онда би се оне које одговарају великом и малом садржају сумпорне киселине у течном систему груписале у два снопа.

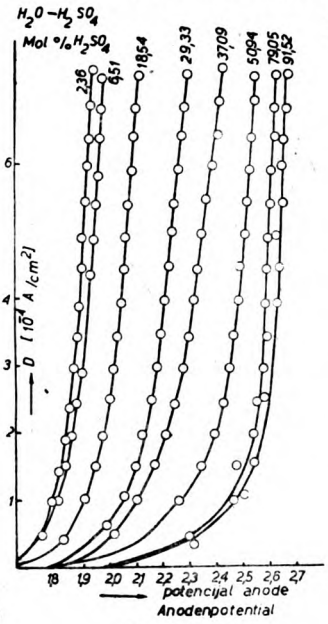


Слика 3

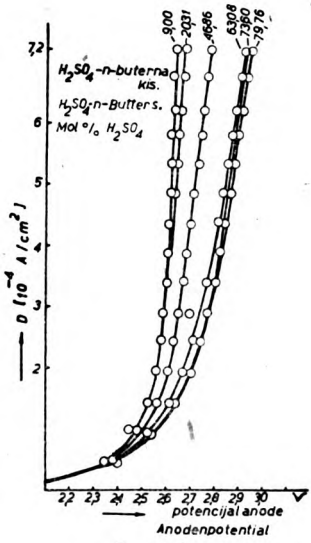
И код система сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n* бутерном киселином разликују се оваква два одвојена подручја у којима потенцијали разлагања не зависе од концентрације, као и интервал концентрација у коме се потенцијали разлагања скоро линеарно поступно мењају, прелазећи са вредности из подручја у коме преовлађује сумпорна киселина на вредности карактеристичне за велике концентрације масне киселине. Као и код система са водом поларизационе криве се групишу око тих крајњих вредности. Са сл. 5 на којој су приказане само неке поларизационе криве за систем сумпорна киселина - *n*-бутерна киселина, може се видети положај кривих у координатном систему у зависности од концентрације смеше. За течне системе у којима преовлађује сумпорна киселина карактеристичан је за сва три система са масним киселинама скоро исти потенцијал разлагања као и код система сумпорна киселина - вода (сл. 2 и 3). Просечна вредност потенцијала разлагања у системима са сирћетном

Digitized by Google

и пропионском киселином негативнија је за око 20 *mV*, а за систем са *n*-бутерном киселином она је за око 20 *mV* позитивнија него у систему сумпорна киселина-вода. Како су те разлике мање од експерименталне грешке, сматрамо да се овим доказује једна и иста заједничка вредност, а да су наведене разлике



Слика 4



Слика 5

последица секундарних утицаја. Прелаз ка потенцијалима разлагања карактеристичним за масну киселину одиграва се при мањим концентрацијама сумпорне киселине но прелаз ка потенцијалима разлагања воде у систему са водом. И код ових система постају потенцијали разлагања позитивнији у непосредној близини 100 *mol*% сумпорне киселине, аналогно систему сумпорна киселина-вода.

У сирћетној киселини, због сличних анодних потенцијала оксидације HSO_4^- и CH_3COO^- јона, не може се на основу ових испитивања са сигурношћу закључити при којим концентрацијама наступа смена анодних процеса, већ је за ово потребно и детаљно испитивање производа електролизе. На основу овог се може извести закључак да у *n*-бутерној, а нарочито у пропионској киселини до релативно ниских концентрација сумпорне киселине у овим смешама преовлађује јон HSO_4^-, што може да омогући и његову практичну анодну оксидацију у знатно већем разблажењу него што је то случај у воденом раствору.

Digitized by Google

Као што је већ споменуто, због великог отпора електролита нису мерени потенцијали у сирћетној киселини са мање од 8,15 *mol*% сумпорне киселине, а у пропионској и *n*-бутерној киселини најмање концентрације сумпорне киселине биле су 9,67, односно 14,17 *mol*%. Ипак је мерењем обухваћен довољан интервал концентрација да би се уочила подручја у којима су потенцијали разлагања независни од концентрације и карактеристични за масну киселину. За сирћетну киселину при овим концентрацијама потенцијали разлагања износе око 2,47 *V*, за пропионску око 2,63, а за *n*-бутерну киселину око 2,71 *V*. У систему сумпорне киселине са водом потенцијали разлагања раствора у коме преовлађује вода износе око 1,90 *V*. То је потенцијал који се добија и при електролизи осталих разблажених водених раствора и који се приписује разлагању воде, односно оксидацији OH^- јона. На кривој потенцијал разлагања - *mol*% сумпорне киселине (сл. 2), део који одговара том процесу веома је збијен услед велике разлике молекулских тежина сумпорне киселине и воде, са нешто негативнијим потенцијалима за сасвим мале концентрације сумпорне киселине, док је на кривој потенцијал разлагања - *тежински* % сумпорне киселине (сл. 3), тај део напротив развучен и благо нагнут. При концентрацијама до приближно 50 *теж.* %, односно 15 *mol*% ради се највероватније о истом анодном процесу, оксидацији OH^- јона, а мало негативнији потенцијали разлагања у растворима сасвим мале концентрације сумпорне киселине одражавају друге утицаје. Пораст потенцијала разлагања ка позитивнијим вредностима који почиње око 15 *mol*% сумпорне киселине и њихова потоња непроменљивост при концентрацијама сумпорне киселине већим од 60 *mol*% означава промену процеса на аноди. Постепено се смењује оксидација OH^- јона оксидацијом анјона HSO_4^- који настаје узајамним деловањем сумпорне киселине и воде према једначини $H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$ (13). При малим концентрацијама воде у сумпорној киселини вода је по *Hammett*-у и *Deyrup*-у (14) потпуно јонизована, док *Gillespie* (15) сматра да јонизација није потпуна, али већа од 90%. И студија *Raman*-ових спектара показала је присуство HSO_4^- анјона и смањење њихове концентрације са повећањем концентрације сумпорне киселине (16). Када се сасвим смањи концентрација воде долази до интензивне самодисоцијације сумпорне киселине која је у присуству воде била сузбијена (16). Она је делимично аутопротолиза $2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$ а делимично самодехидратација $2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-$ (17), што као и промена конституције сумпорне киселине може да буде узрок опаженог пораста ка позитивнијим вредностима потенцијала разлагања у 100% сумпорној киселини, који је за око 50 *mV* позитивнији, но за киселину која садржи мало воде. Под условима наших испитивања одговара јонима HSO_4^- потенцијал разлагања од приближно 2,55 *V*. Једино нама познато одређивање

Digitizovano Google

потенцијала издвајања HSO_4^- јона извршио је још *Glazer* (18) мерећи потенцијале у 8 *n*-сумпорној киселини засићеној са $KHSO_4$, при чему је нашао вредност од 2,65 *V* према неполаризованој катоди.

И за остале системе могу се на основу наших испитивања извести слични закључци. У овим системима масна киселина се понаша као база према сумпорној киселини, и од ње прима протон према једначини $RCOOH + H_2SO_4 \rightleftarrows [RC(OH)_2]^+ + HSO_4^-$, па и у овом случају, у смешама у којима преовлађује сумпорна киселина, на аноди реагује анјон HSO_4^- односно процес на аноди је у суштини истоветан оном који се одиграва када је масна киселина замењена водом. Потенцијали разлагања смеша са високим садржајем масних киселина условљени су анодним реакцијама у којима учествују масне киселине. У смешама које леже између та два крајња типа долази до смене једног процеса другим. Вредности за потенцијале издвајања при *Kolbe*-овој реакцији са ацетатним јонима, које се налазе у литератури, међусобно се доста разликују. Тако је *Bose* (19) нашао 2,05 *V*, *Preuner* (20) око 2,5 *V*, а затим са *Ludlam*-ом (21) 2,54 *V*. *Schukla* и *Walker* (22) сматрају да та вредност износи 2,14 *V*, а *Hickling* и *Westwood* (23) су утврдили да износи 2,42 *V*. Све ове вредности односе се на водене растворе којима су додати ацетати. Показало се да долази до анодне оксидације и када се сузбије дисоцијација сирћетне киселине додатком сумпорне киселине (24). До оксидације долази и при електролизи безводних ацетата у чистој сирћетној киселини, односно пропионата у пропионској и фомиата у мрављој киселини (25), при чему су гасовити продукти реакције квалитативно исти као при електролизи закисељених водених раствора, али се количински односи разликују. Електролизу пропионске киселине чија је дисоцијација сузбијена сумпорном киселином вршио је *Müller* (26). За *n*-бутерну киселину нису у литератури нађени подаци за напон или потенцијал разлагања. Приближно слагање вредности које одговарају *Kolbe*-овој реакцији са сирћетном и пропионском киселином са одговарајућим потенцијалима разлагања које смо добили у системима са сумпорном киселином, а при великим концентрацијама масних киселина при којима потенцијали разлагања више не зависе од односа компонената смеша, указују да се и при електролизи течних система нижих масних киселина са сумпорном киселином у којим преовлађује масне киселина, на аноди одиграва реакција *Kolbe*-овог типа.

Катодни потенцијали разлагања

Као што показују сл. 2 и 3 зависност катодних потенцијала разлагања од састава свих испитиваних система изражава се кривом која је највећим својим делом права. Прави део

Digitized by Google

нагнут је према апсциси тако да смеше са великим концентрацијама сумпорне киселине имају позитивније потенцијале разлагања. Почевши од смеша са 95 *mol*% сумпорне киселине потенцијали разлагања постају знатно позитивнији. У смешама са мање од 10 *mol*% сумпорне киселине у води потенцијали постају брже негативнији но при већим концентрацијама, што је запажено и код анодних потенцијала разлагања. Поједине ниже масне киселине или вода не испољавају у системима са сумпорном киселином неки специфичан утицај, као што је то био случај код анодних потенцијала разлагања, што значи да се на катоди одиграва у суштини исти процес у сва четири система. За сада није испитивано да ли постоје разлике потенцијала разлагања при редукцији водоника везаног у различитим комплексима, као што су то *De Bethune* и *Kimball* (27) показали за пренапетост водоника у воденим растворима сумпорне и фосфорне киселине, и колико би те разлике могле да утичу на нагиб криве катодни потенцијал разлагања - однос компонената За део криве система са водом до 10 *mol*% сумпорне киселине може се рећи исто што и за анодне потенцијале разлагања.

Позитивнији катодни потенцијали разлагања у близини 100% сумпорне киселине су последица коренитијих промена процеса на катоди. *Hoffmann* (28) сматра да се при тим концентрацијама у систему са водом и даље примарно развија водоник, а да је сумпордиоксид који се издваја на катоди производ секундарне реакције водоника и сумпорне киселине (29). Међутим *Окнин* (30) сматра да ти позитивни катодни потенцијали одговарају редукцији шестовалентног сумпора. Ми бисмо у вези са овим скренули пажњу на односе између напона и потенцијала разлагања у чистој сумпорној киселини и њеним разблаженим воденим растворима које смо у овом раду утврдили и чије непознавање може да наведе на погрешне закључке. Тако, док су напони разлагања чисте и водом разблажене сумпорне киселине приближно једнаки, постоји велика разлика између одговарајућих потенцијала разлагања, јер су и анодни и катодни потенцијали у чистој сумпорној киселини знатно позитивнији, но у разблаженим растворима. Даље смо могли да запазимо да процес који се одиграва на катоди у великој мери зависи и од густине струје. За скоро 100% сумпорну киселину добијене су поларизационе криве на којима се запажа промена правца при густини струје приближно 0,4 mA/cm^2, тако да доњи део криве даје екстраполацијом потенцијал разлагања од око 0,7 *V* а горњи око 0,25 *V*.

Резултати ових испитивања показују оправданост првобитне поставке да се упознавањем катодног и анодног потенцијала разлагања као и процеса и производа електрооксидација и електроредукција може доћи до закључка о променама у течним системима у зависности од односа компонената, о хемиским равнотежама које се успостављају, о

Digitized by Google

врстама и конституцији једињења, асоцијата и јона који постају и о концентрационим областима у којима се суперпонирају различити процеси на електродама. Мерење потенцијала разлагања на електродама од различитог материјала у зависности од односа компонената може као нова метода физичкохемиске анализе да омогући упознавање динамике у течним системима и процеса који се у њима одигравају.

Увод

Извршена су систематска испитивања течних бинарних система у циљу упознавања промена потенцијала и напона разлагања са променом односа компонената у систему. Испитивања су извршена са тежњом да се из промена потенцијала електрода и напона разлагања, као и из процеса и производа електрооксидација и електроредукција на радним електродама дође до закључка о променама у течном систему у зависности од односа компонената, о хемиским равнотежама које се успостављају, о врстама и саставу једињења, асоцијата и јона који постају и да се покуша да се на оваквим испитивањима заснује нова физичкохемиска метода испитивања течних система. Испитани су системи сумпорне киселине са сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином и систем сумпорне киселине са водом.

Испитивања су показала зависност потенцијала и напона разлагања, екстраполисаних на густину струје од $0\ A/cm^2$, од интервала густина струје при којима су мерења вршена. Ова мерења су вршена са максималним густинама струје од $7{,}2\ mA/cm^2$.

Дифузиони потенцијали који се несумњиво појављују нису таквих износа да могу битно да утичу на мерене потенцијале и на њихове промене са променом односа компонената у испитиваним системима.

При великим концентрацијама сумпорне киселине у системима са водом, сирћетном, пропионском и *n*-бутерном киселином, на основу истих анодних потенцијала разлагања од 2,55 *V*, може се закључити да је у тим смешама доминантан исти јон HSO_4^-, и да се одвија исти анодни процес оксидације.

Потенцијал разлагања сирћетне киселине у сумпорној киселини износи око 2,47 *V*, пропионске 2,63 *V* и *n*-бутерне око 2,71 *V*.

На основу ових измерених потенцијала разлагања који су блиски потенцијалима разлагања који се приписују одговарајућим *Kolbe*-овим реакцијама може се закључити да се и у испитиваним смешама у којима преовлађује масна киселина на аноди одиграва реакција *Kolbe*-овог типа.

Потврђује се да при електролизи бинарних течних система чије компоненте имају различите потенцијале издвајања, повећањем садржаја једне компоненте преко извесне концен-

Digitized by Google

трације долази до поступне промене потенцијала, односно напона разлагања, која одговара мењању електродног процеса. Када се повећањем концентрације постигне потенцијал разлагања који одговара скоро чистој компоненти даља промена концентрације у истом смеру не утиче на потенцијале разлагања.

Мерењем анодних потенцијала разлагања ових течних система омогућено је упознавање анодних процеса, праћење јонских равнотежа и њихових померања и утврђивање области у којима су потенцијали разлагања независни од састава смеше и области у којима су они лабилни и условљени саставом смеше. На основу утврђене зависности потенцијала разлагања од састава смеше може мерењем потенцијала разлагања у извесној мери да се оцени састав смеше.

Са компонентама испитиваних система одиграва се на катоди принципијелно иста реакција, што се одражава у једнакости потенцијала разлагања за сва четири система. За потенцијал катоде меродавна је редукција протона и при примењеном начину рада нису могле да буду уочене евентуалне разлике потенцијала разлагања које би биле последица различитих стања у којима се протон налази пре редукције.

Овим испитивањима потврђено је да мерење потенцијала разлагања на електродама од различитог материјала може као нова метода физичкохемиске анализе да омогући упознавање динамике у течним системима у зависности од односа компонената, процеса који се у њима одигравају, врсте и конституције једињења, асоцијата и јона и концентрационих области у којима се суперпонирају различити процеси на електродама.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд
Српска академија наука
Хемиски институт
Београд

Примљено 22 септембра 1954

ZUSAMMENFASSUNG

Potentiale der Arbeitselektroden und Zersetzungsspannungen in flüssigen nichtwässrigen Systemen Systeme der Schwefelsäure mit niederen Fettsäuren und Schwefelsäure und Wasser

von

Panta S. Tutundžić und Dušan Djordjević

Es wurden systematische Untersuchungen flüssiger binärer Systeme mit dem Ziele ausgeführt, die Änderungen der Potentiale der Arbeitselektroden und der Zersetzungsspannungen mit

Digitized by Google

der Änderung des Komponentenverhältnisses im flüssigen System kennen zu lernen. Die Untersuchungen wurden mit dem Bestreben ausgeführt aus der Änderung der Elektrodenpotentiale und der Zersetzungsspannung, sowie aus den Prozessen und Produkten der Elektrooxydationen und -Reduktionen an Arbeitselektroden zu Schlüssen über die Änderungen im flüssigen System in Abhängigkeit von dem Komponentenverhältnis, über die chemischen Gleichgewichte die sich einstellen, über die Verbindungen, Assoziate und Ionen die entstehen und über deren Zusammensetzung zu kommen, um zu versuchen auf solchen Untersuchungen eine neue physikalisch-chemische Methode zur Untersuchung flüssiger Systeme aufzubauen.

Es wurden die Systeme von Schwefelsäure mit Essig-, Propion- und *n*-Buttersäure, sowie das System von Schwefelsäure mit Wasser untersucht.

Die Untersuchungen haben die Abhängigkeit der Potentiale und der Zersetungsspannungen, extrapoliert auf Stromdichte von O A/cm², von dem Intervall der Stromdichten unter denen die Messungen ausgeführt werden, gezeigt. Die Messungen wurden mit Maximalstromdichten von 7,1 mA/cm² ausgeführt.

Die Diffusionspotentiale, die sich zweifellos einstellen, sind nicht solcher Art, dass sie einen wesentlichen Einfluss auf gemessene Potentiale und ihre Änderungen mit dem Komponentenverhältnis in untersuchten Systemen ausüben könnten.

Bei hohen Konzentrationen der Schwefelsäure in Systemen mit Wasser, Essig-, Propion- und *n*-Buttersäure kann, auf Grund gleicher Anodenpotentiale von 2,55 *V*, der Schluss gezogen werden, dass in allen diesen Systemen dasselbe Ion HSO_4^- überwiegt und dass sich an der Anode derselbe Prozess abspielt. Der Anodenprozess, der durch die Oxydation des HSO_4^- Ions bedingt ist, spielt sich im System von Schwefelsäure und Wasser von 100 bis etwa 60 Mol % Schwefelsäure ab, während in Propionsäure dieser Prozess bis etwa 30 Mol % Schwefelsäure überwiegt. Im System mit *n*-Buttersäure wird diese Erscheinung bis etwa 50 Mol % Schwefelsäure beobachtet. Im System mit Essigsäure, wegen der ähnlichen Anodenpotentiale der Oxydation der HSO_4^- und CH_3COO^- Ionen, kann auf Grund dieser Untersuchungen nicht mit genügender Sicherheit entschieden werden bei welchen Konzentrationen die Ablösung der Anodenprozesse eintritt, worauf erst durch eingehende Untersuchung der Elektrolysenprodukte zu antworten ist. Bei Konzentrationen zwischen 60 und 15 Mol % Schwefelsäure im System mit Wasser, wahrscheinlich um 30 Mol % mit Essigsäure, zwischen 30 und 20 Mol % mit Propionsäure und 50 und 35 Mol % mit *n*-Buttersäure, lösen sich die Anodenprozesse ab, was wohl durch wesentliche Änderungen der Aktivität der Ionen und des Ionenverhältnisses, die die Potentiale als Resultanten der gleichzeitigen Prozesse beeinflussen, bedingt ist.

Digitized by Google

Das Zersetzungspotential der Essigsäure in Schwefelsäure beträgt etwa 2,47 *V*, der Propionsäure etwa 2,63 *V* und der *n*-Buttersäure etwa 2,71 *V*.

Auf Grund dieser gemessenen Zersetzungspotentiale die nahe an die Zersetzungspotentiale der Kolbereaktionen herankommen, kann der Schluss gezogen werden, dass in den untersuchten Systemen, beim Überwiegen der Fettsäure an der Anode, die Reaktion vom Kolbetypus stattfindet. Genau wie bei Kolbereaktionen in wässrigen Lösungen wurde auch bei diesen Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass die Anode positivere Potentiale, die der Kolbereaktion entsprechen, annimmt, obwohl auch die Annahme berechtigt ist, dass im System auch Ionen — in diesem Falle HSO_4^- Ionen — vorhanden sind, dessen Abscheidungspotentiale negativer sind.

Es wurde bestättigt, dass es bei der Elektrolyse der binären flüssigen Systeme dessen Komponenten verschiedene Abscheidungspotentiale haben, durch die Erhöhung der Konzentration einer der Komponenten über eine gewisse Grenze, zu allmählichen Änderungen der Potentialwerte, bzw. der Zersetzungsspannungen, kommt, die der Änderung des Elektrodenprozesses entsprechen. Beim Erreichen des Zersetzungspotentials fast reiner Komponente, hat eine weitere Konzentrationsänderung im gleichen Sinne keinen Einfluss mehr auf das Zersetzungspotential.

Die Messung der anodischen Zersetzungspotentiale dieser flüssigen Systeme ermöglichte eine Einsichtnahme in die Anodenprozesse, in die Verfolgung der Ionengleichgewichte und deren Verschiebungen, sowie in die Festlegung der Bereiche in welchen die Zersetzungsspannungen unabhängig von der Zusammensetzung der Mischungen sind, als auch in jene in denen sie labil und durch die Zusammensetzung der Mischung bedingt sind. Auf Grund der bewiesenen Abhängigkeit der Zersetzungspotentiale von der Mischungszusammensetzung, kann durch Messung der Zersetzungspotentiale auch die Zusammensetzung der Mischung geschätzt werden.

Mit den Komponenten der untersuchten Systeme spielt sich an der Kathode prinzipiell dieselbe Reaktion ab, was aus der Gleichheit der kathodischen Zersetzungspotentiale für alle vier Systeme zu ersehen ist. Das Potential der Kathode wird durch die Reduktion des Protons bedingt und unter den angewandten Arbeitsbedingungen konnten keine Unterschiede beobachtet werden, als Folge verschiedener Zustände, in denen sich das Proton vor der Reduktion befindet.

Durch diese Untersuchungen wurde der Beweis erbracht, dass Messung der Zersetzungspotentiale an Elektroden aus verschiedenem Material, als eine neue Methode der physikalisch-chemischen Analyse, das Kennenlernen der Dynamik in flüssigen Systemen in Abhängigkeit von dem Komponentenverhältniss, der Prozesse die sich in ihnen abspielen, der Art und der

Digitized by Google

Konstitution der Verbindungen, der Assoziate und der Ionen, sowie der Konzentrationsgebiete in denen sich die verschiedenen Elektrodenprozesse superponieren, ermöglichen kann.

Technologische Fakultät
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie
Beograd

Serbische Akademie der Wissenschaften
Chemisches Institut
Beograd

Eingegangen den 22 September 1954

Литература

1) *Le Blanc, M.*, Z. phys. Chem., 8, 299 (1891), **12**, 333 (1893)
2) *Тушњић, П. С., Лилер, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 521 (1953); *Тушњић, П. С., Косановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 541 (1953)
3) *Тушњић, П. С., Ђорђевић Д.*, необјављени резултати (unveröffentlicht)
4) *Blum, W., Vinal, G. W.*, Trans. Electrochem. Soc., **66**, 8 (1934)
5) *Bockris, J. O'M., Conway, B. G.*, Trans Faraday Soc., **45**, 983 (1949)
6) *El Wakkad, S. E. S., Emara, H.*, J. Chem. Soc. **1952**, 461
7) *Le Blanc, M*, Lehrbuch der Elektrochemie, 8. Aufl., Leipzig, 1921
8) *Foerster, F., Yamasaki, J.*, Z. Elektrochem., **16**, 353 (1910)
9) *Hickling, A., Hill, S.*, Discussions of the Faraday Society 1947; Elektrode Processes, London, 1947
10) *Haber, F.*, Z. phys. Chem., **32**, 208 (1900)
11) *Cranstone, J. A., Brown, H. F.*, J. Roy. techn. Coll., **4**, 32 (1937)
12) *Hall, N. E., Conant, J. B.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3047 (1942)
13) *Hammett L. P.*, Physical Organic Chemistry, New-York and London, 1940, p. 46
14) *Hammett L. P., Deyrup, A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1900 (1939)
15) *Gillespie, R. J.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2493
16) *Rav, R.*, Indian J. Phys. Proc. Indian Ars. Cultivat Sci., **8**, 123 (1933); Chem. Zentralblatt 1937, II 4738
17) *Gillespie, R. J., Wasif, S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 204
18) *Claser, L.*, Z. Elektrochem., **4**, 373, 397 (1898)
19) *Bose, E.*, Z. Elektrochem., **5**, 153 (1898)
20) *Preuner, G.*, Z. phys. Chem., **59**, 670 (1907)
21) *Preuner, G., Ludlam, E. B.*, Z. phys. Chem., **50**, 682 (1907)
22) *Schukla, S. N., Walker, O. J*, Trans. Faraday Soc., **27**, 722 (1931)
23) *Fichter, Fr.*, Organische Elektrochemie, Dresden und Leipzig, 1942
24) *Schreiner*, Diplomarbeit, Dresden 1926, no *Müller, F.*, Z. Elektrochem., **33**, 568 (1927)
25) *Hopfgartner, R.*, Monatsh., **32**, 523 (1911)
26) *Müller, F.*, Z. Elektrochem., **33**, 568 (1927)
27) *De Bethune, A. J., Kimball, G. E.*, J. Chem. Phys., **13**, 52 (1945)
28) *Hoffmann, H.*, Z. Elektrochem., **27**, 442 (1921)
29) *Milbauer, J.*, Z. phys. Chem., **57**, 649 (1907)
30) *Окнин, И. В.*, Ж. прикл. хим., XXII, 1143 (1949)

Digitized by Google

Digitized by Google

Моћ лебдења суспензија*)

од

Бранимира Т. Милићевића

Моћ лебдења суспензија фитофармацеутских производа игра значајну улогу при њиховој примени те се зато као једна од основних карактеристика и наводи у појединим нормама (1-4). За лабораториско одређивање моћи лебдења углавном се користе, с већим или мањим успехом, три методе и то *Hengel-Reckendorfer*-ова (5), *Grohn*-ова (6) и *Fischer*-ова (7, 8), при чему се првој од ових метода даје предност, пошто дозвољава најбољу репродуктивност резултата.

Уколико се под изразом „моћ лебдења" подразумева

$$S = \left(\frac{m - \sum_i x_i}{m}\right) \cdot 100 \qquad (1)$$

однос (где је „$\sum_i x_i$" сума маса појединих седимената, а „m" укупна маса свих диспергованих честица у суспензији), који се у сличном облику углавном свуда користи наилази се, без обзира на употребљену методу и егзактност мерења, на тешкоће приликом интерпретације резултата. Наиме да би се дефинисала једна одређена моћ лебдења потребно је назначити серију података (као нпр. моћ лебдења је после 5 мин. 89,9%, после 15 мин. 80,0%, после 30 мин. 74,2% итд.) пошто „S" као функција времена даје једну криву која досад није аналитички детерминисана. *H. Zeumer* (9) предлаже да се вредности моћи лебдења изразе као функција логаритма времена, што несумњиво помаже очигледнијем тумачењу понашања ове комплексне величине у појединим случајевима, али не мења ништа битно у начину интерпретације резултата.

Полазећи од чињенице да се график логаритма моћи лебдења у функцији логаритма времена, може да претстави

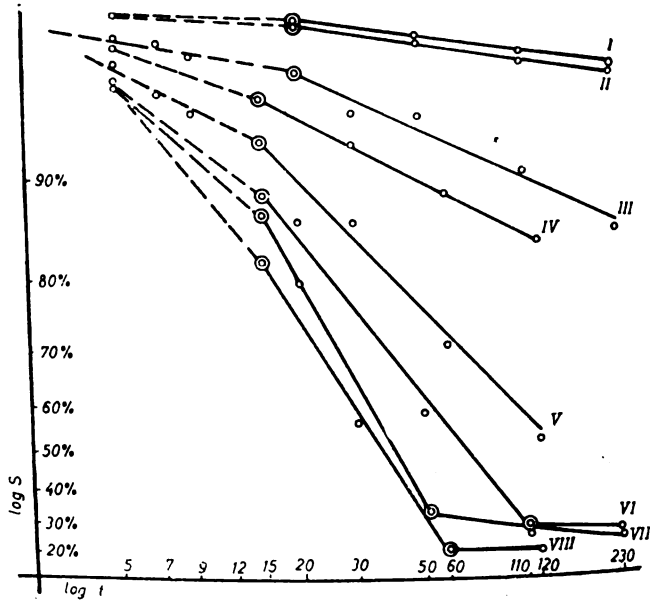
*) Саопштено на III саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

Digitized by Google

линеарним зависностима, покушали смо да дођемо до теориског образложења одређене суспензије као и да предложимо знатно упрошћенији начин за изражавање моћи лебдења.

Експеримeтални рад

Користећи *Hengel-Reckendorfer*-ову методу (5), која се састоји у одређивању маса седимената после одређеног времена, одредили смо моћ лебдења једне серије суспензија фитофармацеутских производа. На сл 1 у дијаграму с логари-



Слика 1
Моћ лебдења као функција времена

тамским координатама репродуковано је неколико карактеристичних примера и то:

I. Инострани препарат на бази γ-1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексана;

II. Домаћи препрат на бази γ-1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексана;

III. Инострани препарат на бази сумпора;

IV. Домаћи препарат на бази купро-окси-хлорида;

V. Домаћи препарат на бази купро-окси-хлорида;

Digitized by Google

VI. Домаћи препарат на бази 1,1,1,-трихлор-2,2-бис-(хлорофенил)етана;

VII. Домаћи препарат на бази 1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексана;

VIII. Домаћи препарат на бази оловоарсената.

Као што се из сл. 1 види експерименталне вредности задовољавају закон праве линије с карактеристичним преломима за времена од 15 до 20 минута и за вредности моћи лебдења испод 40%.

Теориско расматрање

Апстрахујући за прво време преломе који се појављују, може у општем случају да се напише

$$log\ S = log\ S_0 - b log\ (t+1) \qquad (2)$$

(где је „b“ коефициент правца, а „t“ време) у систему с трансформисаном временском координатом, што је нужно да би се избегле бесконачне вредности. Делогаритмовањем једначине (2) добива се

$$S = \frac{S_0}{(t+1)^b} \qquad (3)$$

односно после множења с „m“ и сабирањем вредности „mS_0“

$$S = \frac{\left[m - m\left(1 - \frac{m}{(t+1)^b}\right)\right]}{m} \cdot S_0 \qquad (4)$$

Упоређењем једначина (1) и (4) следује

$$S_0 = 100$$

$$\sum_i x_i = m\left(1 - \frac{1}{(t+1)^b}\right) \qquad (5)$$

Значи да једначина (4) односно (3) претставља аналитички израз за моћ лебдења као функцију времена. За коначне вредности од „b“ једначина претставља фамилију хипербола с асимптотама $S = O$ и $t = 1$, која за $t = O_0$ има вредност $S = S_0$, што може лако одмах да се уочи.

Пошто је „S_0“ арбитрерно изабрана вредност, у конкретном случају 100, то је за физичку формулацију појаве меродавно само „b“. Међутим прецизно динамичко третирање

Digitized by Google

кретања једне честице у суспензији под утицајем гравитационог поља, поготову кад се ради о суспензијама којима је стабилност поправљана накнадним поступцима, као што је то случај код фитофармацеутских производа, није проблем који може експлицитно да се реши. Постоје многобројни фактори који утичу на сумаран резултат као нпр. дисперзија честица, однос величина појединих група честица, облик честица, утицај додатих стабилизатора, интензивност *Brown*-овог кретања итд.

Посматрајући појаву с макроскопског гледишта, претпостављамо да је

$$b = K \cdot \overline{V} \tag{6}$$

(где је „K" константа пропорционалности, а „$\overline{V}$" средња брзина честица) и да је

$$\overline{V} = \frac{\Sigma n_i V_i}{n} \tag{7}$$

(где је „n" број честица).

Пошто се по *Stokes*-у може, за неку одређену брзину честице која се креће у флуиду, да стави

$$V_i = \frac{2(\rho - \rho')}{9\eta} \cdot g \cdot \rho_i^2 = D \cdot \rho_i^2 \tag{8}$$

(где је „ρ" односно „ρ_0" густина честица, односно флуида, „η" вискозност флуида „g" убрзање земљиног поља гравитације и „r" полупречник честице) следује да је

$$\overline{V} = \frac{D \sum_i n_i r_i^2}{n}$$

односно

$$b = K \cdot D \cdot \frac{\sum_i n_i r_i^2}{n} \tag{9}$$

Из односа (9) може да се оцени улога константе „K" која треба да води рачуна о свима факторима који проузрокују отступање честица од *Stokes*-овог закона, тј. несферичност, присутност стабилизатора итд. Према томе може да се стави

$$b = D \cdot \overline{R}^2 \tag{10}$$

где би „$\overline{R}$" било средњи привидни полупречник честица једне суспензије, односно сама моћ лебдења би могла да се изрази као

$$S = \frac{S_0}{(t + 1, D\overline{R}^2} \tag{11}$$

Digitized by Google

Дискусија резултата

Изложено извођење важи под претпоставком да серије експерименталних вредности, за сваки појединн случај, све леже на једној истој правој. Међутим како је из сл. 1 видљиво постоје два карактеристична прелома, при чему се у првом случају коефициент правца повећава, а у другом смањује.

Промене коефициента правца могу, пре свега, да настану због агломерације односно дезинтеграције честица суспензије или од евентуалних већих експерименталних отступања, која могу да се поткраду приликом мерења. Међутим, мало је вероватно да је и један од поменутих узрока у питању код посматраних правих, јер се преломи појављују систематски и правилно у одређеним областима.

Преломи који се појављују за времена од 15 до 20 минута и који су праћени повећањем коефициента правца, проузроковани су највероватније струјањима у самој суспензији, која потичу од узбуркавања суспензије приликом припреме. Тек после 15 до 20 минута седиментација може да се настави неометано од механичког кретања суспензије као целине. Ово доводи до важног закључка да су стварне вредности за моћ лебдења за прво пола часа маскиране споредним сметњама, те да се због тога не могу узимати у обзир приликом интерпретације резултата, као што је то досада био случај.

Преломи за вредности моћи лебдења испод 40% могу се тумачити постепеним успостављањем седиментационе равнотеже проузроковане *Brown*-овим кретањем.

Насупрот досадашњем начину изражавања моћи лебдења помоћу таблице података, на основу поменуте једначине (2) довољно је назначивање коефициента правца. Но како због поменуте промене коефицента правца константа $S_0 = 100$ није више специфична, мора да се употреби нека друга ордината нпр. S_{80} и коефициент правца после првог прелома, да би се добила права слика о моћи лебдења неке одређене суспензије. На овај начин постиже се с два податка исти резултат, као раније с читавом таблицом података, што у сваком случају претставља знатно упрошћење. За сваку сигурност саветно је моћ лебдења претставити дијаграмом.

Извод

Дата је математичка стилизација теорије појаве „моћ лебдења“, предлог за њену физичкохемиску интерпретацију, као и начин за упрошћено изражавање резултата. Теориске поставке су проверене на серији експеримената.

Институт за заштиту биља
Београд — Топчидер

Примљено 24 марта 1955

Digitized by Google

ZUSAMMENFASSUNG

Schwebefähigkeit von Suspensionen

von

Branimir T. Milićević

Es wurde eine mathematische Stilisation der Theorie der Schwebefähigkeit gegeben. Die physikalisch-chemische Interpretation und die Art und Weise für vereinfachte Auswertung der Resultate wurden vorgeschlagen. Die theoretischen Voraussetzungen wurden an einer Serie von Experimenten geprüft.

Institut für Pflanzenschutz
Beograd — Topčider

Eingegangen den 24 Marz 1955

Литература

1) *Zeumer, H.*, Nachrichtenbl. Biol. Zentralanst. Braunschweig, 1,107 ((1949)
2) *Zeumer, H., Fischer, W.*, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd., 2, 40 (1950)
3) *Zeumer H., Fischer, W.*, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd., 2, 40 (1950)
4) *Zeumer, H., Fischer, W.*, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd., 3, 136 (1951)
5) *Hengel Fr., Reckendorfer, P.*, Fortschr. Landw., 2, 686 (1927)
6) *Grohn, H.*, Chem. Fabr., 5, 325 (1932)
7) *Fischer, W.*, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd., 18, 97 (1938)
8) *Fischer, W.*, Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln, 2. Aufl., Berlin, 1951
9) *Zeumer, H.*, Nachrichtenbl. Dtsch. Phlanzenschutzd., 6, 57 (1954)

Digitized by Google

Зависност интензитета обојења од атсорбоване количине обојене материје

од

Слободана Кончар-Ђурђевића и Радивоја В. Планојевића

Проучавајући атсорпцију боја из разблажених водених раствора (1) нашли смо се пред проблемом одређивања количине метиленског плавог атсорбованог на силика-гелу, коме је дат облик филма. Услови основних огледа налагали су да се ова зависност испитује за динамичке услове атсорпције, још у неуравнотеженом систему. Због тога је требало атсорбовану количину дати у грамима по квадратном сантиметру спољње површине атсорбенса (g/cm^2), а не у грамима по граму атсорбенса (g/g) као што се то обично чини. Свакако да су врло мале количине атсорбованог метиленског плавог, које смо оценили на основу претходних огледа да не се кретати око 10^{-5} g/cm^2, захтевале да се испитивања врше неким поступком семимикро-анализе. *H. O. Moraw*-ов (2) привлачан предлог, с обзиром на егзактност, да се метиленско плаво пре одређивања, када је у смеши с чврстом материјом, екстрахује а затим одређује неким познатим поступком, код нас није могао бити искоришћен због специјалног карактера система. Били смо зато приморани да атсорбовану количину одређујемо колориметриски, непосредно на самом атсорбенсу. Од две могућности које су нам стајале на расположењу: да колориметришемо обојене филмове атсорбенса у пропуштеној или у дифузно одбијеној светлости, прихватили смо другу, пошто је прва захтевала униформну дебљину атсорбенса, што ми нашом техником справљања филма (3) ни у ком случају нисмо могли постићи.

Зависност интензитета обојења од количине атсорбоване материје испитивали су многи аутори, нарочито с обзиром на текстилне сировине и хартију, па и ми (4). Оно што чини рад који овде излажемо карактеристичним, поред атсорпционог система са којим смо радили, свакако је и одговор на питање: постоји ли каква разлика у интензитету обојења објекта ако се овај боји статичком или динамичком атсорпцијом, када још није постигнута атсорпциона равнотежа.

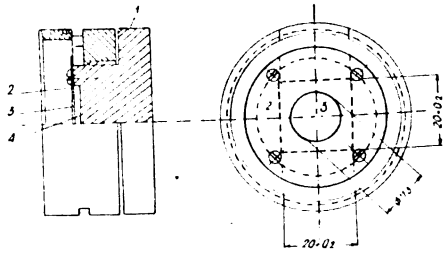
Digitized by Google

Методика и техника рада

Врло мале количине боје које се атсорбују по ограниченој површини нашег објекта и колориметриско одређивање на самом објекту захтевали су да се ради са мањим количинама раствора, мањих концентрација, како би промене обојења које настају на њима после атсорпције могле бити лако уочене и са довољном прецизношћу одређене. За наш атсорбенс, силика-гел у облику филма површине $20 \times 20\ mm$, показали су се као најподеснији почетни водени раствори метиленског плавог (медицинал) који садрже 0,000075, 0,0001, 0,00025, 0,0005, 0,00075 и 0,001 *теж.* % ове боје. Усвојене концентрације раствора задржали смо током целог рада. Више концентрације ове боје бојиле су објекат врло брзо до нежељених, врло интензивних обојења неподесних за колориметрисање. За поједине огледе атсорпције узимано је 25 односно 50 *ml* неког од наведених раствора и у њему је објекат држан одређено време, што је зависило од количине обојене материје коју смо желели везати за атсорбенс.

Атсорбовану количину метиленског плавог одређивали смо колориметрисањем раствора пре и после атсорпције. Претходно смо помоћу раствора наведених познатих концентрација добили баждарну криву, наносећи на апсцисну осу концентрације раствора, а на ординатну фотострују, односно скретање галванометра колориметра. На тај смо начин могли непосредно одређивати концентрације раствора после атсорпције, те тако и тежину атсорбоване боје. Објекти су нам биле алуминијумске плочице ($20 \times 20 \times 1{,}5\ mm$) превучене само с једне велике површине филмом силика-гела дебљине око 0,1 *mm*. Претходним огледима уверили смо се да се метиленско плаво у врло малој количини везује за металну површину алуминијума, тако да настала промена концентрације пре и после атсорпције не изазива никакву реакцију нашег колориметра. Растворе метиленског плавог колориметрисали смо *Lange*-овим „Becherglas-Kolorimeter"-ом снабдевеним селеновим фото-елементом.

Интензитет обојења атсорбенса одређиван је колориметром за колориметрисање чврстих површина у дифузној одбијеној светлости, наше конструкције (5). Да би се могло радити са плочицама наведених димензија, морали смо реконструисати постоље колориметра. На слици 1 схематски је приказано ово ново постоље нашег колориметра.



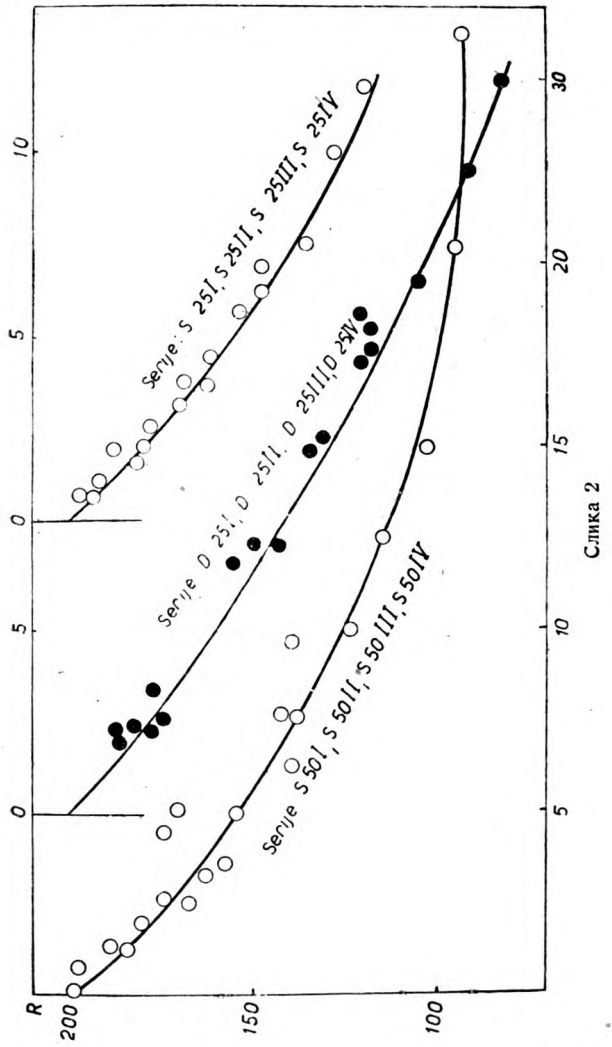
Слика 1

Објекат, алуминијумска плочица, помоћу притезача (1) притеже се уз лимену плочу (2) на којој је урезан кружан отвор (3) пречника од 11,3 *mm*. Млаз светлости долазећи из извора светлости колориметра, пада на површину објекта који је фиксиран испод кружног отвора (4) дифузно се о њу одбија, пролази кроз оптички систем и изазива у селеновом фотоелементу фотострују, која се региструје, преко „Multiflex" галванометра осетљивости $4{,}4 \times 10^{-9}$ A по подеоку. Потребна прецизност мерења постизавана је употребом струје константног напона, коју смо узимали преко *Weatston*-овог моста, из акумулаторске батерије великог капацитета. Пре колориметрисања подешавано је да скретање галванометра буде на максималној подели скале (200) када се ради са необојеним објектом, а на нултој подели када на фотоелеменат не пада никаква светлост. Значи, нашим мерењима одређивали смо релативну дифузно рефлектовану светлост о површину атсорбенса.

Digitized by Google

Интензитети обојења при статичкој атсорпцији

Атсорпцију из непокретног раствора вршили смо у малим цилиндричним пехарима (пречника 40 *mm*), у које смо



Слика 2

стављали 25 односно 50 *ml* раствора познате концентрације; у њих смо затим пажљиво потапали објекте, атсорбенсом

Digitized by Google

окренутим на више, и излагали атсорпцији одређено време. После атсорпције објекат је вађен, сушен и сув колориметрисан.

Статичка атсорпција (означаваћемо је у будуће са S) вршена је из 25 *ml* раствора (серија *S 25*), односно из 50 *ml*

Таблица 1

Статичка атсорпција S 25 II

Број плочице	Рефлексија Мерење I	Мерење II	Мерење III	Средња вредност	Атсорбовано g/cm²
Необојена	200	200	200	200	—
1	198	197	196	197	0,000000625
2	190	190	191	190,3	0,0000009375
3	178	178	178	178	0,00000250
4	162	162	162	162	0,000004375
5	147	147	148	147,3	0,00000625
6	135	137	136	136	0,00000750

раствора (серија *S 50*) за време од 10, 30, 60 и 180 минута (што је означено поред ознака серије римским бројевима I, II, III односно IV). У сваком од усвојених временских интервала вршена је атсорпција из 6 раније наведених раствора тако да је за статичку атсорпцију извршено укупно 48 огледа. У таблици I приказани су резултати мерења једног дела серије S 25 II.

Сваки објекат је колориметрисан по три пута и узимана је средња вредност, сматрајући да због добре репродуктивности није потребан већи број мерења.

Збирни резултат мерења статичке атсорпције из 25 *ml* раствора: S 25 I, S 25 II, S 25 III, S 25 IV усвојених концентрација, приказан је на сл. 2, тако што су нађене количине атсорбоване материје нанете на апсцисну осу, а на ординатну одговарајућа скретања на галванометру. Види се да за мање количине атсорбоване боје постоји линеарна зависност између фотострује и атсорбоване материје.

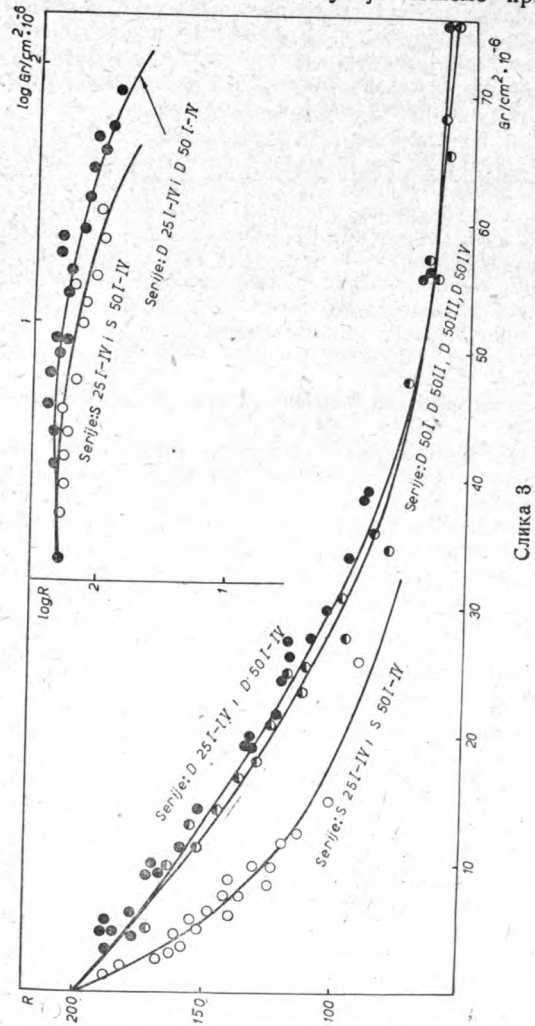
Збирни резултати статичке атсорпције из 50 *ml* раствора: *S 50* I, *S 50* II, *S 50* III, и *S 50* IV усвојених концентарија приказани су такође на сл. 2.

Могло се очекивати, што је и потврђено, да су објекти који су се налазили под аналогним условима као и објекти у серији *S 25* интензивније обојени од ових претходних. То је последица чињенице што у другом случају по јединици површине долази већи број молекула боје, због чега је

Digitized by Google

тренутна концентрација већа, што повлачи за собом бржу атсорпцију молекула у истом времену.

Пошто су услови атсорпције у оба низа серија били исти, то смо очекивали да оба случаја можемо приказати



Слика 3

једном кривом, која би потврдила да влада иста зависност интензитета обојења од количине атсорбоване материје. Потврду ове претпоставке налазимо у заједничкој кривој на сл. бр. 3 — леви дијаграм доле. На тај смо начин дошли до

Digitized by Google

емпиријске функције фотострује — количина атсорбоване материје, која у логаритамском систему не даје праву линију, што значи да није експоненцијалног карактера (сл. 3 десни дијаграм горе).

Захваљујући доста добро дефинисаној континуалној зависности фотострује, т. ј. интензитета обојења од атсорбоване количине боје, могућно је ову колориметриски одредити, само ако се располаже претходно баждарном кривом, добијеном под сличним условима атсорпције.

Ако се упореде резултати серије *S 25* и серије *S 50* видеће се да постоји неколико случајева у којима су атсорбоване исте количине боје за различите услове атсорпције. Из концентрованијих раствора атсорбује се иста количина боје за краће време него из разблаженијих. Једнако скретање галванометра у оба случаја била је директна потврда за добру репродуктивност. Она се, обично, понављањем самог огледа, кретала у границама од око $\pm$ 2 подеока од средње вредности претстављене кривом линијом.

Интензитети обојења при динамичкој атсорпцији

При проучавању зависности интензитета обојења од количине атсорбоване материје под условима динамичке атсорпције концентрација раствора, времена излагања и количине раствора остали су исти као и у претходним испитивањима. Пошто се при динамичкој атсорпцији јавља још један фактор више, брзина, а у случају турбуленције, узбурканост флуида, што утиче на брзину атсорпције, морали смо на њега обратити пажњу, како бисмо га могли за сваки оглед што боље репродуковати. Кретање флуида постизали смо интензивним мешањем раствора стакленом спиралном мешалицом, изнад објекта.

Означавајући серије мерења добијене под условима динамичке атсорпције са *D* и задржавајући све остале ознаке као и при статичкој атсорпцији приказали смо на сл. 2 серију *D 25 I, D 25 II, D 25 III* и *D 25 IV*, а на сл. 3, лево доле, серије *D 50 I, D 50 II, D 50 III* и *D 50 IV*.

У поређењу са статичком атсорпцијом за иста времена и исте концентрације, атсорбенси обојени динамичком атсорпцијом били су интензивније обојени што је значило да је брзина атсорпције била већа; ово је у сагласности са искуством и теориским поставкама.

Наношењем добијених вредности у заједнички координатни систем (сл. 3 дијаграм лево доле) види се да је могућно све тачке обухватити једном кривом независно из колике је запремине раствора атсорпција вршена.

Током рада очекивали смо да ће бити могућно све тачке добијене наведеним огледима обухватити само једном

Digitized by Google

кривом, што би физички значило да ће истој атсорбованој количини боје, независно да ли се ради о статичкој или динамичкој атсорпцији, одговарати исти интензитет обојења. Слика 3 показује да смо се преварили у очекивању: за исту количину атсорбоване боје при динамичкој атсорпцији показује се веће скретање галванометра него при статичкој, што значи да је интензитет обојења слабији, због чега је рефлексија већа. Ово се још боље огледа ако се обојене криве прикажу у логаритамским координатама (сл. 3 горе десно).

Види се да се са порастом количине атсорбоване материје криве статичке и динамичке атсорпције приближавају заједничкој вредности. Тако би се у нашем случају за количину од око 8×10^{-5} g/cm^2 атсорбованог метиленског плавог ове две криве пресекле. Оне треба да се пресеку и у тачки (0,200), у случају када атсорбенс није обојен уопште.

Дискусија добијених резултата

На сличне радове овом нашем и на евентуална теориска објашњења запаженог феномена нисмо у литератури наишли. Наше објашњење почива на чињеници да се атсорпција у филму силика-гела врши слојевито, од слободне површине ка граничној, додирној површини са металом. Различити интензитети обојења филма атсорбенса, када је атсорбована иста количина боје, добиће се ако је сва боја атсорбована, на пример, само на слободној површини или ако је равномерно распоређена по целој маси, или је сва највећим делом сконцентрисана на граничној површини према металу. Док ће у овом првом случају рефлексија светлости, због највеће концентрације молекула на самој површини због појачане атсорпције одговарајућих таласних дужина бити најслабија, дотле ће светлост у трећем случају због знатне дифузне рефлексије о честице силика-гела, на свом путу до обојеног слоја бити највећим делом рефлектована и на тај начин дати утисак обојења слабијег интензитета.

Друга чињеница која може да послужи за објашњење запаженог феномена је да се молекули атсорптива непрекидно крећу кроз порозну масу атсорбенса слободном дифузијом и миграцијом по самој површини атсорбенса. Порекло слободних молекула у порама је тројако: конвекцијом пренетих у саме поре, уколико постоји груба рапавост; пренетих дифузијом или због динамичке молекуларне природе атсорпције, ослобођених са површина на којима су били атсорбовани. Уколико дубље продиру у масу атсорбенса, утолико више преовлађују слободни молекули настали овим последњим механизмом.

Равлика интензитета обојења атсорбенса као последица статичке или динамичке атсорпције, када је атсорбована

Digitized by Google

иста количина боје, указује на то да је при статичкој атсорпцији више молекула атсорптива везано по површини, него при динамичкој. Због споре дифузије молекула боје из раствора, при статичкој атсорпцији ови се потпуно атсорбују по површини, и због спорог повећања градијента концентрације, моторне силе дифузије споро продиру у дубину, у масу атсорбенса. Код динамичке атсорпције дифузија, потпомогнута интензивном конвекцијом преноси брзо велике количине атсорптива до слободне површине филма атсорбенса, ради чега овај због тако награђеног великог градијента концентрације, бива интензивно и непрекидно потискиван у масу атсорбенса, што изазива запажену разлику интензитета обојења. Једнаки интензитети обојења када је атсорбована велика количина боје говоре о подједнаком засићењу целе масе филма у оба случаја атсорпције, које се постиже брзо због великог градијента концентрације; или се ради о моћном слоју тако великог броја атсорбованих молекула близу површине да светлосни ефекат који они дају прекрива ефекте који долазе од слојева испод њих.

Извод

Проучавана је зависност интензитета обојења атсорбенса силика-гела од количине атсорбованог метиленског плавог при статичкој и динамичкој атсорпцији када равнотежа система није успостављена. Атсорбована количина је одређивана колориметрисањем раствора пре и после атсорпције и дата је у грамима по квадратном сантиметру спољне површине атсорбенса који је имао облик филма. Нађено је да зависност интензитета обојења атсорбенса од атсорбоване количине боје и при статичкој и при динамичкој атсорпцији није експоненцијалног карактера. У случајевима када су атсорбоване по јединици површине филма атсорбенса исте количине боје, интензитет обојења добијен при динамичкој атсорпцији слабији је од интензитета обојења добијеног при статичкој атсорпцији. Ово је објашњено дубљим продирањем молекула боје у масу атсорбенса у случају динамичке атсорпције. При дужем излагању атсорпцији из већих концентрација интензитети обојења се за оба услова атсорпције изједначују.

Технолошки факултет
Завод за Неорганску хемиску технологију
Београд

Примљено 11 октобра 1954.

Digitized by Google

SUMMARY

Dependence of the Coloration Intensity of the Adsorbent on the Quantity of the Adsorbed Coloured Matter

by

Slobodan Končar-Djurdjević and Radivoj V. Planojević

A study was made on the dependence of the coloration intensity of the adsorbent, silicagel, on the quantity of methylene blue adsorbed under the conditions of static and dynamic adsorption when the equilibrium of the system was not established. The adsorption was done from 25 and 50 cm^3 of solution of 6 different concentration in four time intervals. The adsorbed quantity was determined by colorimetric measurements of the solution, before and after adsorption,and is given in grams per sq. centimeter of the surface area of the adsorbent which was in the form of a film. It was found that the dependence of the coloration intensity of the adsorbent on the adsorbed quantity of the coloured matter, both in the static and in the dynamic adsorption, is not of an exponential character. In the cases when per unit area of the adsorbent film the same quantities of coloured matter are adsorbed the coloration intensity obtained in the dynamic adsorption is lower than that obtained in the static adsorption. We explain this by a deeper penetration of the coloured matter into the pores of the adsorbent when the dynamic adsorption is in question. In a longer exposition to an adsorption from higher concentrations the coloration intensities for both conditions of adsorption become equal.

Faculty of Technology
Institut of Anorganic Technology
Beograd

Received Oktober 11, 1954

Литература

1) *Кончар-Ђурђевић*, С., Nature, **172**, 858 (1953).
2) *Morav*, *H. O.*, Chem. Zentr., **1924** II, 2414
3) *Кончар-Ђурђевић*, *С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **14**, 233 (1949)
4) *Кончар-Ђурђевић*, *С.*, *Дмитровић*, *А.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **17**, 297 (1952)
5) *Кончар-Ђурђевић*, *С.*, *Јоксимовић-Тјапкин*, *С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **17**, 369 (1952)

Digitized by Google

Добивање симетричних бисамида који садрже у амидном остатку алицикличне, кондензоване или хетероцикличне прстенове

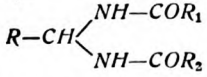
од

Јелене Бојановић, Вере Ванђел, Михаила Љ. Михаиловића
и Ђорђа Стефановића

Досада су били познати само они бисамиди чији амидни остаци садрже радикале алифатичног или ароматичног карактера (I) (1).

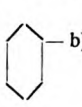
Да би се допунила ова класа једињења награђено је неколико симетричних алкилиден- и арилиден-*N,N*-бисамида, који у амидном остатку садрже алициклична, кондензована и хетероциклична језгра (II, III).

Кондензацијом ацеталдехида и бензалдехида с амидима циклохексан-карбонске киселине, α-нафтоеве киселине и никотинске киселине, награђени су одговарајући бисамиди, и то: етилиден-*N,N*-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIa); бензилиден-*N,N*-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIIa); етилиден-*N,N*-бисамид α-нафтоеве киселине (IIb), бензилиден-*N,N*-бисамид α-нафтоеве киселине (IIIb); етилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине (IIc) и бензилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине (IIIc).

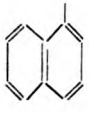


I) R = алкил-, арил- или фурил-радикал
R_1, R_2 = алкил- или арил-радикали

II) $R = CH_3$-

a) $R_1 = R_2 =$  b) $R_1 = R_2 =$ c) $R_1 = R_2 =$

III) $R = C_6H_5$-

a) $R_1 = R_2 =$ b) $R_1 = R_2 =$  c) $R_1 = R_2 =$

За разлику од осталих бисамида, који се могу добити загревањем алдехида и амида киселина у анхидриду сирћетне

Digitized by Google

киселине у повољним приносима (2, 3), неки од ових бисамида постају само директним загревањем алдехида и амида киселина на обичном или повишеном притиску. При добивању етилиден-*N,N*-бисамида (II), било да су кондензације вршене у присуству анхидрида сирћетне киселине или без њега, употребљен је вишак ацеталдехида, због његове лаке испарљивости, а при кондензацијама с бензалдехидом (III) у свим случајевима употребљен је вишак амида киселине.

Етилиден-*N,N*-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIa), етилиден-*N,N*-бисамид α-нафтоеве киселине (IIb) и бензилиден-*N,N*-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIIa) добивају се загревањем алдехида и амида киселина у анхидриду сирћетне киселине на воденом купатилу.

Етилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине (IIc) и бензилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине (IIIc) нису могли да се награде у присуству анхидрида сирћетне киселине; они су добивени загревањем амида никотинске киселине с ацеталдехидом у затопљеној цеви на 150°, односно с бензалдехидом на 150—155°. Исто тако и бензилиден-*N,N*-бисамид α-нафтоеве киселине (IIIb) не може се синтетизовати на уобичајени начин, већ само загревањем алдехида и амида киселина на 150—155°, у отсуству анхидрида сирћетне киселине. Ово је вероватно последица стерног утицаја који се нарочито испољава код α-супституисаних деривата нафталина.

Награђени бисамиди понашају се слично досада познатим бисамидима. При загревању делимично сублимују а остатак се топи на високој температури (изнад 200°). Дужим загревањем на температури топљења распадају се. Ово претставља разлику од досада познатих бисамида који су на вишим температурама мање стабилни те се при топљењу одмах распадају. Не сублимују етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине. Сви бисамиди кристализују у безбојним, сјајним, издуженим призмама. Растварају се при загревању у алкохолу, ацетону, бензолу, хлороформу. У кључалој води се такође растварају осим етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамида циклохексан-карбонске киселине. У етру су практично нерастворни, изузев бензилиден-*N,N*-бисамида α-нафтоеве киселине, који се загревањем раствара и етилиден-*N,N*-бисамида α-нафтоеве киселине који се раствара, али знатно теже. У петролетру се не растварају, изузев бензилиден-*N,N*-бисамида α-нафтоеве киселине, који се нешто раствара и у овом растварачу.

Етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамиди никотинске киселине нису се могли пречистити кристализацијом из органских растварача, него су кристалисани из воде. Напомињемо да је справљање бисамида никотинске киселине вршено и у циљу даље студије антипелагричног дејства ових једињења.

Сви бисамиди добивени су у приносима који се крећу од 53—93%.

Digitized by Google

Покушај да се кондензују *N*-моносупституисани амиди киселина с ароматичним алдехидима није пошао за руком. Вишак ацетанилида загреван је више часова на воденом купатилу с бензалдехидом у анхидриду сирћетне киселине, у парафинском купатилу на 150° и у затопљеној цеви на 150—160°, али супстанце нису реаговале. Ацетанилид и бензалдехид загревани у отсуству анхидрида сирћетне киселине, у затопљеној цеви на 160° за време од 6 часова нису реаговали.

Експериментални део

(Тачке топљења нису кориговане)

1) Етилиден-N,N-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIa)

У балон од 100 cm^3, снабдевен усправним кондензатором на чијем се горњем крају налази калцијум-хлоридна цев, стави се 7,9 *g* (45 × 1/25 *мола*) ацеталдехида, 10,16 *g* (2×1/25 *мола*) амида циклохексан-карбонске киселине (4) и 20 cm^3 анхидрида сирћетне киселине, па се смеса загрева 15 минута на воденом купатилу. После овог времена балон с очврслом реакционом смесом затвори се и стави на лед. Охлађена кристална маса цеди се на бухнеровом левку. Добро оцеђени кристали пренесу се у чашу, дода 20 cm^3 етра, добро измеша и поново цеди. Добивено је 5,8 *g* безбојних кристала, а накнадним таложењем филтрата етром још 0,2 *g* (принос 53,5%).

Сирова супстанца се топи на 240°. Прекристалисана два пута из етил-алкохола има тачку топљења 240,5—241° (делимично сублимује).

Анализа за $C_{16}H_{28}O_2N_2$ (280,40)

израчунато	*C*, 68.53 %; *H*, 10.07 %
нађено	*C*, 68.37 %; *H*, 10.18 %

2) Етилиден-N,N-бисамид α-нафтоеве киселине (IIb)

7,9 *g* (4,5×1/25 *мола*) ацеталдехида, 10,26 *g* (1,5×1/25 *мола*) амида α-нафтоеве киселине (5) и 30 cm^3 анхидрида сирћетне киселине, загрева се као под 1) четири часа на воденом купатилу. За време загревања смеса постане течна па затим потпуно очврсне. Добро запушени балон у коме се вршило загревање остави се да стоји на леду за један час и цеди на бухнеровом левку. Оцеђени кристали изаперу се с мало етра. Добивено је 8,3 *g* беле кристалне супстанце, а накнадним таложењем филтрата етром још 0,18 *g* (принос 58%).

Сирова супстанца има тачку топљења 201°; прекристалисана из етил-алкохола три пута даје безбојне игличасте кристале који се топе на 237,5—238,5° (делимично сублимују).

Анализа за: $C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368,42)

израчунато	*C*, 78.24 %; *H*, 5.47 %
нађено	*C*, 78,18 %; *H*, 5.49 %

3) Етилиден-N,N-бисамид никотинске киселине (IIc)

Смеса од 7,9 *g* (4,5×1/25 *мола*) ацеталдехида и 9,76 *g* (2×1/25 *мола*) амида никотинске киселине (6) загрева се у затопљеној цеви на 150° четири часа. Мрко обојена, сирупаста реакциона смеса стави се у ерленмајер и остави преко ноћи на 0°. Очврсла смеса се цеди под притиском. Добивено је сирове супстанце 13,24 *g*, (принос 61,3 % рачунајући на амид) т.т. 178°. Лепљива кристална маса се пребаци у чашу, дода 10 cm^3 апсолутног етил-алкохола, добро измеша и цеди. Ослобођена алдехидних смола,

Digitized by Google

бела сирова супстанца топи се на 189—191°. За пречишћавање узето је 2 *g* сирове супстанце, која се прекристалише из 30 *cm*³ кључале воде с додатком 0,1 *g* животињског угља. Раствор се цеди и остави на хладноћи да кристализује, па поново још два пута кристализује из воде, при чему се добива сјајна бела кристална супстанца која се топи на 221—222°.

Анализа за: $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (270,28)

израчунато *C*, 62,21 %; *H*, 5.22 %
нађено *C*, 62.14 %; *H*, 5.47 %

4) Бензилиден-N,N-бисамид циклохексан-карбонске киселине (IIIa)

Смеса од 4,24 *g* (1/25 *мола*) бензалдехида, 15,24 *g* (8×1/25 *мола*) амида циклохексан-карбонске киселине (4) и 80 *cm*³ анхидрида сирћетне киселине загрева се као под 1) четири часа на воденом купатилу. За време загревања смеса постане течна а затим очврсне. По завршеном загревању балон се запуши и стави на лед, па се после једног часа кристална маса цеди. Добро оцеђени кристали пребаце се у чашу, дода се 20 *cm*³ етра, добро измеша и цеди. Добивено је 9,9 *g* сирове супстанце, а накнадним таложењем филтрата етром још 0,1 *g* (принос 73,2 %) т.т. 247°. Кристални талог прекристалише се из смесе алкохол-ацетон два пута. Тако су добивени безбојни игличасти кристали т.т. 247,5° (делимично сублимују).

Анализа за: $C_{21}H_{30}O_2N_2$ (342,47)

израчунато C, 78.65 %; *H*, 8.83 %
нађено *C*, 73.69 %; *H*, 8.80 %

5) Бензилиден-N,N-бисамид α-нафтоеве киселине (IIIb)

Смеса од 4,24 *g* (1/25 *мола*) бензалдехида и 18,68 *g* (2×1/25 *мола*) амида α-нафтоеве киселине (5) загрева се у балону од 100 *cm*³, снабдевеним дугачким ваздушним кондензатором, за четири часа у парафинском купатилу на 150—155°. Чврста реакциона смеса охлади се на леду и цеди на воденој пумпи. Добивени кристали исперу се на цедилу с мало етра. Сирове супстанце је добивено 16 *g* (принос 93%), т.т. 240°. Прекристалисана три пута из хлороформа има тачку топљења 251° (делимично сублимује).

Анализа за: $C_{29}H_{22}O_2N_2$ (430,48)

израчунато *C*, 80.91 %; *H*, 5.15 %
нађено *C*, 81.00 %; *H*, 5.28 %

6) Бензилиден-N,N-бисамид никотинске киселине (IIIc)

Смеса од 4,24 *g* (1/25 *мола*) бензалдехида и 9,76 *g* (2×1/25 *мола*) амида никотинске киселине (6) загрева се као под 5) за шест часова на 150—155°, у парафинском купатилу. Отворено жута обојена реакциона смеса сипа се у ерленмајер и остави преко ноћи на 0°. Кристаласто очврсла маса цеди се под притиском. Оцеђени кристали пребаце се у чашу, дода 30 *cm*³ етра, добро измеша и цеди. Добивено је 8,71 *g* сирове супстанце (принос 66 %), т.т. 153°. За пречишћавање је узето 4 *g* супстанце која се прекристалише из 150 *cm*³ воде с додатком 0,06 *g* животињског угља. Кристализација се понови још два пута. Добивени су безбојни сјајни, игличасти кристали, т.т. 223—224°.

Анализа за: $C_{19}H_{16}O_2N_4$ (332,35)

израчунато *C*, 68.66 %; *H*, 4.85 %
нађено *C*, 68.51 %; *H*, 4,93 %

Digitized by Google

Закључак

Награђени су алкилиден- и арилиден-*N,N*-бисамиди киселина који садрже алицикличне, кондензоване и хетероцикличне прстенове у молекулу, и то: етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамид циклохексан-карбонске киселине, етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамид α-нафтоеве киселине и етилиден- и бензилиден-*N,N*-бисамид никотинске киселине.

Овим је допуњена класа бисамида, јер су досада били познати само бисамиди алифатичних и ароматичних киселина.

Хемиски институт
Београд
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 16 новембра 1954

SUMMMARY

The Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Alicyclic, Condensed and Heterocyclic Rings in the Amide Rest

by

Jelena Bojanović, Vera Vanđel, Mihailo Lj. Mihailović and Djordje Stefanović

Only those bisamides have been hitherto prepared which contain aliphatic and aromatic radicals in the amide rest (I) (1).

In order of completing this class of compounds several new symmetrical alkylidene- and arylidene-*N,N*-bisamides have been now synthesised which contain alicyclic, condensed and heterocyclic ring systems in the amide rest of the molecule (II, III).

By condensing acetaldehyde and benzaldehyde with amides of cyclohexanecarboxylic acids, α-naphthoic acid and nicotinic acid, the corresponding bisamides are obtained, namely: ethylidene-*N,N*-bisamide of cyclohexanecarboxylic acid (IIa), benzylidene-*N,N*-bisamide of cyclohexanecarboxylic acid (IIIa); ethylidene-*N,N*-bisamide of α-naphthoic acid (IIb), benzylidene-*N,N*-bisamide of α-naphthoic acid (IIIb); ethylidene-*N,N*-bisamide of nicotinic acid (IIc) and benzylidene-*N,N*-bisamide of nicotinic acid (IIIc).

In contrast to the previously known bisamides, which are best prepared by heating on the water-bath the aldehyde and acid amide in acetic anhydride (2, 3), several of the bisamides described in the present paper are not obtainable by this method, but must be prepared by directly heating the reactants under atmospheric pressure or in sealed tubes. Thus, the benzylidene-

Digitized by Google

N,N-bisamide of α-naphthoic acid (IIIb) is not formed under usual conditions, but is produced in the absence of acetic anhydride at 150—155°, whereas the condensation of nicotinic acid amide with acetaldehyde or benzaldehyde necessitates even more drastic conditions and must be carried out in sealed tubes at 150° and without acetic anhydride. The ethylidene-*N,N*-bisamides of cyclohexanecarboxylic acid (IIa) and of α-naphthoic acid (IIb), as well as the benzylidene derivative of cyclohexanecarboxylic acid (IIIa), however, have been prepared according to the usual procedure, in the presence of acetic anhydride and by heating the compounds on the water-bath.

The preparation of ethylidene-*N,N*-bisamides (II) requires an excess of acetaldehyde, because of its volatility, while the benzylidene derivatives (III) were obtained by using an excess of acid amide.

The bisamides thus obtained have similar properties to the bisamides formerly described. They are all colorless, crystalline solids which melt at high temperatures (above 200°) with partial sublimation. They are soluble in hot ethanol, acetone, benzene, chloroform and in boiling water, with the exception of cyclohexanecarboxylic acid amide derivatives which do not dissolve in water. In diethyl ether and petrolether the new bisamides are practically insoluble; only the benzylidene-*N,N*-bisamide of α-naphthoic acid is partially soluble in both solvents on heating.

Attempts to condense-*N*-substituted acid amides, such as acetanilide, with benzaldehyde were unsuccessful. Heating of the compounds with or without acetic anhydride on the water-bath, at 150° or in a sealed tube at 150—160°, for shorter and longer periods of time, failed to produce the expected bisamide, and only the starting products were recovered unchanged.

Institute of Chemistry
Beograd

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received November 16, 1954

Литература

1) *Бојановић, Ј.* Дисертација (у штампи), где је наведена сва досадашња литература о бисамидима
2) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Org. Chem., 17, 816 (1952); Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) 18, 81 (1953)
3) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 579 (1953)
4) *Aschan, O.*, Ann., 271, 264 (1892)
5) *Hofmann, A. W.*, Ber., 1, 41 (1868)
6) *LaForge, F. B.*, J. Am. Chem. Soc., 50, 2479 (1928)

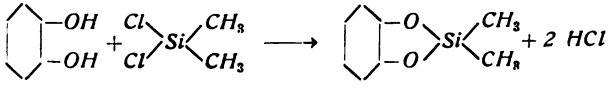
Digitized by Google

О производима кондензације алкилхлорсилана и двовалентних фенола II.

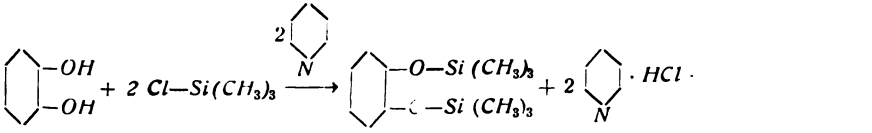
од

Слободана Д. Радосављевића, Михаила С. Јаћовића и Милосава Д. Драгојевића

За разлику од испитивања реакција кондензације метилхлорсилана са хидрохиноном (1), при коме је сам ток реакције довео до тога да се тежиште рада пребаци на добијање и дефинисање новог типа органосилицијумовог ланчастог полимера, испитивање кондензације метилхлорсилана са пирокатехином требало је да доведе до стварања и издвајања појединих мономера. Ова претпоставка је заснована на чињеници да је код пирокатехина растојање хидроксилних група знатно мање (1,45 $\mathring{A}$), но у случају хидрохинона (2,91 $\mathring{A}$), тако да реакција са диметилдихлорсиланом *(DDS)* и метилтрихлорсиланом (*MTS*) треба да доведе до тога да обе хидроксилне групе пирокатехина лакше реагују са атомима хлора са истог силицијумовог атома, него са два разна силицијумова атома. Ова се претпоставка показала као тачна. Поред тога покушало се са извођењем реакције кондензације на више начина. Тако, поред раније наведеног начина по коме се загревањем раствора пирокатехина и *DDS* у етру, реакција одвија уз издвајање хлороводоника:

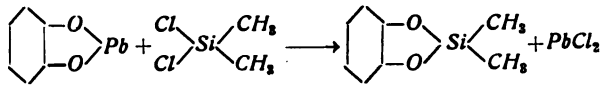


извршен је покушај да се додатком активног угља ово издвајање гаса учини много интензивнијим и реакција тиме знатно убрза. У другим пробама сличним растворима додаван је пиридин као акцептор издвојеног хлороводоника, на пример:



Digitized by Google

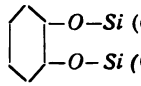
Најзад, у неким је пробама извођена реакција метилхлорсилана не са пирокатехином као таквим, већ са оловопирокатехином:



Продукти реакције кондензације, после издвајања и пречишћавања поновном дестилацијом, анализирани су на садржај силицијума оксидацијом концентрованом сумпорном киселином у платинском лончићу (2), као и на садржај пирокатехиновог остатка, методом коју смо разрадили током ових радова (3).

Тако су добивена следећа нова једињења:

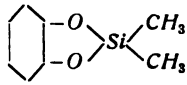
1) Реакцијом триметилхлорсилана и пирокатехина добивено је дефинисано једињење:



1,2-бис-(триметилсилокси) бензол (I)

које је на собној температури лако покретљива, безбојна течност карактеристичног мириса; тачка кључања 220° на 755 *mm Hg*. Стајањем на влажном ваздуху слабо подлеже хидролизи при чему добија жуту боју, јер се хидролизом ослобођени пирокатехин оксидише до хинона, што се догађа и у случајевима хидролизе других пирокатехинових деривата. Под дејством топле воде разлаже се лагано, а под утицајем топлих разблажених киселина и алкалија хидролизује се потпуно.

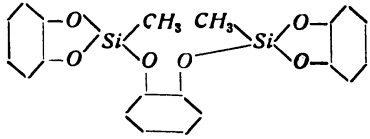
2) Реакцијом диметилдихлорсилана и пирокатехина добивено је и дефинисано једињење:



диметилпирокатехилсилан (II)

у облику безбојних кристала; тачка топљења око 75°, тачка кључања 108-110° на 17 *mm Hg*. Једињење подлеже делимичној хидролизи стајањем на влажном ваздуху, а при дејству кључале воде хидролизује се потпуно.

3) Реакцијом метилтрихлорсилана и пирокатехина добијено је и дефинисано једињење:



1,2-бис-(метилпирокатехилсилокси) бензол (III)

које на собној температури очвршћава у безбојну стакласту

Digitized by Google

масу. Ни после стајања у току више месеци маса није искристалисала. Тачка кључања око 240° на 17 *mm Hg*. Слабо подлеже хидролизи; дејством разблажених киселина и алкалија на топло може се извести потпуна хидролиза овог једињења. Испољава извесне особине смола.

Експериментални део

1) *Триметилхлорсилан и пирокатехин у присуству пиридина.* У балон од 100 *ml* стављено је 30 *ml* сувог етра, 6 *g* триметилхлорсилана (0,056 *мола*), 3 *g* пирокатехина (0,028 *мола*) и 4,6 *g* пиридина (0,058 *мола*). Садржина балона загревана је уз повратни хладњак и заштиту од влаге 3 1/2 часа на температури кључања. Већ при додавању пиридина раствору триметилхлорсилана (или других метилхлорсилана) долази до стварања кристалног талога, који је вероватно производ реакције пиридина и триметилхлорсилана, а који досада нисмо дефинисали. После загревања етарски раствор ослобођен је цеђењем талога пиридинхидрохлорида и продукта реакције пиридина са триметилхлорсиланом. Цеђење је вршено кроз стаклени нуч *G* 3 и то тако да је читав уређај за цеђење био заштићен од присуства влаге. По отпаравању етра заостали производ у облику жућкасто обојене течности је поново дестилован. Дестилат на 220° на 755 *mm Hg* је лако покретљива, безбојна течност карактеристичног мириса. Садржај силицијума и пирокатехиновог остатка одговарају једињењу $(CH_3)_3SiOC_6H_4OSi(CH_3)_3$ (I):

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$	Израчунато за једињење (I)
мгр	мгр			
85,78	40,05	21,81 %	41,2 %	22,0 % *Si*; 42,5 % $C_6H_4O_2$
93,50	43,55	21,75 %	43,9 %.	

2) *Диметилдихлорсилан и пирокатехин.* У балон од 500 *ml* стављено је 200 *ml* сувог етра, 55 *g* пирокатехина (0,5 *мола*) и 71 *g* диметилдихлорсилана (0,55 *мола*). Балон је загреван на воденом купатилу да раствор у њему интензивно кључа, пре чему је био снабдевен воденим хладњаком који се на врху завршавао „леденим хладњаком", т. ј. спиралом споља хлађеном ледом. Ово је омогућило да се загревање врши 90 часова без осетног губитка етра. Помоћу цеви са калцијумхлоридом заштићен је реакциони простор од влаге. Издвајање хлороводоника, т. ј. ток кондензације, контролисан је апсорбовањем хлороводоника у раствору хидроксида познате концентрације. После загревања отпарен је етар и непрореаговани *DDS*, а око 110° на 17 *mm Hg* добивено је 24 *g* (29 %) кристалног производа. Анализом ове материје утврђени садржај силицијума и пирокатехиновог остатка одговара једињењу $(CH_3)_2SiO_2C_6H_4$ (II):

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$	Израчунато за једињење (II)
мгр	мгр			
122,2	44,0	16,82 %	63,2 %	16,89 % *Si*; 65,1 % $C_6H_4O_2$
138,65	49,8	16,80 %	66,5 %	

Тачка топљења је око 75°.

3) *Диметилдихлорсилан и пирокатехин у присуству пиридина.* У балон од 500 *ml* стављено је 200 *ml* сувог етра, 55 *g* пирокатехина (0,5 *мола*), 71 *g DDS* (0,55 *мола*) и 95 *g* пиридина (0,55 *мола*). Балон је загреван као што је то уобичајено у ранијим пробама у току 7 1/2 часова. По одвајању талога и отпаравању етра из филтрата, заостаје кристална жућкаста маса која је дестилацијом на 115° на 20 *mm Hg* дала 89,5 *g* (47,5 %) кристалног безбојног производа, који на влажном ваздуху одаје хлороводоник. Поновном дестилацијом на 108-110° на 17 *mm Hg* добивен је производ који садржи још 1,55 % *Cl* који је подложан хидролизи (т. ј.

Digitized by Google

везан на силицијуму). Овај је производ растворен у етру, додан му је пиридин, настали талог је оцеђен, а из етарског филтрата је после отпаравања етра добивен дестилат на 108-110° на 17 *mm Hg*. Показало се да ова материја према садржају силицијума и пирокатехиновог остатка одговара једињењу (II):

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$	Израчунато за једињење (II)
мгр	мгр			
150,8	54,7	16,92 %	64,6 %	16,89 % *Si*; 65,1 % $C_6H_4O_2$
167,25	60 5	16,88 %	63,7 %.	

4) *Диметилдихлорсилан и оловопирокатехин.* На воденом купатилу загреван је у току 8 часова балон од 250 *ml* у који је стављено 70 *ml* сувог етра, 24 *g* оловопирокатехина (0,076 *мола*) и 9 *g DDS* (0,075 *мола*). Балон је, као обично, имао повратни хладњак и заштиту од влаге. Током реакције мења се сива боја оловопирокатехина у белу боју оловохлорида; судећи по овој промени боје реакција се углавном одиграла за 1 до 2 часа, али је загревање настављено и даље. По завршеном загревању оцеђен је талог оловохлорида, из филтрата отпарен етар и извршена дестилација. Дестилат на 108-110° на 17 *mm Hg*. 10,9 *g* (88%) показао је исти састав као одговарајуће фракције проби 2) и 3):

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$	Израчунато за једињење (II)
мгр	мгр			
155,1	55,6	16,75 %	65,5 %	16,89 % *Si*; 65,1 % $C_6H_4O_2$
179,4	65,4	17,02 %	64,1 %.	

5) *Метилтрихлорсилан и пирокатехин у присуству активног угља.* У балон од 250 *ml* стављено је 10,5 *g* пирокатехина (0,096 *мола*), 15 *g MTS* (0,101 *мола*), 50 *ml* бензола, 50 *ml* етра и мало активног угља. Загревано је 1 1/2 час на температури кључања уз повратни хладњак и уобичајену заштиту од влаге. После загревања отпарен је растварач, вишак *MTS* и пирокатехина. На око 240° на 17 *mm Hg* јавља се дестилат ко и на собној температури очвршћава у стакласту масу (8 *g* - 58,5 %). Садржај силицијума и пирокатехиновог остатка је:

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$
мгр	мгр		
125,9	36,9	13,72 %	77,6 %.

Из овог састава излази однос $Si:C_6H_4O_2 = 1/1,47 = 2/2,94$, што одговара једињењу $C_6H_4O_2Si(CH_3)OC_6H_4OSi(CH_3)O_2C_6H_4$ (III), које се природно може да претпостави према начину добијања.

6) *Метилтрихлорсилан и оловопирокатехин.* У балон од 250 *mm* стављено је 5,5 *g* оловопирокатехина (0,17 *мола*). 100 *ml* сувога етра и 30 *g MTS* (0,20 *мола*). Загревање је вршено у току 8 часова на воденом купатилу. После цеђења талога оловохлорида, отпаравања етра и непрореагованог *MTS* добивено је 17,5 *g* (75,5 %) дестилата на око 240° на 17 *mm Hg* са саставом који одговара производу претходне пробе:

узорак	SiO_2	Si	$C_6H_4O_2$	Израчунато за једињење (III)
мгр	мгр			
159,45	46,92	13,74 %	77,2 %	13,65 % *Si*; 79,1 % $C_6H_4O_2$.

Извод

Изведена је кондензација триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана са пирокатехином на више начина. Најбрже и са одличним приносом кондензација се изводи ако се пође од суспензије оловопирокатехина у

Digitized by Google

етарском или бензолском раствору метилхлорсилана; затим, ако реагују пирокатехин и метилхлорсилан у инертном растварачу у присусту активног угља или пиридина; процес конденсације у случају када су присутни само метилхлорсилан и пирокатехин је дуготрајан.

Као производи поменутих кондензација издвојена су три нова једињења и то (I), (II), (III). Састав ових једињења утврђен је према начину добијања, према садржају силицијума и према садржају пирокатехина који се хидролизом може да ослободи из ових једињења. Одређене су неке физичке константе и особине ових једињења.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 1 септембра 1954.

SUMMARY

The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes II.

by

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović and
Milosav D. Dragojević

Condensations of trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane and methyltrihlorosilane with pyrocatechole have been effected in several ways. The quickest method, resulting in excellent yields, was that in which the process started from lead-pyrocatechol suspended in ether or in a benzene solution of methylchlorosilanes. Then, pyrocatechol and methylchlorosilanes in an inert solution and in the presence of activated carbon or when pyridine was used as the reagent.

As the condensation products, it was possible to separate three new compounds I, II and III. The composition of these compounds has been determined by the following methods: 1) by the procedure in which the compound is obtained; 2) by the silicon content; 3) by the pyrocatechol content obtained by the hydrolysis of these compounds. Certain physical constants and properties of these compounds have also been determined.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received September 1, 1954

Литература

1) *Радосављевић, С. Д., Драгојевић, М. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **20** 0,199 (1955)
2) *Hyde, DeLong*, J. Am. Chem Soc. **63**, 1194 (1941)
3) *Радосављевић, С. Д., Јаћовић, М. С., Драгојевић, М. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 203 (1955)

Digitized by Google

Digitized by Google

Библиографија

Méthodes electrochimiques d'annalyse. Gaston Charlot et Denise Bésier, Masson et Cie, Paris, 1954, p. p. 96.

Ова књига која је само извод из књиге *„Analyse quantitative minérale"* од истих аутора у издању *Masson*-а, састоји се из два дела: теорије и примене електролизе у аналитичким методама.

Основна сврха ове књиге је да феномен електролизе објасни преко кривих поларизације у зависности од дифузије и миграције.

У теориском делу електролиза се третира на три начина: а) као појава при којој се измене електрона, секундарне хемиске реакције и кретање јона врше тренутно; b) као феномен при коме се измена електрона врши коначном брзином и с) као појава при којој се кретање јона услед миграције и дифузије врши коначном брзином.

У првом поглављу теориског дела електролизе изложено је да ће се на аноди оксидовати најпре оне материје чији је потенцијал најнегативнији, а на катоди обрнуто.

У другом поглављу теориског излагања електролизе дати су типови кривих поларизације. Преко ових кривих поларизације може се предвидети интензитет струје за сваку вредност потенцијала, а у вези са тим да ли је један систем „повратан" или „неповратан".

Треће поглавље теориског дела електролизе је најважније и најзначајније. У њему се расматра електролиза водећи рачуна о миграцији. У кратком прегледу дате су једначине кривих поларизације у зависности од дифузије односно од хемиске природе електроде, површине и стања електроде, температуре, мешања, *pH* и новонасталих продуката.

Дати примери кривих поларизације за разне системе (електролиза сумпорне киселине, електролиза натријумхлорида итд.) служе као илустрације и обрасци за коришћење кривих поларизације у циљу одређивања продуката електролизе.

Други део ове књиге садржи ова поглавља:

1. Електролитичко одвајање
2. Галваноелектрично одређивање
3. Електрографија
4. Поларографија
5. Потенциометриска титрација
   a. Потенцијал индикаторске електроде
   b. Титрација са нултом струјом и једном индикаторском електродом
   c. Титрација са две индикаторске електроде и
   d. Титрација са константном струјом
6. Амперометриска титрација
   a. Класична амперометриска титрација са једном индикаторском електродом
   b. Титрација са две индикаторске електроде и
   c. Карактеристике амперометриске титрације и област примене

Digitized by Google

7. Кулометриска титрација
   a. Титрација са константним потенцијалом
   b. Титрација са константном струјом и
8. Кондуктометриска титрација
   a. Примери примене
   b. Титрација са високо фреквентном струјом.

Сва ова поглавља, изузев кондуктометриске титрације, претстављају најбоље примере практичне примене теорије електролизе изложене у првом делу књиге преко кривих поларизације.

Свако поглавље другог дела књиге чини потпуну и складну целину која је солидно обрађена у оквиру дате теорије о електролизи преко кривих поларизације.

Добра страна ове мале књиге је и одабрана литература на крају сваког поглавља.

С обзиром да је основни циљ књиге био да прикаже важност кривих поларизације, објављивањем ове књиге је потпуно испуњен тај задатак.

С. Младеновић

Les gaz inertes, l'hydrogène, les halogènes. Paul Lafitte, professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Henry Brusset, professeur à l'École Centrale des Arts et Manufactures. Masson et Cie. Paris. 1955. pp. 396. Prix 4200 fr.

Према изјави аутора, ова књига, поред све опширности, није приручник (le traité), јер недостаје историски преглед развоја сазнања о елементима који су предмет овог дела, нити су описане све методе добивања, нити је дата листа свих хемиских реакција у којима они учествују.

Намењена је студентима, нарочито кандидатима физичких наука као и онима који се спремају за средњешколску наставу.

Књига је врло модерно писана и одликује се нарочитим избором материјала. Већ из самог наслова види се да се она састоји из три дела. Од укупно 396 страна инертним гасовима посвећено је 26 страна, водонику 114, а халогенама 238.

За инертне гасове дати су потпуни изотопни односи као и исцрпни подаци у виду таблица о спектралним линијама. Врло су лепо срећене нуклеарне реакције при којима постају инертни гасови као и оне реакције које проузрокују хелиони. Вреди поменути да су у књизи изложени технички начини добивања инертних гасова као и њихова примена. Хемиским особинама, о којима се иначе у уџбеницима говори врло мало, посвећене су две целе стране.

Излагање о водонику подељено је у 15 одељака, од којих су два последња посвећена изотопима деутеријуму (5 страна) и тритијуму (4 стране). Ту су описани начини добивања ових изотопа, њихове физичке и хемиске особине као и њихова примена.

Што се тиче самог водоника највише је страна посвећено начинима његовог добивања. Ово излагање није само технолошко, већ су дате теориске основе са бројчаним подацима што чини овај део врло занимљивим и корисним онима, којима је ова књига намењена. Не мање страна посвећено је и једињењима водоника с осталим елементима, која једињења аутори с извесном оградом (што је сасвим правилно) називају заједничким именом хидрида. Подела хидрида на три групе чини овај део врло прегледним. Редукционе о обине водоника посматране су са термодинамичког гледишта, а хидрогеновање органских материја издвојено је у засебну главу. Н. каква веза између ове две појаве није дата, што би, по нашем мишљењу, било од велике користи с обзиром да је

Digitized by Google

књига намењена настави. Реакцији између водоника и кисеоника посвећена је засебна глава, у којој се говори о сагоревању водоника, равнотежи и механизму ове реакције. Атому водоника (нарочито његовом спектру) и молекулу водоника посвећене су две засебне главе, и у њима читалац може да нађе обавештења неопходна за разумевање структуре атома и осталих елемената. Од материјала који се односи на остала сазнања о водонику треба истаћи део који говори о орто- и параводонику, као и преглед нуклеарних реакција у којима учествује водоник или његов изотоп деутеријум. И водоничним везама, тој важној врсти посредника између молекула, дат је одговарајући простор.

Трећи део књиге посвећен је халогенама. Излагање градива је у пуној сагласности са наменом. Елементи нису обрађивани сваки за себе, већ је материјал подељен на поједине главе у којима су сва четири елемента (астат је обрађен засебно) посматрани упоредо према постављеној теми одговарајуће главе. После излагања о физичким карактеристикама свих халогена дати су начини налажења халогена у природи, после чега се прешло на начине добивања. Хемиске особине халогена дате су врло исцрпно. Ово градиво износи око једне петине простора намењеног халогенама. Скоро исто толико простора дато је описивању водоникхалогенида, при чему је флуороводонику дато посебно место, док су остала три халогеноводоника изучавана упоредо. О оксидима халогена говори се на 10 страна, а о кисеоничним киселинама на скоро 40 страна. Радиоактивним халогенама посвећена је засебна глава, у којој је дат исцрпан преглед радиоактивних изотопа укључујући овде и пети халоген, астат.

С обзиром на обухваћен материјал поставља се питање да ли је ово дело завршено или не. Очекивало би се да ће се и остали елементи обрадити на сличан начин. Међутим ни аутори ни издавач не помињу да се намерава да се ова излагања продуже. Ипак и са оваквим садржајем ова књига претставља извесну целину, јер су на конкретним примерима инертних гасова, водоника и халогена изнети општи закони хемије, тако да ће то зацело бити од велике користи онима који се буду посветили настави.

А. М. Леко

Digitized by Google

Digitized by Google

Нови чланови

Примљени на седници од 18 априла 1955

1. Баленовић Крешимир В., др хем., Штросмајеров трг 14, Загреб
2. Баухарт Војмир, дипл. фарм., Титова ул. 44, Лесковац
3. Бирон Владимир С., техн. металург, Милосава Влајића 108, Младеновац
4. Благојевић Ђорђе, инж., Јове Илића 26, Београд
5. Богосављев Петар Р., апсолв. металургије, Мајке Јевросиме 43/IV, Београд
6. Бодражић Драган Т., инж., Колонија „Петар Драпшин", Младеновац
7. Брчић Бранко С., др инж., Љубљанска цеста 52, Љубљана, в Рожно Долино
8. Војновић Бранко И., инж., Лоле Рибара 50/IV, Београд
9. Димитријевић Олга М., службеник, Лоле Рибара 28, Лесковац
10. Димитријевић Петко М., наставник, с. Лапотинце, зп. Бојник
11. Ђорђевић Божидар, дипл. фарм., Радоја Домановића 13, Лесковац
12. Живковић Бранислав М., наставник, Турковац код Лесковца
13. Живковић Велибор Љ., техн. текстилац, Жике Илића-„Жутог" 7, Лесковац
14. Живковић Љиљана М., лаборант, Веселина Маслеше 2, Лесковац
15. Илић Илија С., инж., Кумановска 9, Београд
16. Јовановић Милан М., инж. металург, Југословенске армије 25, Бор
17. Кановић Растко М., апсолв. технологије, Светозара Марковића 6, Београд
18. Качаревић Милица А., инж., Ивана Милутиновића 100, Београд
19. Келић Радмила Л., апсолв. металургије, Браће Рибникара 16, Београд
20. Компањец Сергије М., инж., Лазе Симића 10, Београд
21. Костић Чедомир Т., инж., Нове монтажне зграде 6, Звечан
22. Кочовић Слободан Ј., апсолв. металургије, Братство и Јединство 4, Звечан
23. Краинчанић Владан Ђ., наставник, Гупаревина (срез лесковачки)
24. Лазић Вукадин П., техн. текстилац, Доситеја Обрадовића 34, Лесковац
25. Лучић Јелена Л., инж. металургије, Здравка Челара 4, Београд
26. Максимовић Зоран М., наставник, Вучје
27. Марушић Мирјана К., инж., Синђелићева 5, Лесковац
28. Михаиловић Јелена С., лаборант, Вука Караџића 2, Лесковац
29. Михајловић Радослава В., инж., Тополска 14, Београд
30. Невенић Хранислав С., наставник, Прилепска 5, Свилајнац
31. Нешић Драгољуб С., хем. технолог, Вождова 2, Лесковац
32. Николић Миладин Д., хем. техничар, Радн. колонија Газдаре, Леце
33. Петковић Иванка П., инж., Радојке Лакић 17, Београд
34. Петровић Александар Ђ., техн. металург, Радничка 56, Младеновац
35. Пешић Добрила Ђ., наставник, Џеп (јужноморавски)
36. Пешић Јелица Ђ, дипл. фарм., Саве Ковачевића 17, Лесковац
37. Покрајац Станиша И., инж. машин., Хотел Дубочица 17, Лесковац

Digitized by Google

38. Попов Драгослава М., инж., „Котроман", Мокра Гора
39. Поповић Богољуб А., дипл фарм., Лоле Рибара 28, Лесковац
40. Радушевић Милан Л., инж., Фабрика лекова „Здравље", Лесковац
41. Симовић Радислав Л., апсолв металургије, Војводе Драгомира 9, Београд
42. Сотиров Георги А., наставник, Медвеђа — срез јабланички
43. Спасовић Миодраг Ж., инж., Лоле Рибара 7, Звечан
44. Станковић Владимир М., наставник, Радничка 4/10, Лесковац
45. Стојковић Симонида П., инж. агр., Војводе Путника 10, Лесковац
46. Ступар Здравко М., апсолв. технологије, Хаџи-Рувимова 22/II, Београд
47. Тимић Јован Ђ., дипл. фарм., Делиградска 9, Лесковац
48. Тимић Милица Б., дипл. фарм., Делиградска 9, Лесковац
49. Хорват Карло К., инж. металург, Колонија „Петар Драпшин", Младеновац
50. Цакић Војислав Т., наставник, Грделица
51. Цулић Зоран Ј., инж. металург, Колонија „Петар Драпшин", Младеновац
52. Шашић Јелица Д., наставница, Иве Лоле Рибара 19, Владичин Хан
53. Шашић Светозар Ј., дипл. фарм., Иве Лоле Рибара 19, Владичин Хан
54. Шолевић Зоран Р., хем. техничар, Радн. колонија Газдаре, Леце
55. Шумоња Љубинка Б., хемичар, Пана Ђукића 49, Лесковац

Примљени на седници од 5 јула 1955 године

1. Алмажан Вера Б., инж., Тихомира Вишњевца 1, Београд
2. Апостолов Петар К., апсолв. металургије, Душанова 104, Ниш
3. Благово Александра А., дипл. хем., Маршала Тита 121, Светозарево
4. Бартој Владимир, Ј., инж., „Магнохром", Краљево
5. Витороовић Олга С., инж., др Кестера 4, Београд
6. Воронцов Никола Т., студ. металургије, Народног Фронта 55/6, Београд
7. Мајсторовић Аврам М., студ. металургије, Војводе Мишића 11, Београд
8. Матић Димитрије Д., инж., Дринчићева 32, Београд
9. Николић Милена М., инж., Гвоздићева 30, Београд
10. Пачковић Добрила И., дипл фарм., Молерова 12, Београд
11. Поповић Гордана Д., инж., Карађорђев трг 6, Земун
12. Раденковић Борислав Д., студ. хемије, Доситијева 20/III, Београд
13. Радовановић Душан Н., инж., Палмотићева 5, Београд
14. Салемовић Радојица Т., дипл. хем., Хотел 36, Лучани
15. Стојшић Ивко Д., студ. технологије, Звечанска 32, Београд
16. Тасић Велислава Б., инж., Трг Лоле Рибара 1, Беочин
17. Вучићевић-Ђорђевић Душанка Ј., наставник, Ст. Радосављевића 5, Неготин

Примљени у Подружници — Суботица

1. Бокер Јосип М., хем. техничар, Банатска 49, Сомбор
2. Дулић Јелисавета, хем. техничар, Ивана Милутиновића 41, Суботица
3. Иловац Јосип П., хем. техничар, Штросмајерова 16, Суботица
4. Јанчо Карло К., медицински хемичар, Жарка Зрењанина 37, Суботица
5. Салај Ференц Ф., хем. техничар, Петефи 9, Хоргош

Примљени у Подружници — Ниш

1. Марјановић Даница, наставник, Чегарска 15, Ниш
2. Старчевић Александар, хем. техничар, Задруга „Чегар", Доњи Матејевац

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Norman Sheppard: The Study of Molecular Structure by Infra-red and Raman Spectroscopy 227

Panta S. Tutundžić und *Dušan Djordjević:* Potentiale der Arbeits-Elektroden und Zersetzungsspannungen in flüssigen nichtwässrigen Systemen. Systeme der Schwefelsäure mit niederen Fettsäuren und Schwefelsäure und Wasser 246

Branimir T. Milićević: Schwebefähigkeit von Suspensionen 255

Slobodan Končar-Djurđević and *Radivoj V. Planojević:* Dependence of the Coloration Intensity of the Adsorbent on the Quantity of the Adsorbed Coloured Matter 265

Jelena Bojanović, Vera Vanđel, Mihailo Lj. Mihailović and *Đorđe Stefanović*: The Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Alicyclic, Condensed and Heterocyclic Rings in the Amide Rest 271

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović and *Milosav D. Dragojević*: The Condensation Products of Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes II 277

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет,
Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

Књига 20 1955 Свеска 5

540.57
2

J. E. JOHN CREHAR LIBRARY
DEC 12 1955

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Јован Мићић: Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике 285

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић*: Кондензација хинолинске киселине и фенола 291

Вукић М. Мићовић и *Михаило Љ. Михаиловић*: Редукција α,β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида 299

Ђорђе Стефановић, Милутин Стефановић и *Мирјана Миланковић*: О реакционим способностима бисамида. VII. Кондензације алифатичних и ароматичних бисамида са 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином) 313

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић*: Продукти реакције између хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (перимидин-једињења) 317

Иван Бајаловић и *Коста Николић*: Кулометриско одређивање хидрохинона јодом 329

Светозар Љ. Јовановић и *Вилим Ј. Вајганд*: Одређивање олова у облику оловодиоксида брзом електролизом . . . 335

Ђорђе Стефановић, Томислав Јањић и *Ранко Црнојевић*: Нов начин одвајања неких група катјона помоћу хроматографије на хартији 343

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 20 Volume 1955 Свеска 5 No.

ERRATA

Књига 20, св. 5 — Vol. 20, No. 5 (1955)

Страна (Page) 345, ред (ligne) 4 одоздо (en remontant), место (au lieu de): 60 20:20:4, треба (lire): 60:20:20:4

Страна (Page) 346, ред (ligne) 3 одоздо (en remontant), место (au lieu de): 20 ml метилалкохола...., треба (lire): 20 ml воде, 20 ml метилалкохола....etc.

Страна (Page) 347, ред (ligne) 11 (en descendant), место (au lieu de): Whatman № 1,15 cm, треба (lire): Whatman № 1,Ø15 cm.

Страна (Page) 348, ред (ligne) 19 (en descendant), место (au lieu de): 20 ml of n-butanol...., треба (lire): 20 ml of methanol and 60 ml of n-butanol....etc.

У литератури је описано више таквих метода. *Spengler* и *Krenkler* (1) врше рефрактометриско мерење концентрације смеше пре и после атсорпције а израчунавање атсорбоване количине супстанце врше помоћу баждарне линије (0 — чист растварач, 100 — чист сорбат). Као растварач употребљавају лаки бензин са интервалом кључања 40° — 48°, рафинисан 60% олеумом. *Mair* и др. (2) одређују атсорбовану количину после успостављања равнотеже између атсорбенса и материје која се атсорбује у гасној фази која је опет у равнотежи са својом течном фазом. *Eagle* и *Scott* (3) узимају бинарну смешу истих запремина толуола и изооктана и одређује запремину сорбата пре и после атсорпције. *Fink* и др. (4) пропуштају 20% раствор толуола у изооктану кроз малу хроматографску колону и из индекса преламања уских фракција ефлуента одређују, помоћу дате формуле, атсорбовану количину. *Ландсберг* и *Казански* (5) употребљавају као мерило капацитета

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Јован Мићић: Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике 285

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић*: Кондензација хинолинске киселине и фенола 291

Вукић М. Мићовић и *Михаило Љ. Михаиловић*: Редукција α,β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида 299

Ђорђе Стефановић, Милутин Стефановић и *Мирјана Миланковић*: О реакционим способностима бисамида. VII. Кондензације алифатичних и ароматичних бисамида са 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином) 313

Боривоје Л. Бастић и *Василије Б. Голубовић*: Продукти реакције између хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (перимидин-једињења) 317

Иван Бајаловић и *Коста Николић*: Кулометриско одређивање хидрохинона јодом 329

Светозар Љ. Јовановић и *Вилим Ј. Вајланд*: Одређивање олова у облику оловодиоксида брзом електролизом . . . 335

Ђорђе Стефановић, Томислав Јањић и *Ранко Црнојевић*: Нов начин одвајања неких група катјона помоћу хроматографије на хартији 343

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 20 Volume 1955 Свеска 5 No.

ERRATA

Књига 20, св. 5 — Vol. 20, No. 5 (1955)

Страна (Page) 345, ред (ligne) 4 одоздо (en remontant), место (au lieu de): 60 20:20:4, треба (lire): 60:20:20:4

Страна (Page) 346, ред (ligne) 3 одоздо (en remontant), место (au lieu de): 20 ml метилалкохола...., треба (lire): 20 ml воде, 20 ml метилалкохола....etc.

Страна (Page) 347, ред (ligne) 11 (en descendant), место (au lieu de): Whatman № 1,15 cm, треба (lire): Whatman № 1,Ø15 cm.

Страна (Page) 348, ред (ligne) 19 (en descendant), место (au lieu de): 20 ml of n-butanol...., треба (lire): 20 ml of methanol and 60 ml of n-butanol....etc.

У литератури је описано више такових метода: [illegible] и *Krenkler* (1) врше рефрактометриско мерење концентрације смеше пре и после атсорпције а израчунавање атсорбоване количине супстанце врше помоћу баждарне линије (0 — чист растварач, 100 — чист сорбат). Као растварач употребљавају лаки бензин са интервалом кључања 40° — 48°, рафинисан 60% олеумом. *Mair* и др. (2) одређују атсорбовану количину после успостављања равнотеже између атсорбенса и материје која се атсорбује у гасној фази која је опет у равнотежи са својом течном фазом. *Eagle* и *Scott* (3) узимају бинарну смешу истих запремина толуола и изооктана и одређује запремину сорбата пре и после атсорпције. *Fink* и др. (4) пропуштају 20% раствор толуола у изооктану кроз малу хроматографску колону и из индекса преламања уских фракција ефлуента одређују, помоћу дате формуле, атсорбовану количину. *Ландсберг* и *Казански* (5) употребљавају као мерило капацитета

Digitized by Google

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

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 20 Volume 1955 Свеска 5 No.

Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике

од

Јована Мићића

Раздвајање смеша угљоводоника селективном атсорпцијом на силикагелу користи се данас у аналитичке и у техничке сврхе. Многобројни радови из ове области, чији број расте из године у годину, баве се испитивањем атсорпције различитих угљоводоника и њихових смеша, као и њиховим раздвајањем помоћу силикагела и других атсорбенаса.

Ради примене ове методе за аналитичко испитивање смеша угљоводоника, какве се јављају у нафти, испитивали смо разне узорке силикагела који су нам били приступачни, у циљу да нађемо такав који би могао да се најбоље употреби за ову сврху. При томе смо наишли на проблем како упоредити атсорпциони капацитет разних узорака за ароматске угљоводонике и покушали смо да разрадимо једну једноставну и брзу методу којом би се овај могао лако и брзо испитати.

У литератури је описано више таквих метода. *Spengler* и *Krenkler* (1) врше рефрактометриско мерење концентрације смеше пре и после атсорпције а израчунавање атсорбоване количине супстанце врше помоћу баждарне линије (0 — чист растварач, 100 — чист сорбат). Као растварач употребљавају лаки бензин са интервалом кључања 40° — 48°, рафинисан 60% олеумом. *Mair* и др. (2) одређују атсорбовану количину после успостављања равнотеже између атсорбенса и материје која се атсорбује у гасној фази која је опет у равнотежи са својом течном фазом. *Eagle* и *Scott* (3) узимају бинарну смешу истих запремина толуола и изооктана и одређује запремину сорбата пре и после атсорпције. *Fink* и др. (4) пропуштају 20% раствор толуола у изооктану кроз малу хроматографску колону и из индекса преламања уских фракција ефлуента одређују, помоћу дате формуле, атсорбовану количину. *Ландсберг* и *Казански* (5) употребљавају као мерило капацитета

Digitized by Google

количину бензола који из 10% раствора у *n*-хептану атсорбује 100 *g* силикагела. *Hesse* и др. (6) одређују капацитет мерењем атсорпције азобензола из циклохексана.

Аналитичка метода

Према методи *Eagle* и *Scott*-а (3) треба одмерену количину бинарне смеше познатог састава додати познатој количини атсорбенса. После успостављања равнотеже анализира се неатсорбована течност и селективни атсорпциони капацитет израчунава из једначине

$$a = \frac{V}{m}\,\frac{x_0 - x}{1 - x}$$

где је a - запремина ароматског угљоводоника атсорбована на један грам атсорбенса V - запремина бинарне смеше, m-тежина атсорбенса, x_0 део запремине ароматског угљоводоника у оригиналној смеши, и x - део запремине ароматског угљоводоника у неатсорбованој течности.

Ако се међутим претпостави адитивност индекса преламања ароматског и неароматског угљоводоника и ако се означи са n_s индекс преламања смеше пре атсорпције, n_S' индекс преламања смеше после атсорпције, n_A индекс преламања ароматског угљоводоника и n_P индекс преламања неароматског угљоводоника, онда, према правилу мешања, индекс преламања смеше пре атсорпције је

$$n_S = x_o n_A + (1 - x_o) n_P$$

а део запремине ароматског угљоводоника у овој смеши

$$x_o = \frac{n_S - n_P}{n_A - n_P}$$

Индекс преламања смеше после атсорпције је

$$n_{S'} = x n_A + (1 - x) n_P$$

а део запремине ароматског угљоводоника у овој смеши

$$x = \frac{n_{S'} - n_P}{n_A - n_P}$$

Заменом ових вредности у горњој једначини добија се да запремина ароматског угљоводоника атсорбована из раствора у неароматском угљоводонику по граму атсорбенса износи

$$a = \frac{V}{m}\,\frac{n_S - n_{S'}}{n_A - n_{S'}}\,\frac{ml}{g} \quad (a)$$

Digitized by Google

На овај начин добија се простија једначина јер се за испитивање може узети смеша било каквог састава и измерити њен индекс пре и после атсорпције. Стављањем ових вредности у дату једначину, заједно са индексом преламања ароматског угљоводоника, добија се одмах атсорпциони капацитет силикагела за издвајање ароматских угљоводоника из смеше се неароматским угљоводоницима.

Материјал и апаратура

Хемикалије: толуол р. а. (E. Merck), $n_D^{25°}$ 1,4931

Изооктан за одређивање октанског броја, $n_D^{25°}$ 1,3882, проба на аромате према (7) негативна.

Силикагел: Kieselgel (E. Merck), Protek-Sorb (Davison), Tel-Tale (Davison), Silica gel, coarse, self indicating (B. D. H.), 28-200 mesh (L. L. Light), справљен према (8).

Индекси преламања мерени су на 25° рефрактомером *Galileo*, типа *Abbé*, са тачношћу читања од 0,0001. Осветљавање је вршено лампом са живиним паром, а загревање са термостатом; температура је одржавана са тачношћу од $\pm 0{,}1°$. Запремина смеше мерена је пипетом а атсорбенс на аналитичкој ваги.

Начин рада

За испитивање је употребљавана бинарна смеша са приближно 20 запреминских % толуола у изооктану што приближно одговара проценту ароматских угљоводоника у нижим фракцијама нафте. Пошто се измери индекс преламања ове смеше, одређена количина, обично 10 *ml*, додаје се пипетом измереној количини атсорбенса, обично 5 *g* који се налази у малом ерленмајеру са шлифованим затварачем. Ова смеша се мућка и после 10 минута мери индекс преламања и ово мерење понавља све до успостављања равнотеже тј. док се не добије константан индекс преламања који се не мења у току 10 минута (највише 30 минута). Овај индекс се врло мало мења чак и ако се проба остави да стоји 24 часа.

Резултати

Највећи број експеримената изведен је са крупнозрним силикагелом *Kieselgel* (E. Merck) који је испитиван оригиналан, млевен у порцеланском млину 2-4 сата, и загреван 3-12

Таблица 1 Table

Ознака атсорбенса	Температура загревања	Трајање загревања, у часовима 3	6	9	12
		Капацитет			
I Оргиналан	110°	8,1	8,1	8,8	8,3
	150°	6	6	8,6	7,8
	200°	8,2	7,9	8,3	8,1
II Млевен 2 hr	110°	7	7,2	6,5	8,3
	150°	7,9	7,5	7,8	8,5
III Млевен 4 hr	110°	8,1	6,3	7,2	7,8
	150°	8,1	7,2	8,5	7,6

часова на температурама од 110-200°. Резултати ових испитивања дати су у таблици 1, а капацитет је изражен количином толуола у милилитрима коју атсорбује 100 грама атсорбенса.

Digitized by Google

Као што се из наведених резултата види ни крупноћа зрна, ни температура у испитиваном интервалу, ни трајање загревања не утичу битно на атсорпциони капацитет силикагела који се креће око 8 *ml* толуола на 100 грама атсорбенса.

Услед тога, при испитивању осталих узорака силикагела рађено је само са оригиналним, немлевеним атсорбенсима сушеним 3 сата на температури од 110° јер се, према изложеним резултатима, са таквим материјалом добијају довољни подаци за оцењивање атсорпционог капацитета по овој методи. Ради контроле и поређења вршене су пробе и са несушеним атсорбенсима и одређиван је проценат влаге. Резултати испитивања разних узорака силикагела дати су у таблици 2 а изражени су такође у милилитрима толуола који се атсорбују на 100 грама атсорбенса.

Таблица 2 Table

Ознака	Фирма	Несушен H_2O %	Несушен Капацитет	Сушен Капацитет
Protek-Sorb	Davison	21	1,2	16,6
Tel-Tale	Davison	2,2	15	16,4
Coarse, self indicating		2,6	12	13
28 – 200 mesh	B. D. H.	13,6	9,1	20,8
Справљ. према (8)	L. Light	14	4,6	17.3

Као што наведени резултати показују ови узорци силикагела имају много већи атсорпциони капацитет према толуолу. Вредности за губитке сушењем одн. % влаге означавају само већу или мању влажност употребљеног атсорбенса а не и његову моћ атсорпције за влагу. С друге стране оне очито указују на важност претходног сушења атсорбенса.

Извод

За оцењивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике разрађена је и детаљно описана брза и једноставна метода. Она се заснива на мерењу индекса преламања смеше ароматског угљоводоника са неароматским угљоводоником пре и после атсорпције на малој количини осушеног атсорбенса и стављањем ових вредности у изведену једначину. За испитивање је употребљена бинарна смеша толуол-изооктан. Метода је примењена за испитивање више узорака силикагела а на једном узорку испитиван је утицај финоће зрна, температуре и трајања на атсорпциони капацитет. Резултати показују да капацитет јако зависи од процента влаге, док финоћа зрна, температура и трајање загревања у испитиваним интервалима не утичу битно на њега.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 6 септембра 1954

Digitized by Google

SUMMARY

Estimation of Aromatic Adsorptive Capacity of Silica Gel

by

Jovan Mićić

For the estimation of aromatic adsorptive capacity of silica gel a quick and simple method, based on Eagle and Scott (3), is reported. The method involves the determination of refractive indices for a mixture of aromatic and non-aromatic hydrocarbon before and after adsorption on a small quantity of a tempered silica gel. The capacity is than calculated according to equation (a), where a-adsorptive capacity, V-volume of binary mixture, m-weight of adsorbent, n_S and $n_{S'}$ – refractive index of the mixture before and after adsorption, respectively, and n_A—refractive index of the aromatic hydrocarbon. The determination is experimentally carried out as follows: a measured volume of the binary mixture with approximately 20% by volume of toluene in iso octane is added to a known weight of adsorbent in a glass-stopered conical flask. After equilibrium is established (about 30 min.) the index of refraction is measured. Table I and II represent experimental data from determinations of aromatic adsorptive capacities of samples of commercial silica gels of different origin expressed in ml toluene per 100 gr of adsorbent. Table I contains results from experiments carried out with coarse silica gel (E. Merck) in the following way: I-as received from the manufacturer, II and III milled in a porcelain mill 2 and 4 hours, respectively, tempered 3—12 hours at 110-200°. Table II contains, from left to the right: designation of the adsorbent, origin, water in weight %, capacities of untempered samples, and capacities of samples tempered for 3 hours at 110°. Accordind to these results the aromatic adsorptive capacity depends to a great extent on the water percentage and does not depend on particle size and tempering conditions (temperature and duration) in the range of the region studied.

Faculty of Technology
Institute of Organic Chemistry
Beograd

Received September 6, 1954

Digitized by Google

Литература

1) *Spengler, G., Krenkler, K.*, Erdöl u. Kohle, **3**, 120 (1950)
2) *Mair, B. J.* et al., Ind. Eng. Chem., **42**, 1279 (1950)
3) *Eagle, S., Scott, J. W.*, Ind. Eng. Chem., **42**, 1287 (1950)
4) *Fink J.* et al., Anal. Chem., **22**, 850 (1950)
5) *Ландсберг, Г. С., Казанский, Б. А.*, Извест. Акад. Наук СССР, Отдел. Хим. Наук, 1951, 100
6) *Hesse G.* et al., Angew. Chem., **64**, 103 (1952)
7) *Van Nes, K., Van Westen H. A.*, „Aspects of the constitution of mineral oils", Elsevier, Amsterdam, 1951, p. 169
8) *Harris, R., Wick, A. N.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., **18**, 276 (1946)

Digitized by Google

Кондензација хинолинске киселине и фенола*

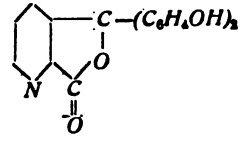
од

Боривоја Л. Бастића и Василија Б. Голубовића

Поређење између фталне и хинолинске киселине наводи и на питање о могућности стварања једињења типа фталеина-хинолинеина. Већ су *E. Nölting* и *A. Collin* (1) 1884 године извршили кондензацију хинолинске киселине и фенола у конц. сумпорној киселини, и квалитативно констатовали да се створио кондензациони продукат који се у алкалијама раствара слично фенолфталеину јасно црвеном бојом, а у киселинама постаје безбојан. Више по овом питању *Nölting* и *Collin* нису радили.

30 година доцније *A. W. Dox* (2) је извршио ову исту кондензацију тачно према *Bayer*-овом пропису (3) за добијање фенолфталеина и добио фенолхинолинеин у облику жутог зрнастог талога чију тачку топљења не даје, а од анализе само проценат азота**.

Интересантно је међутим да је *Beilstein* (4) продукту који је добио *Dox* приписао структуру 2'-оксо-5',:5'-бис-[4-оксифенил]-2',5'-дихидро-[фурано-3',4';2,3-пиридина]



коју *Dox* није дао у свом оригиналном раду, иако постоји очевидна могућност постојања два изомерна фенолхинолинеина с обзиром на различити положај карбоксилних група према атому азота пиридиновог прстена. Међутим у књизи „Traité de chimie organique", Tome XX од 1953 године, *V. Grignard* (5) изричито напомиње да структура овог једињења до данас није утврђена.

У своме раду „О бојеним дериватима хинолинске киселине" *Praphulla Chandra Ghosh* (6) је репродуковао наводе

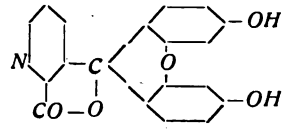
---

*Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

**Проценат *N* одређен је *Kjeldahl-Gunning*-овом методом. За $C_{18}H_{13}O_4N$ изр. 4,56%, *N* нађ. 4,50%. Горња бруто формула је погрешна и треба да гласи: $C_{19}H_{13}O_4N$, а то би теориски одговарало 4,36% *N*.

Digitized by Google

Nölting-а и *Collin*-а у погледу једињења које настаје кондензацијом хинолинске киселине и резорцина, упоредивши тако настали резорцинол-хинолинеин са добро познатим флуоресцеином. Иако и овде постоји могућност стварања два изомера, *Ghosh* (6) је своме кондензационом продукту приписао тачно одређену структурну формулу

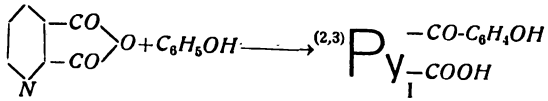


не дајући при томе никакве експерименталне доказе.

Како се ни рад *Nölting*-а и *Collin*-а (1), а ни *Dox*-а (2) не могу сматрати довршеним, то смо ми покушали да ову кондензацију поновимо, и реакцију детаљније испитамо.

При покушају да кондензацију између анхидрида хинолинске киселине и фенола спроведемо тачно према пропису који је дао *Dox* (2) показало се, да после завршене реакције сипањем реакционе масе у воду не настаје водени талог фенолхинолинеина о коме *Dox* (2) говори. Чак ни повишење температуре до 160°, као и продужавање времена загревања у циљу интензивирања саме реакције није довело ни до каквих разултата.

Ми нисмо у стању да објаснимо ово неслагање са *Dox*-ом (2). Али, покушавајући да из реакционе масе издвојимо неко одређено једињење, ми смо најпре квалитативно констатовали да се при додатку алкалија, судећи по једва приметној црвеној боји, хинолинеин једва образовао. Пошто смо реакциону масу прерадили на тај начин што смо загревањем са водом отклонили вишак непрореагованог фенола, и раствор концентрисали до почетне кристализације продукта који смо пречистили на начин описан у експерименталном делу, одредили смо му тачку топљења (215° — 217°) и проценат азота (6,08%). Из резултата елементарне анализе може се закључити да је овај кондензациони продукат настао спајањем 1 молекула анхидрида хинолинске киселине и 1 молекула фенола уз стварање 4-оксифенил-3-карбокси пиридил (2)-кетона (I), или 4-оксифенил 2-карбокси пиридил (3)-кетона: (I)



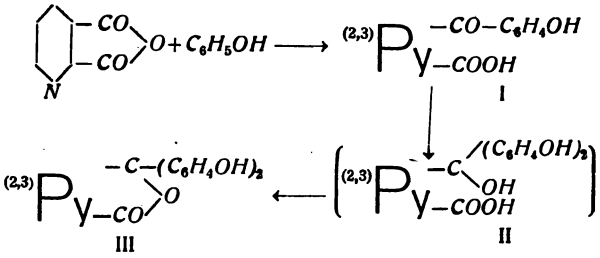
О конституцији овог једињења радови су још у току.

Међутим ако се овај нови продукат загрева са фенолом током 4 часа на 140° у присуству $SnCl_4$, добија са фенолхинолинеин у релативно добром приносу (20%). Аналог слу-

Digitized by Google

чај је и код *p*-хидроксибензоил-*o*-бензоеве киселине која при загревању са вишком фенола на око 180° (без кондензационог средства) квантитативно даје фенолфталеин, као што то наводе *Orndorff* и *Murray* (7).

На основу свега овога могло би се претпоставити да 4-оксифенил-(3 или 2)-карбокси-пиридил (2 или 3)-кетон (I) настаје као продукат непотпуне кондензације приликом загревања анхидрида хинолинске киселине и фенола, те да би према томе реакција стварања фенолхинолинеина ишла у смислу једначине:

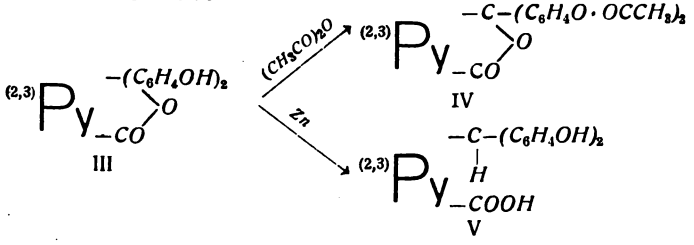


при чему вероватно долази до стварања дипара-диокси-дифенил-хидрокси-метил пиридин-карбонске киселине (II) као интермедијарног продукта, која није могла бити изолована пошто при додатку минералних киселина вероватно долази до спонтаног издвајања једног молекула воде и стварања фенолхинолинеина.

Сличан карбинол који је *Bayer* (8) добио загревањем дифенилфталида са вишком алкохолног раствора калијум-хидроксида такође није могао бити изолован, вероватно из истог разлога, као што то *Bayer* и наводи.

Фенолхинолинеин може се добити и директном кондензацијом анхидрида хинолинске киселине и фенола у присуству $SnCl_4$, али у слабом приносу (око 8%), док одговарајућа кето-киселина није могла бити идентификована у реакционој маси.

Конституција фенолхинолинеина није још доказана, док је у смислу даљег проучавања овог једињења направљен његов диацетил дериват (IV) тачке топљења 99 – 102°, а редукцијом са *Zn* у праху у алкалном раствору добијена је дипара-диокси-дифенил-пиридил-карбонска киселина (V) тачке топљења 206 – 208°:



Digitized by Google

Експериментални део

Покушај добијања фенолхинолинеина у присуству сумпорне киселине као кондензационог средства

а) 5 *g* анхидрида хинолинске киселине загревано је према упутству *Dox*-а (2) са 6 *g* фенола и 2 *ml* конц. сумпорне киселине 10 часова на 120°. У току загревања нису примећени никакви знаци реакције. Изливањем црвенкасте течне масе у воду и после отклањања вишка фенола није дошло ни до каквог стварања жутог зрнастог талога фенолхинолинеина. Ни варирањем температуре (до 160°) као и продужавањем времена загревања (18 часова) није могао да се добије фенолхинолинеин.

б) Приликом директног загревања анхидрида хинолинске киселине и фенола без присуства кондензационог сретства, ни на температурама до 180° није могла да се изазове реакција нити да се изолује неко дефинисано једињење

4-оксифенил-(3 или 2)-карбокси-пиридил-(2 или 3) кетон (I)

3 *g* анхидрида хинолинске киселине загревано је са 6 *g* фенола и 2 *ml* конц. сумпорне киселине током 10 часова у парафинском купатилу на 120°. По завршеном загревању црвенкаста течна маса изливена је у врелу воду, па је загревањем до кључања отклоњен вишак фенола. Упаравањем раствора на малу запремину добијени су безбојни кристали у облику иглица који су прекристалисани из апсолутног алкохола. Принос 2,6 *g* (58% теоријског). Тачка топљења 215–217°. За анализу сушено 4 часа на 110°.

25,9 *mg* супстанце дало је 1,40 *ml* N_2 (23°, 750 *mm Hg*)

$C_{13}H_9O_4N$ израчунато *N* 5,76%, нађено 6,08%

4-оксифенил-(3 или 2) карбокси-пиридил-(2 или 3) кетон (I) лако се раствара у води, метил и етил алкохолу, сирћетној киселини и минералним кисе линама, а нерастворан је у бензолу и ксилолу.

Среброва со 4-оксифенил-(3 или 2)-карбокси-пиридил (2 или 3) кетона

0,5 *g* кетона растворено је у 25 *ml* алкохола. Таквом врелом раствору додано је 1–2 *ml* амонијака (1 : 1), па потом врео раствор од 0,5 *g* сребра нитрата растворених у 5 *ml* воде и 30 *ml* алкохола. Пада одмах бео кристаласт талог који је, после хлађења на собну температуру процеђен, и добро испран водом и алкохолом. За анализу сушено 4 часа на 105°.

0,1582 *g* супстанце дало је 0,0728 *g Ag*

0,1343 *g* супстанце дало је 0,0639 *g Ag*

	Израчунато	Нађено
$C_{13}H_7O_4NAg_2$	47,24% *Ag*	47,51% *Ag*
		47,58% *Ag*

Добијање фенолхинолинеина (III) у присуству $SnCl_4$ као кондензационог средства

10 *g* анхидрида хинолинске киселине загревано је са 20 *g* фенола и 8 *ml* калајтетрахлорида током 10 часова у парафинском купатилу. Реакција почиње на 130–136° пенушањем услед издвајања воде, а завршена је на 160° очвршћавањем реакционе масе. По завршеном загревању одестилисан је вишак фенола воденом паром, па је све процеђено и зрнаста маса добро испрана водом. Растварањем у разблаженом раствору натријумкарбоната и накнадним цеђењем одвојен је присутан калај у облику о-калајне киселине, па је у филтрату додатком хлороводоничне киселине (1 : 1) сталожен фенолхинолинеин у облику мрког аморфног талога.

Digitized by Google

У циљу пречишћавања продукат је више пута растваран у нитробензолу уз активан угаљ и поново таложен бензолом. Жућкасти кристали у облику иглица* топе се на 279–280°. Принос 2,2 *g* (око 8% теоријског). За анализу супстанца је сушена 4 часа на 105°.

22,82 *mg* супстанце дало је 58,17 *mg* CO_2 и 8,6 *mg* H_2O
20,20 *mg* супстанце дало је 0,72 *ml* N_2 (28°, 759 *mm Hg*)

$C_{19}H_{13}O_4N$ Израчунато *C* 71,47%, *H* 4,07%, *N* 4,38%
Нађено *C* 71,13%, *H* 4,31%, *N* 4,10%

Фенолхинолинеин лако се раствара у метилалкохолу и етилалкохолу, као и у нитробензолу, а нерастворан је у води, бензолу, ацетону, етру и угљентетрахлориду. Чиста супстанца добија се врло тешко, и то тек после вишеструког прекристалисавања.

Добијање фенолхинолинеина (III) кондензацијом 4-оксифенил-(3 или 2) карбокси-пиридил-(2 или 3) кетона (I) и фенола у присуству $SnCl_4$

1 *g* 4-оксифенил-(3 или 2) карбокси-пиридил-(2 или 3) кетона (I) загреван је са 1 *g* фенола и 1 *ml* калајтетрахлорида током 4 часа у парафинском купатилу на 140°. По завршетку реакције вишак фенола одестилисан је воденом паром, па је фенолхинолинеин после растварања у разблаженом раствору натријумкарбоната сталожен додатком хлороводоничне киселине. Поступак око пречишћавања и издвајања чистог продукта аналог је претходном случају. Жућкасти кристали тачке топљења 280° помешани са кристалима фенолхинолинеина добијеног директном кондензацијом анхидрида хинолинске киселине и фенола у присуству калајтетрахлорида нису показивали депресију тачке топљења. Принос око 20% теоријског. За анализу супстанца сушена 4 часа на 105°.

22,4 *mg* супстанце дало је 0,84 *ml* N_2 (23°, 752 *mm Hg*)

$C_{19}H_{13}O_4N$ Израчунато *N* 4,38%, нађено 4,22%.

Диацетилфенолхинолинеин (IV)

1 *g* фенолхинолинеина (III) загреван је са петоструком количином анхидрида сирћетне киселине током 18 часова у парафинском купатилу на 150–160°. По завршеној реакцији додатком алкохола отклоњен је вишак анхидрида сирћетне киселине, а раствор је потом концентрисан до појаве кристализације. Супстанца је пречишћена из алкохола. Пљочасти безбојни кристали тачке топљења 99–102°. За анализу супстанца сушена више часова изнад P_2O_5 у вакуму водене пумпе.

31,7 *mg* супстанце дало је 0,90 *ml* N_2 (29°, 751 *mm Hg*)

$C_{19}H_{13}O_6N$ Израчунато *N* 3,47%, нађено 3,13%.

Супстанца се тешко добија у чистом стању. Приликом додатка, конц. амонијака алкохолном раствору диацетилфенолхинолинеина вероватно услед хидролизе ацетил група, поново се појављује првобитна црвена боја фенолхинолинеина. Сличну појаву запазио је и *Bayer* (8) при додавању концентрованих алкалија раствору диацетилфенолфталеина.

Диокси-дифенил-пиридил карбонска киселина (V)

2 *g* фенолхинолинеина (III) растворено је у 50 *ml* 40% раствора калијумхидроксида, раствор загрејан на воденом купатилу, па је потом додаван цинк у праху у малим количинама. Редукција се практично заврши у току 2 часа што се познаје по обезбојавању раствора, док је само загревање вршено током 6 часова. Раствор је после цеђења изливен у вишак разблажене хлороводоничне киселине при чему долази до таложења киселине (V). Сирова супстанца растворена је у алкохолу

*За разлику од *Dox*-а који је добио аморфан прах фенолхинолинеина.

Digitized by Google

и више пута пречишћена уз активан угаљ. Упаравањем раствора на малу запремину и додатком воде ствара се млечно жута емулзија из које, у току кратког загревања на воденом купатилу искристалисавају ситни кристалићи киселине у облику безбојних иглица. Принос сировог продукта око 30%. Тачка топљења кристала 206–208°. За анализу сушено 4 часа на 105°.

25,54 *mg* супстанце дало је 66,6 *mg* CO_2 и 10,90 *mg* H_2O

$C_{19}H_{16}O_4N$ Израчунато *C* 70,80%, *H* 4,96%
Нађено *C* 71,18%, *H* 4,79%

Идентификација саме киселине (V) извршена је и према њеном понашању у односу на конц. сумпорну киселину у којој се раствара дајући црвенкасто жуто обојење. Сличан феномен приметио је и *Bayer* (9) приликом деловања конц. сумпорне киселине на одговарајући дериват фенолфталеина.

Извод

Загревањем анхидрида хинолинске киселине са фенолом у присуству конц. сумпорне киселине, не добија се, као што то наводи *Dox* фенолхинолинеин (III), већ 4-оксифенил-(3 или 2)-карбокси-пиридил-(2 или 3) кетон (I). Кондензацијом овог кетона (I) са фенолом у присуству калајтетрахлорида добија се фенол-хинолинеин (III). Кетон (I) гради са сребром со састава $C_{18}H_7O_4NAg_2$, а фенолхинолинеин (III) са анхидридом сирћетне киселине диацетилфенолхинолинеин (IV), слично фенолфталеину. Редукцијом са цинком фенолхинолинеин прелази у диокси-дифенил-пиридил карбонску киселину (V).

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 26 октобра 1954

SUMMARY

On the Condensation of the Quinolinic Acid with the Phenol

by

Borivoje L. Bastić and Vasilije B. Golubović

By heating of quinolinic acid's anhydride with phenol in the presence of conc. sulfuric acid, it can not be obtained phenolquinolinein, as Dox had reported, but 4-oxyphenyl-carboxy (3 or 2)--pyridyl-(2 or 3) keton (I). By condensation of this keton with phenol, in the presence of the tin chloride, phenolquinolinein (III) has been obtained. By action of silver nitrate on the keton, the following salt has been prepared $C_{18}H_7O_4NAg_2$, and by action of acetic acid's anhydride, the diacetylphenolquinolinein (IV), which is like phenolphtalein.

Reducing with zinc, phenolquinolinein has been transformed to dioxy-diphenyl-pyridyl-carboxylic acid (V).

Faculty of Technology
Institute for Organic Chemistry
Beograd

Received October 26, 1954

Digitized by Google

Литература

1) *Nölting, E., Collin, A.* B., **17**, 258 (1884)
2) *Dox, A. W.*, J. Am. Soc., **37**, 1949 (1915)
3) *Bayer, A.*, A., **202**, 69 (1884)
4) Beilstein 's Handbuch der organischen Chemie, Bd. XXVI—XXVII, 370 (1938)
5) *Grignard, V.*, Traité de chimie organique, Tome XX, **253** (1953)
6) *Ghosh, P. Ch.*, J. Chem. Soc., **155**/II, 1105 (1919)
7) *Orndorff, W. R., Murray, W.* J., Am. Chem. Soc., **39**, 679 (1917)
8) *Bayer, A.*, A., **202**, 75 (1884)
9) *Bayer, A.*, A., **202**, 82 (1884)

Digitized by Google

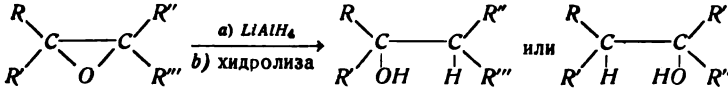
Digitized by Google

Редукција α, β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида*)

од

Вукића М. Мићовића и Михаила Љ. Михаиловића

Епоксиди (I) под утицајем литијум-алуминијум-хидрида лако отварају прстен и дају алкохоле, обично у врло добрим приносима, а према следећој једначини (1-13):



I II III

Да ли ће се добити алкохол (II) или (III), или смеса оба окси-једињења зависи од природе супституената R, R', R'' и R''', везаних за угљеникове атоме епоксидног прстена.

Како се уопште редукције помоћу литијум-алуминијум-хидрида врше по класичном нуклеофилно-бимолекуларном механизму (S_N2-механизму) (2, 14), и састоје се у супституцији електронегативног атома (код епоксида је то кисеоник) хидридним водониковим јоном на електропозитивнијем угљениковом атому, то ће начин отварања епоксидног прстена углавном зависити од два фактора: 1) од стерног утицаја суседних група (R, R', R'', R''') и 2) од електронских фактора који дејствују у молекулу епоксида, тј. од разних индуктивних ефеката, статичких и динамичких, од електромерног ефекта и од мезомерног ефекта.

На основу досадашњих радова може се закључити да је стерни утицај, у већини случајева, од пресудног значаја за правац отварања трочланог епоксидног прстена и да, код примарно-секундарних (I; $R = R' = H$, $R'' = H$), примарно-терцијарних (I; $R = R' = H$), и секундарно-терцијарних епоксида (I; $R = H$), литијум-алуминијум-хидрид обично реагује на примарном односно секундарном угљениковом атому (код којих је стерни утицај мањи него на терцијарном угљенику) дајући секундарне и терцијарне алкохоле (1-4, 6, 8, 10, 13-21), ма да се електронски фактори не смеју занемарити, нарочито

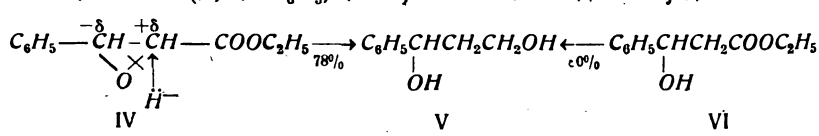
*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955

Digitized by Google

када се у близини епоксидног прстена налазе поларне групе (2, 3, 6, 8, 9, 22, 23).

Ми смо испитивали дејство литијум-алуминијум-хидрида на супституисане α,β-епоксиестре, прво у циљу проучавања дејства поменутих фактора, тј. стерног утицаја и електронских ефеката, на правац отварања епоксидног прстена и друго у циљу добивања β-примарно-секундарних (V) и β-примарно-терцијарних гликола (VIII), који су досада били тешко приступачни и релативно мало познати.

Код дисекундарног епоксиестра (IV) (тј. етил-естра β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине) постоји с једне стране естарска група која привлачи електроне, а с друге стране фенил-радикал који у извесним случајевима привлачи, а у другим одбија електроне, тако да се није могло са сигурношћу предвидети да ли ће се добити диол (V), изомерни 1,2-гликол (X; $R=C_6H_5$, $R'=H$) или смеса оба диокси-једињења.

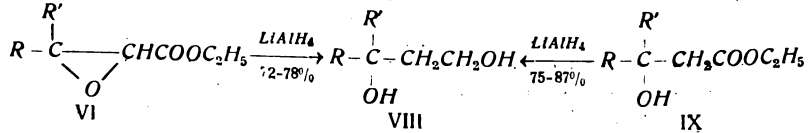


IV V VI

При отварању епоксидног прстена код естра (IV) нашли смо да се фенил-остатак понаша искључиво као донатор електрона, тако да допуњује индуктивни ефекат естарске групе, те се добива као једини производ β-гликол (V) у приносу од 78%.

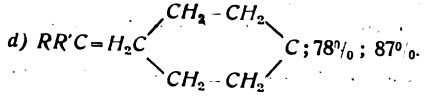
Овакво понашање фенил-радикала у сагласности је с резултатима алкохолизе извесних епоксида који садрже фенил групе везане за епоксидни прстен (24).

При редукцији секундарно-терцијарних α,β-епоксиестара (VII) нађено је да се отварање епоксидног прстена под утицајем литијум-алуминијум-хидрида врши увек тако што опет постају β-гликоли, али сада примарно-терцијарни (VIII), јер у овом случају индуктивни ефекат (—I) естарске групе и стерни утицај на терцијарном β-угљениковом атому су такви да фаворизују реакцију литијум-алуминијум-хидрида на секундарном α-угљениковом атому.



VI VIII IX

a) $R=CH_3$, $R'=CH_3$; 72%; 75%.
b) $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; 76%; 81%.
c) $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$; 77%; 85%.



d) 78%; 87%.

Digitized by Google

На овај начин редуковани су у одговарајуће β-гликоле етил-естар β,β-диметил-α,β-епоксипропионске киселине (VII*a*) у приносу од 72%, етил-естар β-метил-β-етил-α,β-епоксипропионске киселине (VII*b*) у приносу од 76%, етил-естар β-метил-β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине (VII*c*) у приносу од 77% и етил-естар α,β-епокси-циклохексилиден-сирћетне киселине (VII*d*) у приносу од 78%.*

Од добивених гликола досада су били добро познати и проучени једино 1-фенил-1,3-пропандиол (V) (25-28) и 3-метил-1,3-бутандиол (VIII*a*) (29, 30), који су окарактерисани у облику ди-*p*-нитробензоата (26, 28), односно монофенилуретана (30). Међутим, код диола (VIII*a*), с обзиром да није познат одговарајући фенилуретан његовог изомера, тј. α-гликола ($R = R' = CH_3$), то сам чврсти дериват не даје никакве податке о структури овог алкохола, и може исто тако да буде дериват α-гликола (X). Од осталих β-диола споменути су у литератури 3-метил-1,3-пентандиол (VIII*b*) (26, 32, 34), 3-фенил-1,3-бутандиол (VIII*c*) (26, 28, 33, 34) и 2-(1'-окси)-циклохексил-1-етанол (VIII*d*) (3, 31, 34), који су добивени на разне начине, обично у малим приносима, али чије структуре нису са сигурношћу утврђене, осим у случају када су ови гликоли добивени редукцијом одговарајућих окси-киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида (34). Међутим, пошто су примарно-терцијарни гликоли (VIII) течни и нису могли да се претворе у чврсте деривате (26, 28, 32-34) (осим већ поменутог 3-метил-1,3-бутандиола VIII*a*) и пошто се њихове физичке константе обично мало разликују од константи одговарајућих изомерних α-диола (X), уколико су ове описане, то се на основу самих физичких константи (тачке кључања, индекса преламања, густине), чак и када су познате, не може са сигурношћу донети закључак о структури гликола добивених при редукцији α,β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида. Ови естри, као што је већ горе поменуто, могу дати α- или β-диол, или смесу оба алкохола. Ми смо стога конституцију свих примарно-терцијарних β-гликола (VIII) и диола (V) одредили на основу следећих експерименталних чињеница

1) што не реагују с тетраацетатом олова, јер, као што је познато, овај реагенс даје с α-гликолима карбонилне деривате;

2) што не дају алдехиде с разблаженим киселинама као што то чине 1,2-гликоли типа (X);

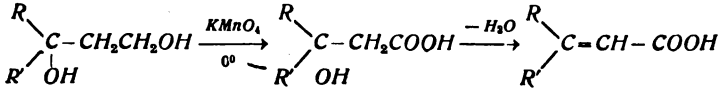
3) што се не кондензују с бензалдехидом или ацетоном;

4) што се благом оксидацијом помоћу израчунате количине калијум-перманганата на хладноћи, ови β-гликоли (VIII) претварају у одговарајуће β-окси-киселине (XI) које лако губе воду и дају незасићене киселине (XII). Ове киселине (XII)

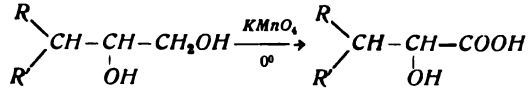
* Пошто је овај рад завршен објављена су два рада у којима је описана редукција α,β-епокси-циклохексилиден-ацетата помоћу литијум-алуминијум-хидрида (3, 31).

Digitized by Google

идентификоване су или као такве или у облику чврстих деривата (на пример амида). 1,2-Диоли (X) дали би у овој реакцији α-окси-киселине (XIII) које су много стабилније према дехидратацији;



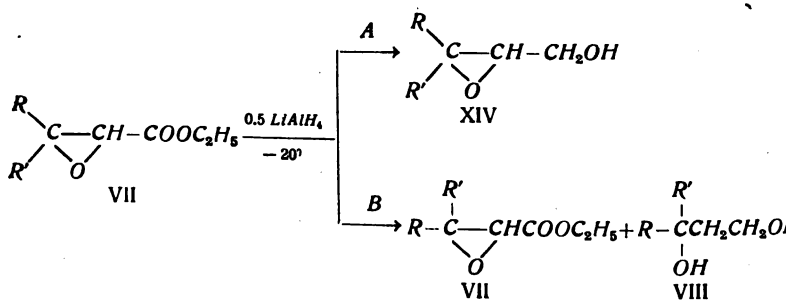
VIII XI XII



X XIII

5) што су β-гликоли (V и VIII) добивени у врло добрим приносима (75-87%) и редукцијом одговарајућих естара β-оксикиселина (VI и IX) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. Тиме је њихова структура несумњиво доказана, а и дат је још један начин за њихово добивање.

Познато је да су, ако у молекулу постоје две поларне групе које се могу редуковати а које нису у подједнакој мери реактивне према литијум-алуминијум-хидриду, могуће селективне редукције. При покушају такве редукције епоксиестара (VII) у епокси-алкохоле (XIV; реакција A), с израчунатом количином литијум-алуминијум-хидрида и под врло благим условима (ниске температуре и обрнут начин додавања), добили смо, међутим, само смесу непромењеног епоксиестра (VII) и β-гликола (VIII; реакција B). Ово значи да је реактивност обеју функција, тј. естарске и епоксидне, према литијум-алуминијум-хидриду до -20^0 приближно подједнака.

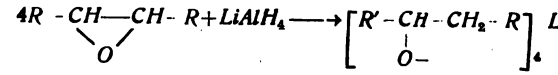


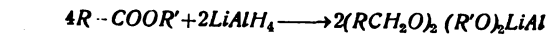
VII XIV VII VIII

Пре него што пређемо на сам експериментални део, формулисаћемо ток ових реакција из којих ће се видети и стехиометриски односи супстанци што реагују.

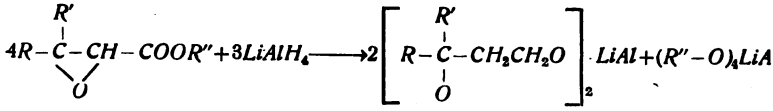
За редукцију једног мола епоксида потребно је теориски 0,25 мола литијум-алуминијум-хидрида, а за редуцију једног мола естра 0,5 мола хидрида (1, 14):

Digitized by Google



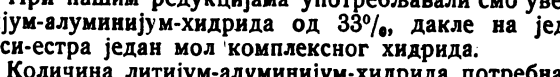


Из ових једначина произлази да је за један мол епокси-естра потребно узети 0,75 мола литијум-алуминијум-хидрида:

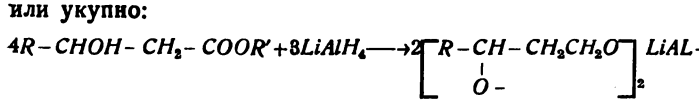


При нашим редукцијама употребљавали смо увек вишак литијум-алуминијум-хидрида од 33%, дакле на један мол епокси-естра један мол комплексног хидрида.

Количина литијум-алуминијум-хидрида потребна за редукцију једног мола естра окси-киселине добива се из следећих стехиометриских једначина:



или укупно:



Дакле и у овом случају на један мол супстанце треба теориски узети 0,75 мола хидрида. Ми смо и овде употребљавали вишак литијум-алуминијум-хидрида од 33%, тј. еквимоларне количине окси-естра и редукционог сретства.

Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане

1) 3-Фенил-1,3-пропандиол (V)

а) *Добивање* β-*гликола* (V) *редукцијом* α,β-*епоксиестра* (IV) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* – Етил-естар β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине (IV) добивен је кондензацијом бензалдехида и етил-естра монохлорсирћетне киселине (35) у присуству натријум-етилата, с приносом од 58,7% (36).

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 натрон-кречним цевима, суспендује се ситно спрашени литијум-алуминијум-хидрид (8,8 *g*, 0,1 мол) у анхидрованом етру (120 cm^3) (сушеном преко натријума или, још боље, преко литијум-алуминијум-хидрида), мешалица пусти у рад и кроз левак се лагано додаје 19,2 *g* етил-естра β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине (0,1 мол) растворених у 120 cm^3 анхидрованог етра, тако да етар у балону благо кључа. По завршеном додавању меша се и загрева још 30 минута, затим се смеса охлади ледом и добивени редукциони комплекс и вишак неупотребљеног литијум-алуминијум-хидрида разложе

Digitized by Google

пажљивим додатком воде (7,5 cm^3), па 10% сумпорне киселине док се све не раствори. Водени слој екстрахује се пет пута са по 100 cm^3 етра, спојени етарски екстракти осуше преко анхидрованог калијум-карбоната и етар испари на воденом купатилу. Дестилацијом у вакуму добивено је 11,8 g (77,6%) *1-фенил-1,3-пропандиола* (V), т. кљ. 171–174° (10 *mm*), у облику густог вискозног уља (25–28).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_{12}O_2$ (152,19): C% 71,02; H% 7,95
Нађено C% 71,15; H% 7,89

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}1169;\quad n_D^{20^0} = 1{,}5459;$$

$$MR_D = 43{,}21 \text{ (израчунато)};\quad MR_D = 43{,}26 \text{ (нађено)}$$

Његов *ди-р-нитробензоат*, т. топљ. 112–113°, добивен је из гликола и хлорида *р*-нитробензоеве киселине у метил-етил-кетону, из кога је растварача и прекристалисан (26, 28).

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.

б) *Добивање* β-*гликола* (V) *редукцијом окси-естра* (VI) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* — Етил-естар β-окси-β-фенилпропионске киселине (VI) синтетисован је кондензацијом бензалдехида и етил-естра монобромсирћетне киселине (37) у присуству спрашеног цинка, с приносом од 61,8% (38) (реакција *Реформатског*).

Окси-естар (VI) (19,4 *g*, 0,1 мол) растворен у 150 cm^3 анхидрованог етра редукован је како је описано под (а) помоћу 3,8 *g* (0,1 мол) литијум-алуминијум-хидрида у 150 cm^3 анхидрованог етра. Добивено је 12,3 *g* (80,3%) *3-фенил-1,3-пропандиола* (V), т. кљ. 176–179° (12 *mm*). Његов *ди-р-нитробензоат*, т. топљ. 112–112,5°, не даје депресију с ди-*р*-нитробензоатом гликола (V) добивеног редукцијом епоксиестра (IV).

в) *Оксидација 3-фенил-1,3-пропандиола* (V) *до окси-киселине* (XI). — У округли балон од три литра с три грла снабдевеним механичком мешалицом са живиним затварачем, левком за додавање и калцијум-хлоридном цеви, стави се раствор од 15,2 *g* (0,1 мол) 3-фенил-1,3-пропандиола (V), 100 cm^3 ацетона (пречишћеног преко калијум-перманганата) и 300 cm^3 воде. Одржавајући температуру на 0° додаје се 1% раствор калијумперманганата (21,1 *g* перманганата у 2.100 cm^3 воде) кап по кап, са сталним мешањем. Кад је све додато, смеса за хлађење се уклони и меша се лагано док сав перманганат не изреагује, што се познаје по нестанку љубичасте боје. Затим се садржина у балону загрева 10 минута на 60°, процеди на пумпи, талог добро испере врућом водом и спојени филтрати испаре у вакуму скоро до сува. Концентровани раствор се екстрахује етром да би се удаљио неизреаговани гликол, закисели разблаженом сумпорном киселином, ако је потребно процеди, и 6–7 пута екстрахује етром (по 50 cm^3). Етар се затим предестилује а густи вискозни остатак који при стајању очврсне (β-фенил-β-окси-пропионска киселина XI; $R = C_6H_5$, $R' = H$) раствори се у мало разблажене сумпорне киселине и прокува; таложи се *циметна киселина* (XII; $R = C_6H_5$, $R' = H$), која прекристалисана из етанола има т. топљ. 133°.

2) **3-Метил-1,3-бутандиол** (VIII*a*)

а) *Добивање* β-*гликола* (VIII*a*) *хидридном редукцијом* α,β-*епоксиестра* (VII*a*).— Етил-естар β,β-диметил-α,β-епоксипропионске киселине (VII*a*) добивен је у приносу од 58% из ацетона и етил-естра монохлорсирћетне киселине (35) у присуству натријум-етилата (39).

Digitized by Google

Епоксиестар (VII*a*) (21,6 *g*, 0,15 мола) растворен у 100 *cm*³ анхидрованог етра редукован је помоћу 5,7 *g* литијум-алуминијум-хидрида (0,15 мола) у 150 *cm*³ анхидрованог етра, како је описано под (1а), с том разликом што је редукциони комплекс разложен пажљивим додатком воде (7,5 *cm*³), 15% раствора натријум-хидроксида (7,5 *cm*³) и опет воде (17 *cm*³). Меша се енергично још 10 минута а затим се смеса цеди на пумпи. Зрнаст талог се изапере етром и екстрахује четири пута са по 25–35 cm³ вруће хлороформа, спојени етарски раствор и хлороформски екстракти се осуше преко анхидрованог калијум-карбоната и растварачи се предестилују на воденом купатилу. Дестилацијом у вакуму добивено је 11,2 g (71,7%) *3-метил-1,3-бутандиола* (VIII*a*), т. кљ. 102–104° (11–12 *mm*), у облику густог безбојног уља (29, 30).

Анализа:

Израчунато за $C_5H_{12}O_2$ (104,15): *C* % 57.66; *H* % 11,61.
Нађено *C* % 57,80; *H* % 11,50.

$d_{4^0}^{20^0} = 0{,}9884$; $n_D^{20^0} = 1{,}4444$; т. кљ. 203–204° (760 *mm*);

$MR_D = 28{,}84$ (израчунато); $MR_D = 28{,}14$ (нађено).

Његов *монофенилуретан* има т. топљ. 88° (30).

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{17}O_3N$ (223,26) *C* % 64,55; *H* % 7,67; *N* % 6,28.
Нађено *C* % 64,46; *H* % 7,60; *N* % 6,39

б) *Добивање* β-*гликола* (VIII*a*) *редукцијом окси-естра* (XI*a*) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* – Етил-естар β-окси-изовалеријанске киселине (IX*a*) добивен је реакцијом *Реформатског* из ацетона и етил-естра монобромсирћетне киселине (37) у присуству цинка у праху с приносом од 62,3% (38).

Окси-естар (IX*a*) (14,6 *g*, 0,1 мол) редукован је помоћу литијум-алуминијум-хидрида, како је описано под (1б). Пошто је редукциони комплекс и вишак неизреагованог хидрида разложен водом и талог хидроксида растворен у разблаженој сумпорној киселини, етарски слој је одвојен а водени раствор је континуално екстрахован етром (8 сати). Из спојених етарских раствора добивено је 7,8 *g* (75%) *3-метил-1,3-бутандиола* (VIII*a*), т. кљ. 101–103° (11 *mm*), *монофенилуретан*, т. топљ. 88°, не даје депресију када се помеша с монофенилуретаном гликола добивеног из епоксиестра (VII*a*) редукцијом помоћу литијум-алуминијум-хидрида.

в) *Оксидација 3-метил-1,3-бутандиола* (VIII*a*). – Гликол (VIII*a*) (15,6 *g*, 0,15 мола) оксидован је помоћу 2% раствора калијум-перманганата (31,6 *g* перманганата растворених у 1.600 *cm*³ воде) како је описано под (1в). Пошто се етар испари, заостала сирупаста маса, смеса β-окси-изовалеријанске киселине (XI*a*) и оксалне киселине, раствори се у топлој води, засити калцијум-карбонатом и процеди. Тиме се удаљава оксална киселина чија је калцијумова со, за разлику од калцијумове соли окси-киселине (XI*a*), нерастворна у води. Сама *β-окси-изовалеријанска киселина* добива се третирањем филтрата разблаженом сумпорном киселином, екстракцијом киселог раствора етром и испаравањем органског растварача. Ради анализе, један мали део киселине (XI*a*) претворен је у сребрну со (помоћу амонијака и воденог раствора сребронитрата), која је прекристалисана из мало вруће воде и осушена на 50–60° до константне тежине.

Анализа:

Израчунато за $(C_5H_9O_3)Ag$ (225,00): *Ag* % 47,95.

Нађено *Ag* % 47,88, 47,97.

Окси-киселина (XI*a*) (6 *g*) загрева се с анхидридом сирћетне киселине (8 *g*) два часа до кључања у балону с усправним кондензагором. Пошто се охлади маса се сипа у воду и дестилује с воденом паром.

Digitized by Google

Дестилат се екстрахује етром и после испаравања етра добива се β,β-*диметил-акрилна киселина* (XIIa), т. топљ. 69–70° (из етил-ацетата) (40). Растварањем у угљендисулфиду (троструко тежинској количини) и додатком еквимолекуларне количине брома у угљен-дисулфиду, у мраку и хладећи споља ледом, постаје α,β-*дибром-изовалеријанска киселина*, т. топљ. 107-108° (41), која се после испаравања угљендисулфида прекристалише из лигроина.

3) **3-Метил-1,3-пентандиол** (VIII*b*)

а) *Добивање* β-*гликола* (VIII*b*) *редукцијом епоксиестра* (VII*b*) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* — Етил-естар β-метил-β-етил-α,β-епоксипропионске киселине (VII*b*) добивен је кондензацијом метил-етилкетона и етил-естра монохлорсирћетне киселине у присуству натријум-етилата, с приносом од 58% (42).

Редукција епоксиестра (VII*b*) (23,7 *g*, 0,15 мола) у 200 cm^3 анхидрованог етра помоћу 5,7 *g* (0,15 мола) литијум-алуминијум-хидрида у 150 cm^3 анхидрованог етра извршено је како је описано под (2а). Добивено је 13,5 *g* (76,3%) *3-метил-1,3-пентандиола* (VIII*b*), т. кљ. 116–119° (12 *mm*) (26, 32, 34).

Анализа:

Израчунато за $C_6H_{14}O_2$ (118,17): *C* % 60,98; *H* % 11,94.

Нађено *C* % 61,12; *H* % 11,78.

$d_{4^0}^{20^0} = 0{,}9668$; $n_D^{20^0} = 1{,}4530$;

$RM_D = 32{,}96$ (израчунато); $RM_D = 33{,}03$ (нађено).

б) *Добивање* β-*гликола* (VIII*b*) *хидридном редукцијом одговарајућег окси-естра* (IX*b*). – Етил-естар β-окси-β-метил-*n*-валеријанске киселине (IX*b*) синтетизован је из метил-етил-кетона и етил-естра бромсирћетне киселине (37) у присуству цинка (реакција *Реформатског*), с приносом од 67% (43).

Окси-естар (IX*b*) (16 *g*, 0,1 мол) редукован је помоћу литијум-алуминијум-хидрида како је описано у одељку (2б). Добивено је 9,4 *g* (80,5%) *3-метил-1,3-пентандиола* (VIII*b*), т. кљ. 122–124° (15 *mm*).

Анализа:

Израчунато за $C_6H_{14}O_2$ (118,17): *C* % 60,98; *H* % 11,94.

Нађено *C* % 60,85; *H* % 11,89.

$d_{4^0}^{20^0} = 0{,}9666$; $n_D^{20^0} = 1{,}4527$;

$RM_D = 32{,}96$ (израчунато); $RM_D = 33{,}06$ (нађено).

в) *Оксидација* β-*гликола* (VIII*b*). — Оксидација 3-метил-1,3-пентандиола (17,7 *g*, 0,15 мола) извршена је како је описано под (2в). После одвајања оксалне киселине добивено је 10 *g* сирупасте β-*окси-β-метил-n-валеријанске киселине* (XI*b*), која је анализирана у облику своје сребрне соли.

Анализа:

Израчунато за $(C_6H_{11}O_3)Ag$ (239,03): *Ag* % 45,13.

Нађено *Ag* % 45,00, 44,94.

Окси-киселина (XI*b*) (7 *g*) загрева се два часа до кључања с 9 *g* анхидрида сирћетне киселине у балону с усправним кондензатором. Пошто се охлади, смеса се сипа у хладну воду и дестилује с воденом паром. Дестилат се екстрахује етром, етар испари и остатак дестилује у вакуму. Добива се β-*метил-β-етил-акрилна киселина* (XII*b*), т. кљ. 101–103° (11 *mm*), т. топљ. 45–46°. *Амид киселине* (XI*b*), т. топљ. 98–99° (40,44), добива се када се незасићена киселина (XII*b*) загрева за пола сата на воденом купатилу с тионил-хлоридом, вишак тионил-хлорида испари и хлорид киселине (XII*b*) раствори у анхидрованом етру и засити сувим, гасовитим амонијаком. Сирови амид прекристалисан је из смесе бензол-петролетар.

Digitized by Google

4) **3-Фенил-1,3-бутандиол** (VIIIc)

а) *Добивање* β-*гликола* (VIIIc) *редукцијом* α,β-*епоксиестра* (VIIc) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* – Етил-естар β-метил-β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине (VIIc) награђен је из ацетофенона и етил-естра монохлорсирћетне киселине (35) у присуству натријум-етилата, с приносом од 65,4% (39, 45).

Редукција епоксиестра (VIIc) (20,6 *g*, 0,1 мол) у 150 cm^3 анхидрованог етра помоћу литијум-алуминијум-хидрида извршена је како је описано у одељку (1а). Добивено је 12,7 *g* (76,7%) *3-фенил-1,3-бутандиола* (VIIIc), т. кљ. 112–113° (0,6 *mm*) (26, 28, 33, 84).

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_{14}O_2$ (166,21): *C* % 72,26; *H* % 8,49.

Нађено *C* % 72,06; *H* % 8,48.

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}0858;\ n_D^{20^0} = 1{,}5350;$$

$$MR_D = 47{,}83 \text{ (израчунато)};\ MR_D = 47{,}66 \text{ (нађено)}.$$

б) *Добивање гликола* (VIIIc) *хидридном редукцијом одговарајућег окси-естра* (IXc). – Етил-естар β-фенил-β-оксибутерне киселине (IXc) награђен је реакцијом *Реформатског* из ацетофенона и етил-естра монобромсирћетне киселине (37) у присуству спрашеног цинка с приносом од 85,1% (46).

Окси-естар (IXc) (20,8 *g*, 0,1 мол) редукован је помоћу литијум-алуминијум-хидрида како је описано под (2б). Добивено је 14,1 *g* (85%) *3-фенил-1,3 бутандиола* (VIIIc), т. кљ. 118–120° (0,8 *mm*).

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_{14}O_2$ (166,21): *C* % 72,26; *H* % 8,49

Нађено *C* % 72,38; *H* % 8,39.

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}0862;\ n_D^{20^0} = 1{,}5348;$$

$$RM_D = 47{,}83 \text{ (израчунато)};\ RM_D = 47{,}59 \text{ (нађено)}.$$

в) *Оксидација* β-*гликола* (VIIIc). – Оксидација 3-фенил-1,3-бутандиола (VIIIc) (24,93 *g*, 0,15 мола) извршена је како је описано у одељку (2в). Пошто је етар испарен сирупаста маса која се састоји од β-фенил-β-оксибутерне киселине (XIc) и нешто оксалне киселине третира се топлом водом, неутралише калцијумкарбонатом и процеди. Талог који се углавном састоји од калцијумоксалата, али садржи и мало калцијум-фенил-оксибутирата, загрева се на 60° са 80% сирћетном киселином и смеса процеди, при чему калцијум-оксалат остаје нерастворен а со окси-киселине (XIc) прелази у раствор. Спојени филтрати од оба цеђења закиселе се разблаженом сумпорном киселином, екстрахују етром и етар испари. Добива се 12-15 *g* сирупасте β-*фенил-β-оксибутерне киселине* (XIc). Из једног дела награђена је у води тешко растворна сребрна со која је анализирана.

Анализа:

Израчунато за $(C_{10}H_{11}O_3)Ag$ (287,07): *Ag* % 37,58

Нађено: *Ag* % 37,42, 37,51.

Окси-киселина (XIc) (12,6 *g*, 0,07 мола) загревана је пет часова до кључања с 85 *g* 5% етанолног раствора хлороводоника (на воденом купатилу). Вишак алкохола и хлороводоник се испаре у вакуму, остатак третира засићеним воденим раствором натријум-хлорида (15 cm^3) и екстрахује бензолом. Органски екстракт испере се засићеним раствором натријумбикарбоната па засићеним раствором натријумхлорида, водени раствори екстрахују етром, спојени екстракти (бензолски и етарски) осуше преко калцијумхлорида, растварачи отерају и остатак дестилује

Digitized by Google

у вакуму. Добивено је 9,5 *g* (65%) безбојног *етил-естра* β-*фенил*-β-*оксибутерне киселине* (IX*c*), т. кљ. 135–137° (11 *mm*).

Окси-естар (IX*c*) (9,5 *g*, 0,04 мола) растворен у бензолу (50 cm^3) загрева се пола часа до кључања са фосфор-оксихлоридом (3 cm^3), смеса се охлади, сипа у воду и добро промућка. Бензолски слој се још једном изапере водом, осуши преко калијумкарбоната, бензол испари и остатак (око 8 *g*) се сапонификује загревањем за два сата до кључања са смесом 96% етанола (20 cm^3) и 50% воденог раствора калијумхидроксида (4 cm^3). Течност се сипа у воду (100 cm^3) и водени раствор екстрахује етром (да би се удаљио евентуално неизреаговани естар). Растворени етар и етанол се из воденог раствора отерају загревањем на воденом купатилу и охлађени раствор се третира концентрованом хлороводоничном киселином до јако киселе реакције. Бео талог који се при томе ствара прекристалише се из 15 cm^3 лигроина (т. кљ. 90–120°). Добивено је 6 *g* β-*метилциметне киселине* (XII*c*), т. топљ. 97–98° (46).

5) **2-(1'-Окси)-циклохексил-1-етанол (VIII*d*)**

а) *Добивање* β-*гликола* (VIII*d*) *хидридном редукцијом* α,β-*епоксиестра* (VII*d*). — Етил-естар α,β-епокси-цикло-хексилиден-сирћетне киселине (VII*d*) добивен је кондензацијом циклохексанона с етил-естром монохлорсирћетне киселине (35) у присуству натријум-етилата, с приносом од 66% (47, 48).

Епоксиестар (VII*d*) (18,4 *g*, 0,1 мол) растворен у 200 cm^3 анхидрованог етра, редукован је помоћу 3,8 *g* литијум-алуминијум-хидрида (0,1 мол) у 120 cm^3 анхидрованог етра на начин који је описан у одељку (2а). Добивено је 11,3 *g* (78,4%) *2-(1'-окси)-циклохексил-1-етанола* (VIII*d*), т. кљ. 147–149° (12 *mm*), у облику густог уља (3, 31, 34).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_{16}O_2$ (144,21): *C* % 66,63; *H* % 11,18
Нађено *C* % 66,70; *H* % 11,29.

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}0353;\quad n_D^{20^0} = 1{,}4876;$$

$$MR_D = 39{,}99 \text{ (израчунато)};\quad MR_D = 40{,}10 \text{ (нађено)}.$$

б) *Добивање гликола* (VIII*d*) *редукцијом окси-естра* (IX*d*) *помоћу литијум-алуминијум-хидрида.* - Етил-естар 1-окси-циклохексил-сирћетне киселине (IX*d*) синтетизован је помоћу реакције *Реформатског* из циклохексанона, етил-естра монобромсирћетне киселине (37) и цинка у праху, у приносу од 77,7% (49).

Овај окси-естар (18,6 *g*, 0,1 мол) редукован је помоћу литијумалуминијум-хидрида на начин који је описан у одељку (2б). Добивено је 12,6 *g* (87,5%) *2-(1'-окси)-циклохексил-1-етанола* (VIII*d*), т. кљ. 151–153° (14 *mm*).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_{16}O_2$ (144,21): *C* % 66,63; *H* % 11,18.
Нађено *C* % 66,50; *H* % 11,17.

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}0350;\quad n_D^{20^0} = 1{,}4871;$$

$$MR_D = 39{,}99 \text{ (израчунато)};\quad MR_D = 40{,}08 \text{ (нађено)}.$$

в) *Оксидација* β-*гликола* (VIII*d*). — Овај гликол (VIII*d*) (21,6 *g*, 0,15 мола) оксидован је 2% воденим раствором калијумперманганата како је описано под (2в). После испаравања етра густ сирупаст остатак третиран је петролетром (т. кљ. 60–80°). При стајању на — 15° (у смеси ледсо) кристалише *1-окси-циклохексил-сирћетна киселина* (XI*d*), која је прекристалисана из смесе бензол-лигроин. Добивено је 12 *g* киселине (XI*d*), т. топљ. 64–65° (50).

Загревањем ове окси-киселине (5 *g*) са 7 *g* анхидрида сирћетне киселине три часа до кључања, сипањем охлађене смесе у воду и дестилацијом с воденом паром добивено је 2,5–3 *g циклохексилиден-сирћетне киселине* (XII*d*), т. топљ. 91° (51); *амид* (добивен из незасићене киселине помоћу тионил-хлорида и амонијака), т. топљ. 148° (51).

Digitized by Google

Извод

Испитиване су редукције супституисаних α,β-епоксиестара, прво у циљу проучавања дејства електронских фактора и стерног утицаја на правац отварања епоксидног прстена и друго у циљу добивања примарно-секундарних и примарно-терцијарних β-гликола, који су досада били тешко приступачни и релативно мало познати.

При отварању епоксидног прстена код дисекундарног етил-естра β-фенил-α,β-епоксипропионске киселине фенил остатак понаша се искључиво као донатор електрона, тако да допуњује индуктивни ефекат естарске групе, те се добива као једини производ 3-фенил-1,3-пропандиол у приносу од 78%.

При редукцији секундарно-терцијарних α,β-епоксиестара нађено је да се отварање епоксидног прстена под утицајем литијум-алуминијум-хидрида врши увек тако што опет постају β-гликоли, али сада примарно-терцијарни, јер у овом случају индуктивни ефекат естарске групе и стерни утицај су такви да фаворизују реакцију литијум-алуминијум-хидрида на секундарном α-угљениковом атому.

На овај начин редуковани су разноврсни естри β,β-супституисаних α,β-епоксипропионских киселина у приносима који су се кретали од 72-78%.

Исти β-гликоли добивени су у врло добрим приносима (75-87%) и редукцијом естара одговарајућих β-окси-киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида.

При покушају селективне редукције епоксиестара у епоксиалкохоле добивена је само смеса β-гликола и непромењеног естра.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Хемиски институт
Београд

Примљено 12 априла 1955

SUMMARY

The Reduction of α, β-Epoxy Esters with Lithium Aluminum Hydride

by

Vukić M. Mićović and Mihailo Lj. Mihailović

The reduction of various substituted α, β-epoxy esters and esters of β-hydroxy acids has been studied in view of preparing secondary - primary and tertiary - primary β-glycols, which were hitherto obtainable only with difficulty, and in view of studying the effect of electronic and steric factors on the direction of

Digitized by Google

ring opening of several unsymmetrically substituted α,β-epoxy esters.

The inductive effect (−I) of the ester group in the disecondary ester of β-phenyl-α,β-epoxypropionic acid is reënforced by the electron-releasing properties of the phenyl group, resulting in the formation of only one product, namely the β-glycol, 3-phenyl--1,3-propanediol, in a 78% yield.

The reduction of β,β-disubstituted α,β-epoxy esters with lithium aluminum hydride furnishes again β-glycols, although in this case primary-tertiary. Opening of the epoxide ring proceeds by attack of the reducing agent on the secondary α-carbon atom, as a result of the combined inductive effect of the ester group and steric factors, which both favor scission of the epoxide bond on the less hindered center, this being actually the α-carbon atom.

In this way the following epoxy esters have been reduced to the corresponding β-glycols: the ethyl ester of β,β-dimethyl--α,β-epoxypropionic acid (72%), the ethyl ester of β-methyl--β-ethyl-α,β-epoxypropionic acid (76%), the ethyl ester of β-methyl-β-phenyl-α,β-epoxypropionic acid (77%) and the ethyl ester of α,β-epoxycyclohexylideneacetic acid (78%).

The same diols have also been prepared, in very good yields (75—87%), by the hydride reduction of the corresponding β-hydroxy esters.

The structure of the β-glycols obtained by the reduction of α,β-epoxy esters is based on 1) the formation of identical diols from β-hydroxy esters; 2) the stability of the glycols toward lead tetraäcetate and benzaldehyde or acetone; 3) the oxidation of the diols to β-hydroxy acids which were identified by dehydration to the corresponding unsaturated acids.

The selective reduction of α,β-epoxy esters to epoxy alcohols, under very mild experimental conditions (low temperatures, inverse mode of addition with calculated quantities of hydride), was attempted but without success, the only products isolated from the reduction mixture being the β-glycol and the unchanged epoxy ester.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Institute of Chemistry
Beograd

Received April 12, 1955

Digitized by Google

Литература

1) *Nystrom, R., Brown, W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3738 (1948)
2) *Trevoy, L. W., Brown, W. G.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1675 (1949)
3) *Mousseron, M., Jacquier, R., Mousseron-Canet M., Zagdoun, R.*, Bull. soc. chim. France, **1952**, 1042
4) *Newman, M. S., Underwood G., Renoll, M.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3362 (1949)
5) *Leroux, P. J., Lucas, H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 41 (1951)
6) *Fuchs, R., VanderWerf, C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5917 (1952)
7) *Curtin, D. Y., Kellom, D. B.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6011 (1953)
8) *Waters, R. C., VanderWerf, C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 709 (1954)
9) *Feldstein, A., VanderWerf, C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1626 (1954)
10) *Wiggins L. F., Wood, D. J. C.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1566
11) *Prins, D. A.*, J. Am. Chem. Soc, **70**, 3955 (1948)
12) *Häuenstein, H., Reichstein, T.*, Helv. Chim. Acta, **32**, 22 (1949)
13) *Plattner, Pl. A., Heusser, H., Kulkarni, A. B.*, Helv. Chim. Acta, **32**, 265 (1949)
14) *Brown, W. C.*, Org. Reactions, **6**, 470 (1951)
15) *Eliel, E. L., Freeman, J. P.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 923 (1952)
16) *Salomon, I.*, Helv. Chim. Acta, **32**, 1806 (1949)
17) *Foster, A. B., Overend, W. G.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1132
18) *Hickinbottom, W. J., Wood, D. G. M.*, J. Chem. Soc., **1958**, 1906
19) *Matic, M., Sutton, D. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 849
20) *Hirschmann, R., Snoddy, C. S. Jr., Hiskey, C. F., Wendler, N. L.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4013 (1954)
21) *Julia, S. A., Plattner Pl. A., Heusser, H.*, Helv. Chim. Acta, **35**, 665 (1952)
22) *Barton, D. H. R., Brooks, C. J. W.*, J. Chem. Soc., **1951**, 257
23) *Leeds, N. S., Fukushima, D. K., Gallagher, T. F.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2943 (1954)
24) *Russell, R. R., VanderWerf, C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 11 (1947)
25) *Ruppe, H., Müller, H.*, Helv. Chim. Acta, **4**, 841 (1921)
26) *Pfau, A. St., Plattner, Pl.*, Helv. Chim. Acta, **15**, 1250 (1932)
27) *Fourneau, E., Benoit, G., Firmenich, R.*, Bull. soc. chim. France, (4) **47**, 858, 894, (1930)
28) *Beets, M. G. J.*, Rec. trav. chim., **70**, 20 (1951)
29) *Davydova, M., Papkina, Z., Tishchenko, D. V.*, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), **7**, 1992 (1937); (Chem. Zentr., **1939**, I, 2397).
30) *Favorskiĭ, A. E., Lebedeva, A. I.*, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), **8**, 879 (1938); (Chem. Zentr., **1939**, I, 4331); Bull. soc. chim. France, (5) **6**, 1347 (1939)
31) *Billimoria, J. D., Maclagan, N. F.*, J. Chem. Soc., **1951**, 3067
32) *Zalmanovich, M. Z.*, Zhur. Obshcheĭ Khim., **18**, 2103 (1948); (Chem. Abstr., **43**, 3778 (1949)
33) *Price, Ch. C., Benton, L. F., Schmidle, C. J.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2860 (1949)
34) *Papa, D., Ginsberg, H. F., Villani, F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4441 (1954)
35) *Adkins, H., Isbell N., Wojcik, B.*, Org. Syntheses, **Coll. Vol. 2**, 263 (1948)

Digitized by Google

36) *Chelintsev, G. V., Osetrova, E. D.*, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), **7**, 2373 (1937); (Chem. Zentr., 1938, II, 845); *Scheibler, H., Tutundzitsch, P. S.*, Ber., **64**, 2916 (1931)
37) *Vogel, A. I*, Practical Organic Chemistry, Second Edition, Longmans, Green and Co., London, 1951, str. 419, 420
38) *Hauser, C. R., Breslow, D. S.*, Org. Syntheses, **21**, 51 (1941)
39) *Darzens, G.*, Compt. rend., **139**, 1214 (1904)
40) *Kon, G. A. R., Linstead, R. P.*, J. Chem. Soc., **127**, 616 (1925)
41) *Ariff, M.*, Ann., **280**, 259 (1894)
42) *Linstead, R. P., Mann, J. Th. W.*, J. Chem. Soc., **1930**, 2070
43) *Bohnsack, H.*, Ber., **74 B**, 1575 (1941)
44) *Kandiah, A., Linstead, R. P.*, J. Chem. Soc., **1929**, 2151
45) *Howton, D. R.*, J. Org. Chem., **12**, 379 (1947)
46) *Lindenbaum, S.*, Ber., **50**, 1270 (1917)
47) *Darzens, G., Lefébure, P.*, Compt. rend., **142**, 714 (1906)
48) *Lunt, J. C., Sondheimer, F.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2957
49) *Bhide, B. V., Sudborough, J. J.*, J. Indian Inst. Sci., **8A**, 89 (1925); (Chem. Zentr., **1926**, I, 81)
50) *Wallach, O., Isaac, E.*, Ann., **347**, 328 (1906)
51) *Wallach, O.*, Ann., **365**, 261 (1909)

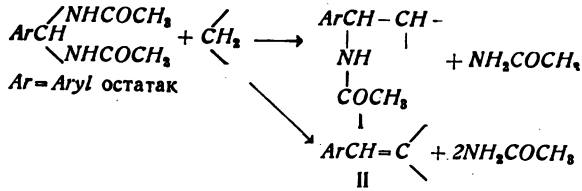
Digitized by Google

О реакционим способностима бисамида. VII. Кондензације алифатичних и ароматичних бисамида са 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином)

од

Ђорђа Стефановића, Милутина Стефановића и Мирјане Милановић

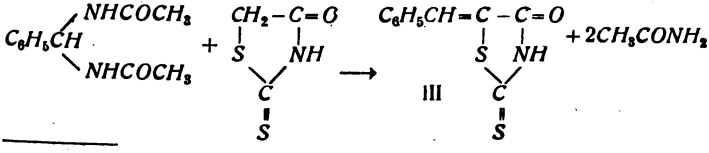
Досадашњим студијама о реактивности бисамида (1-6) утврдили смо да са једињењима која садрже активне метиленске или метинске групе реагују само ароматични-*NN*-бисамиди. При томе може да реагује само једна или обе ациламино групе дајући једињења I или II:



Ar = *Aryl* остатак

При кондензацијама арилиденбисамида с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном, као и са хипурном киселином (односно азлактоном хипурне киселине) било је могуће изоловати оба типа једињења, I и II, у различитим односима што је зависило од експерименталних услова*.

Утврдили смо да бензилиден-*NN*-бисацетамид реагује с 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином) врло лако и у квантитативним приносима (99%), при чему се искључиво добива 4-оксо-5-тион-5-бензилиден-тиазолидин (5-бензилиден-роданин), III:**

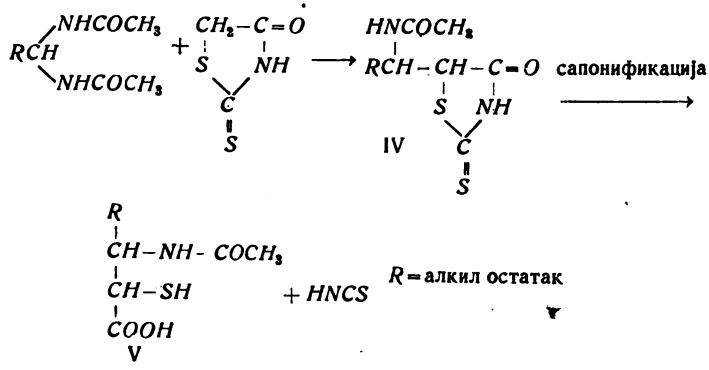


* Необјављен рад

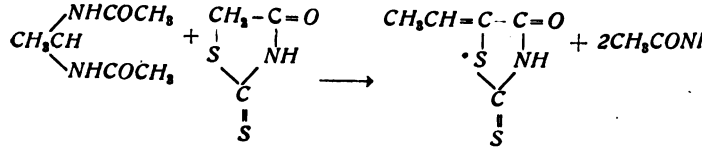
** Бензилиденроданин добио је *Nencki* (7) кондензацијом бензалдехида с роданином у алкохолном раствору сумпорне или хлороводоничне киселине.

Digitized by Google

Полазећи од чињенице да је метиленска група роданина врло активна, а алифатични (алкилиден)-*NN*-бисамиди досада нису ступили у реакцију,* очекивали смо да ће у овом случају реаговати само један амидни остатак алифатичног бисамида. На тај начин би се добило једињење IV, које би сапонификацијом лако дало деривате изоцистеина, V, који су иначе тешко приступачни:



Насупрот нашој претпоставци оба амидна остатка етилиденбисацетамида реагују с роданином тако да дају као једини производ 4-оксо-2-тион-тиазолидин (5-етилиденроданин)**:



Наши покушаји да кондензујемо бутилиденбисацетамид с роданином нису успели. На основу досадашњих искустава при кондензацијама с бисамидима, као и на основу начина њихова постајања, мало је вероватно да је реакција етилиденбисамида секундарног карактера, т. ј. да се при овој кондензацији прво врши сапонификација бисамида те да ослобођени ацеталдехид реагује с роданином.

---

* Један од нас (Ђ. С.) са сарадницима покушао је да изврши кондензацију алкилиден-*NN*-бисамида са нитрометаном, нитросирћетним естром, цијан-сирћетним естром, ацетсирћетним естром, малонским естром и другим једињењима која садрже активне метиленске групе, али без успеха.

** Етилиденроданин добио је Nencki (7) из ацеталдехида и роданина у алкохолном раствору хлороводоничне или сумпорне киселине.

Digitized by Google

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

4-Оксо-2-тион-5-бензилиден-тиазолидин (*5-бензилиден-роданин*).*

У округли балон снабдевен мешалицом и усправним кондензатором стави се 5 *g* (1/26 *мола*) роданина и 60 *ml* глацијалне сирћетне киселине. Смеса се загрева на уљаном купатилу до растварања роданина (120°); затим се дода 8 *g* (1/26) *мола*) бензилиден-бисацетамида и загрева 45 минута на температури 130°. Глацијална сирћетна киселина испари се у вакуму, а остатак се прекристалише из вреле воде. Овако добивен 5-бензилиден-роданин т. т. 200°, идентичан је са производом добивеним по методи *Nencki*-а, са којим не показује депресију тачке топљења. Принос је 9 *g* (98,7%).

Исти производ се добива у приносу 74% ако се уместо глацијалне сирћетне киселине употреби анхидрид сирћетне киселине.

4-Оксо-2-тион-5-етилиден-тиазолидин-(-етилиденроданин).

У округли балон снабдевен мешалицом и усправним кондензатором стави се 1,8 *g* (1/73 *мола*) роданина и 20 *ml* анхидрида сирћетне киселине. Смеса се загрева на уљаном купатилу до растварања роданина, а затим се дода 2,1 *g* (1/78 *мола*) етилиден-*NN*-бисацетамида. Смеса се загрева на температури 100-120° 10 минута пошто се бисамид раствори. Из раствора после стајања преко ноћи кристалише етиленроданин, који је идентичан са производом добивеним по методи *Nencki*-а (7). Тачка топљења је 147-148°. Принос је 1,3 *g* (60,2%).

Покушај кондензације бутилиден-NN-бисацетамида с роданином у анхидриду сирћетне киселине

1 *g* роданина, 20 *ml* анхидрида сирћетне киселине и 1,3 *g* бутилиден-*NN*-бисацетамида кондензује се на исти начин као и са етилиден-бисацетамидом на температури 110-120°, 15 минута по растварању. Добивени производ је при хлађењу искристалисао; међутим испитивањем је утврђено да је производ неизреаговани роданин.

Извод

Кондензацијом бензилиден-*NN*-бисацетамида с 4-оксо-2-тион-тиазолидином (роданином) добива се 4-оксо-2-тион-5-бензилиден-тиазолидин (5-бензилиденроданин) у приносу до 99% при чему реагују оба амидна остатка бисамида с активном метиленском групом роданина.

С обзиром де је метиленска група роданина врло активна покушали смо да кондензујемо алкилиден-*NN*-бисамиде, очекујући да ће при овим кондензацијама реаговати један амидни остатак бисамида, те би се добили деривати изоцистеина. Међутим и у овом случају реагују оба амидна остатка, и са етилиден-*NN*-бисамидом добива се 4-оксо-2-тион-5-етилиден-тиазолидин (5-етилиденроданин) у приносу од 60%.

При истим експерименталним условима бутилиден-*NN*-бисамид не реагује.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 13 априла 1955

---

* Роданин употребљен у овим кондензацијама добили смо по методи *Holmberg*-а, (8) а симетричне алкилиден и арилиден-*NN*-бисамиде по методи *Стефановића* и сарадника (6).

Digitized by Google

SUMMARY

Reactions of Bisamides VII. Condensations of Aliphatic and Aromatic Bisamides with 4-Oxo-2-Thion-Thiazolidine (Rhodanine)

by

Gjorgje Stefanović, Milutin Stefanović and Mirjana Milanović

The condensation of benzylidene-NN-bisamide with 4-oxo-2-thion-thiazolidine (rhodanine) gives 4-oxo-2-thion-5-benzilidene-thiazolidine (yield 99%), whereby both amide groups of the bisamide react with the active methylene group of rhodanine.

In view of the fact that the methylene group of rhodanine is very active it was attempted to condense alkylidene-NN-bisamide with rhodanine. It was expected that those bisamides which have not reacted so far, would condense with rhodanine yielding the derivatives of isocysteine, that is that only one amide group of bisamide would react. It was found, however, that both amide groups react giving, in the case of ethylidene-NN-bisamide, 4-oxo-2-thion-5-ethylidene-thiazolidine (5-ethylidenerhodanine) (yield 60%).

Under the same experimental conditions butylidene-NN-bisamide does not react.

Faculty of Sciences
Chemical Institute
Beograd

Received April 18, 1955

Литература

1) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952)
2) *Stefanović, Gj., Bojanović, J., Sirotanović, K.*, J. Org. Chem., **17**, 1110 (1952)
3) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **17**, 1114 (1952)
4) *Stefanović, Gj., Nikić, Z.*, J. Org. Chem., **17**, 1305 (1952)
5) *Stefanović, G., Mihailović, S., Stefanovic, M.*, J. Org. Chem., **18**, 1468 (1953)
6) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **18**, 574 (1953)
7) *Nencki, M.*, Ber. **17**, 2278 (1884)
8) *Helmberg, B.*, Ber., **39**, 3069 (1906)

Digitized by Google

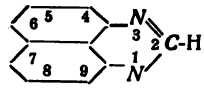
Продукти реакције између хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (перимидин-једињења)*

од

Боривоја Л. Бастића и Василија Б. Голубовића

Испитујући реакције пиридинкарбонских киселина са ароматским аминима, покушали смо да извршимо кондензацију ових киселина и са 1,8-нафталиндиамином, чију је изванредну реактивност, при кондензацијама, још пре 40 година, први запазио *de Aguiar*. (1)

Док ароматски *о*-диамини, као што су *о*-фенилендиамин, 1,2- и 2,3-нафталиндиамин при кондензацијама са пиридинкарбонским и хинолинкарбонским киселинама, или њиховим дериватима (анхидридима, амиднма, нитрилима, естрима итд.) (2), (3), (4), (5), (6) граде имидазолов прстен, 1,8-нафталиндиамин при кондензацијама са киселинама и њиховим дериватима (услед присуства амино група у пери положају нафталиновог прстена), гради пиримидинов прстен. Према основном једињењу које настаје кондензацијом мрављe киселине и 1,8-нафталиндиамина, *Sachs* је ове кондензационе продукте назвао перимидин-једињењима (7):



Сва ова једињења, која су обојена интензивном жутом зеленом или црвеном бојом, услед присуства пиримидиновог прстена, показују изразито базан карактер, дајући соли и са органским киселинама, као што су ацетати, оксалати, малонати итд. (8).

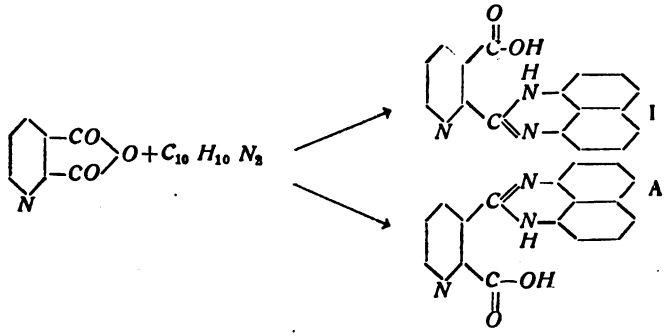
У овом раду саопштавамо резултате кондензације хинолинске киселине, односно њеног анхидрида, са 1,8-нафталиндиамином.

Ако се помешају раствор 1,8-нафталиндиамина, у толуолу загрејан на око 80°, са суспензијом анхидрида хинолинске киселине у истом растварачу, одмах се ствара мрко

* Саопштено на IV Саветовању хемичара Н.Р. Србије, јануара 1955

Digitized by Google

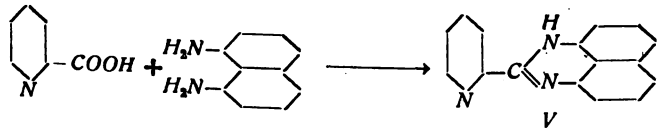
обојен продукт, који, прекристалисан из алкохола, даје кристале у облику црвених иглица т. т. око 210°. Настало кондензационо једињење показује особине киселине, и на основу елементарне анализе могла би му се приписати бруто формула $C_{17}H_{11}O_2N_3$. У зависности од тога да ли је у стварању пиримидиновог прстена учествовала прво α-, односно β-карбоксилна група хинолинске киселине, постојала би и у овом случају могућност стварања два изомера, као и у ранијим случајевима кондензације анхидрида хинолинске киселине са различитим аминима (о-фенилендиамином, 2,3-нафталиндиамином итд.). У првом случају могла би да настане 2-[перимидин-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I) а у другом 3-[пиримидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (2) (A):



Конституција киселине у питању доказана је на следећи начин:

Како киселина приликом постепеног загревања показује јаку тенденцију ка затварању лактамског прстена (издвајањем једног молекула воде), то уобичајена метода декарбоксилације (загревањем преко њене тачке топљења), није примењена, већ је киселина каталитички декарбоксилована у присуству базног бакра карбоната (9). Из очврсле масе после декарбоксилације издвојени су наранџасто обојени кристали т. т. 160-161°.

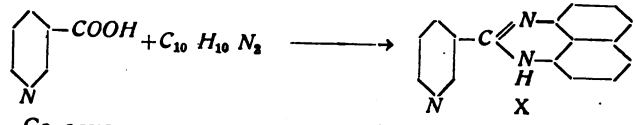
Исто једињење добијено је и приликом директног загревања еквимолекулских количина пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина, тј. 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V).



Према томе поменутој киселини треба приписати структуру 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I), а не 3-[пе-

Digitized by Google

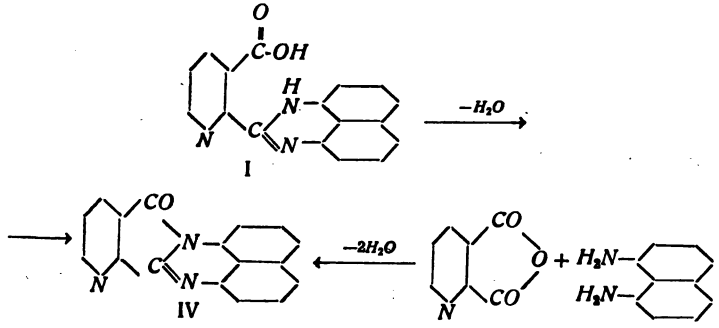
римидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (2) (A), која би декарбоксилацијом требала да да 3-перимидил-(2)-пиридин (X), тј. једињење које би вероватно настало директним топљењем никотинске киселине и 1,8-нафталиндиамина. Како ово једињење није било познато, то смо и њега синтетизовали на исти начин као и 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V):



Са алкохолним раствором сребра нитрата, 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I) гради среброву со састава $C_{17}H_9O_2N_3Ag_2$ (II).

Ради даљег карактерисања 2-[перимидил-(2)]-пиридина (V) насталог кондензацијом пиколинске киселине и 1,8 нафталиндиамина, односно декарбоксилацијом 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I), начинили смо његову среброву со састава $C_{16}H_{10}N_3Ag$ (VI) и пикрат састава $C_{16}H_{11}N_3,C_6H_3O_7N_3$ (VII).

Загревањем 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I), у анхидриду сирћетне киселине, настаје скоро квантитативно, губљењем једног молекула воде, њен лактам (IV) т. т. 253-254°. Исто једињење добијено је и приликом директног загревања еквимолекулских количина андидрида хинолинске киселине и 1,8 нафталиндиамина на 130-160°, али у слабијем приносу:



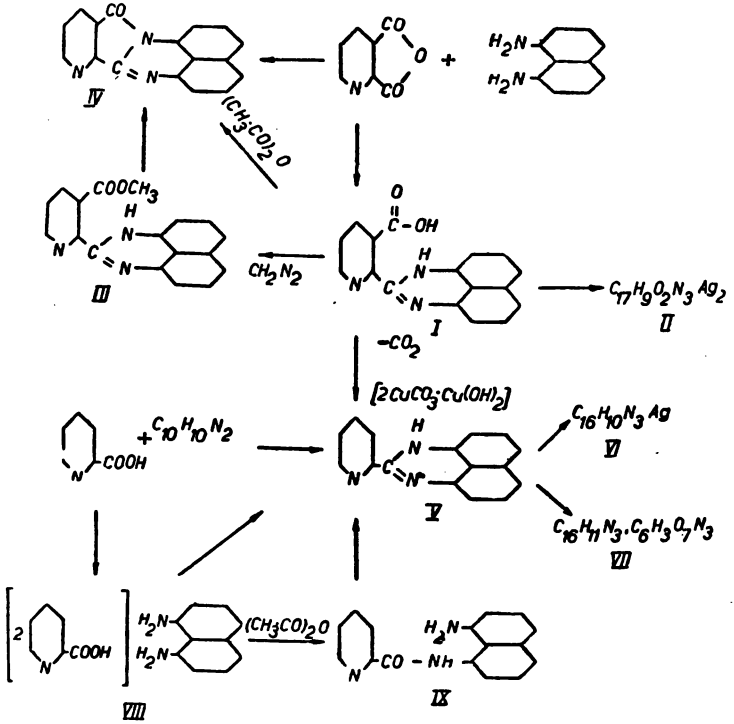
Лактамски прстен лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) није могао бити отворен третирањем алкохолом, конц. амонијаком па скоро ни 50 % раствором *KOH*, као што су овим агенсима били отворени лактамски прстен код бензоилен-бензимидазола (10), лактама 2-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (10) и лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (11).

Међутим приликом загревања са конц. хлороводоничном киселином отвара се лактамски прстен и настаје 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I).

Digitized by Google

Дејством органомагнезијумових арил-и алкил халогенида на фталоперинон добијени су одговарајући алкохоли (12). Покушај да се ова реакција пренесе и на лактам 2-[перимидил -(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) за сада није успео.

Деловањем диазометана на 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонску киселину (3) (I) настаје њен метилестар т. т. 151° (III). Загревањем изнад тачке топљења уз издвајање једног молекула метилалкохола, естар прелази у лактам т. т. 253-254° (IV), а који може да се добије, као што смо то већ напоменули и директним топљењем анхидрида хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (види схему реакција).



Приликом загревања пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина у толуолу, ствара се најпре со састава 2 молекула пиколинске киселине : 1 молекул 1,8-нафталиндиамина т.т. 111° (VIII). Загревањем ове соли (састава 2 : 1), у анхидриду сирћетне киселине, дакле под блажим условима, него што је директно топљење без растварача, настаје 1-амино-8-нафтанилид пиколинске киселине т. т. 191° (IX), који накнадним загревањем прелази у 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V). Овај последњи

Digitized by Google

може да се добије и директним загревањем еквимолекулских количина пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина, односно накнадним загревањем поменуте соли (VIII).

Експериментални део

2-[перимидил 2[перимидил-(2)]-(2)-пиридинкарбонска киселина (3) (I)

Суспензији анхидрида хинолинске киселине (0,95 *g*) у толуолу загрејаној на око 80°, дода се топал толуолски раствор 1,8-нафталиндиамина (0,89 *g*). Ствара се одмах црвенкасто обојен талог који се процеди, раствори у већој количини алкохола уз додатак активног угља, па се после цеђења алкохол концентрише до појаве кристализације. Кристалишу црвено обојени кристали у облику штапића. Принос прекристалисаног продукта 82 % теориског. Тачка топљења 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) при брзом загревању око 210°.

Скоро квантитативан принос добија се међусобним мешањем етарских раствора реагујућих компонената, док приликом таложења водом из алкохолног раствора принос 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) у облику жуто-наранџастих иглица не прелази 50 %.

4,082 *mg* супстанце сушене у вакуму на 56° дало је 0,548 *ml* N_2 (T = 23°, P = 743 *mm Hg*)

24,036 *mg* супстанце сушене у вакуму на 78° дало је 61,794 *mg* CO_2 и 8,126 *mg* H_2O

$C_{17}H_{11}O_2N_3$	израчунато	*C* 70,58 %; *H* 3,81 %; *N* 14.53 %
	нађено	*C* 70.16 %; *H* 8,78 %, *N* 14.83 %

У уобичајеним органским растварачима киселина је врло слабо или уопште нерастворна, изузимајући већу количину алкохола у којој се раствара јасно црвеном бојом.

Среброва со 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (II)

0,1 *g* 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) раствори се на топло у 15 *ml* алкохола, дода 1 *ml* конц. амонијака, па се таквом врелом раствору дода раствор од 0,15 *g* сребра нитрата раствореног у мало воде и 10 *ml* алкохола. Пада одмах црвено мрки кристаласт талог, који се после хлађења процеди и добро испере водом. За анализу сушено 4 часа на 105°.

0,0463 *g* супстанце дало је 0,0200 *g Ag*

$C_{17}H_9O_2N_3Ag_2$		израчунато	нађено
	Ag	42.92 %	43,17 %

Метилестар 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (III)

0,5 *g* 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) суспендовано је у 20 *ml* ацетона, па је потом на хладно (0°) додаван постепено етарски раствор диазометана. По завршетку реакције највећи део растварача отпарен је на собној температури, а остатак у вакуму. Растварањем смоластог талога у алкохолу и накнадним третирањем са водом добијени су црвени кристалићи естра, т. т. 151°. Принос квантитативан.

8,48 *mg* супстанце сушене на 56° у вакуму дало је 0,468 *ml* N_2 (T = 24°, P = 758 *mm Hg*)

$C_{18}H_{13}O_2N_3$ израчунато 13,86 %, нађено 13,70 % *N*

Приликом загревања у капилари, естар на 180° поново очврсна и топи се накнадно на 253-254°, што одговара тачки топљења лактаме 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) (т. т. 258-254°).

Digitized by Google

Лактам 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV)

0,2 *g* 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) загревано је 5-10 минута у мало анхидрида сирћетне киселине. Супстанца се прво раствори, а потом накнадно нагло искристалише лактам у облику интезивно црвених кристала, који се после цеђења добро оперу етром. Принос скоро квантитативан. Т. т. 253-254°.

3,152 *mg* супстанце сушене на 130° дало је 0.440 *ml* N_2

(T = 23°, P = 737 *mm Hg*)

21,488 *mg* супстанце сушене на 130° дало је 59,10 *mg* CO_2 и 6,182 *mg* H_2O

$C_{17}H_9ON_3$ израчунато C 75,27 %; *H* 3,32 %; *N* 15,50 %

нађено *C* 75,05 %; *H* 3,22 %; *N* 15,29 %

Лактам 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) настаје и директним топљењем еквимолекулских количина анхидрида хинолинске киселине (0,59 *g*) и 1,8-нафталиндиамина (0,63 *g*) у току получасовног загревања у парафинском купатилу на 130-160°. Очврсла маса после хлађења раствори се на топло у мало анхидрида сирћетне киселине, из кога у току даљег загревања и искристалишу црвени кристали лактама, т. т. 253-254°. Принос 0,65 *g* (60 % теоријског).

Лактам 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) раствара се у конц. сумпорној киселини интезивно зеленом бојом, у конц. хлороводоничној теже, док се у конц. азотној киселини раствара врло лако већ на собној температури дајући тамно црвен раствор из кога се додатком воде квантитативно талоži аморфан талог наранџасте боје, а који потиче од вероватно нагрђеног нитро једињења.

Лактам се слабо раствара у алкохолу, бензолу и ацетону, воло тешко у етру. У концентрованим алкалијама на обичној температури се не раствара, док при загревању врло слабо, дајући мрко зелено обојени раствор.

Отварање лактамског прстена лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV)

а). 0,2 *g* лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) загревано је у 10 *ml* апсолутног алкохола током 4 часа. По завршеном загревању црвена боја лактама није изчезла, нити је могло да се идентификује присуство одговарајућег метилестра.

б). 0,2 *g* лактама (IV) загревано је у 15 *ml* конц. амонијака уз повратни хладњак дуже време, али није могао да се добије амид 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3).

с). 0,3 *g* лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) загревано је у 25 *ml* 50% раствора калијумхидроксида током 45 минута. После цеђења, алкалном раствору је додата хлороводонична киселина (1:4) до слабо киселе реакције, па је нагрђени талог процеђен и добро опран водом. Вишеструким растварањем у алкохолу и таложењем са водом у циљу пречишћавања, добијене су микроскопске црвене иглице 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I). Принос минималан. Т. т. око 210° Загревањем у анхидриду сирћетне киселине поново су добијени кристали лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV) т. т. 253-254°

д). 0,25 *g* лактама (IV) загревано је са 15 *ml* конц. хлороводоничне киселине уз повратни хладњак 2 1/2 часа. Боја раствора која је у почетку била тамно љубичаста, током загревања прелази у наранџасту а исто тако и боја загреваног једињења. По завршетку загревања и охлађењу све је процеђено, и талог добро опран водом. Суспендовањем у води, уз додатак амониумацетата и краћег загревања, добија се слободна 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I), која се после охлађења, оцеди и опере добро водом. У циљу пречишћавања киселина се раствори у већој количини алкохола из кога, после концентрисања

Digitized by Google

раствора на мању запремину, настају црвени кристали киселине. Тачка топљења при брзом загревању око 210°. Принос 0,09 *g*.

Приликом разблаживања алкохолног раствора са водом, и додатка сирћетне киселине, 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (8) (I) таложи се у облику жутих микроскопских иглица.

Покушај примене Grignard-ove реакције на лактам 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV)

На 0,16 *g* магнезијумових опиљака додано је 0,7 *ml* етилбромида раствореног у 3-4 *ml* апсолутног етра. По завршетку реакције, охлађеном раствору етилмагнезијумбромида додано је 0,15 *g* фино спрашеног лактама (IV). После получасовног загревања, додатком леда и разблажене хлороводоничне киселине добијен је црвенкаст талог који је процеђен и опран водом. Прекристалисавањем из сирћетне киселине добијени кристали топе се на 253° и не дају депресију са лактамом 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV)

2-[перимидил-(2)]-пиридин (V)

Еквимолекулске количине пиколинске киселине (0,61 *g*) и 1,8-нафталиндиамина (0,79 *g*) претходно добро спрашене и међусобно хомогенизоване, загреване су у епрувети у парафинском купатилу. Реакција је почела на 160°, а завршила на 180° у току даљег загревања. Укупно загревано 3/4 часа. Очврсла маса после хлађења растворена је у разблаженој хлороводоничној киселини процеђена, и пажљивим додавањем амонијака (1:4) сталожено базно једињење. Осушен талог раствори се у алкохолу и прокува уз додатак активног угља, процеди и пажљиво разблажи водом. После краћег стајања јављају се жуто-црвени кристали 2-[перимидил-(2)]-пиридина (V). Принос 0,57 *g* (44 % теориског). Анхидровани кристали после сушења на 185° топе се на 161°. Из разблаженог алкохола 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V) кристалише са једним молекулом воде.

3,686 *mg* супстанце сушене на 100° дало је 0.506 *ml* N_2

(T = 22°, P = 750 *mm Hg*)

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ израчунато 15,97 %, нађено 15,67 % *N*

4,034 *mg* супстанце сушене на 135° дало је 6,14 *ml* N_2

(T = 23°, P = 754 *mm Hg*)

19,394 *mg* супстанце дало је 55,47 *mg* CO_2 и 7,5 *mg* H_2O

$C_{16}H_{11}N_3$	израчунато	*C* 78,36 %; *H* 4,49 % *N* 17,14 %
	нађено	*C* 78,05 %; *H* 4,38 %; *N* 16,85 %

Среброва со 2-[перимидил-(2)]-пиридина (VI)

0,1 *g* 2-[перимидил -(2)]-пиридина (V) раствори се у 15 *ml* алкохола, па се таквом врелом раствору дода врео раствор од 0,15 *g* сребронитрата раствореног у мало воде и 15 *ml* алкохола. Ствара се одмах талог зелено-мрке боје који се после хлађења процеди и добро испере водом. За анализу сушено 4 часа на 105°.

0,0869 *g* супстанце дало је 0,0268 *g Ag*

		израчунато	нађено
$C_{16}H_{10}N_3Ag$	*Ag*	30,68 %	30,95 %

Пикрат 2-[перимидил-(2)]-пиридина (VII)

0,2 *g* 2-[перимидил-(2)]-пиридина (V) и 0,25 *g* пикринске киселине раствори се свако за себе уз благо загревање у једнаким запреминама алкохола (15 *ml*). Међусобним мешањем ових раствора ствара се одмах

Digitized by Google

жуто-наранџаст талог, који се прекристалише из мало алкохола. Тачка топљења кристала у облику плочица је 217-218° уз разлагање. За анализу супстанца сушена на 100°.

4,104 *mg* супстанце дало је 0,632 *ml* N_2

(T = 21°, P = 758 *mm Hg*)

$C_{16}H_{11}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$ израчунато 17,72 %, нађено 17,47 % *N*

Декарбоксилација 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I)

0,8 *g* 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (I) помеша се са 0,05 *g* базног карбоната бакра и загрева у апаратури за декарбоксилацију уз слаб вакум. Декарбоксилација киселине почиње на 186°, што се познаје по обилном стварању талога баријум карбоната. У току даљих 30 минута загревања температура је повишена постепено до 145°, на којој се температури реакција практично завршава. После охлађења, на целу количину супстанце дода се 5 *ml* конц. хлороводоничне киселине и остави да стоји преко ноћи. Награђени хлорхидрат се оцеди, испере водом и раствори у алкохолу уз активан угаљ. После цеђења раствору се дода алкохолни раствор калијумхидроксида до слабо базне реакције, па се потом загрева извесно време да би се добила слободна база која се таложи додатком воде. Прекристалисани из 30 % алкохола, кристали 2-[перимидил-(2)]-пиридина (V) у облику иглица кристалишу са једним молекулом воде. Тачка топљења анхидрованих кристала 159-160°, а помешани са истим једињењем добијеним директним топљењем еквимолекулских количина пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина, не показују депресију тачке топљења.

3,64 *mg* супстанце сушене на 100° дало је 0,505 *ml* N_2

(T = 25°, P = 754 *mm Hg*)

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ израчунато 15,97 %, нађено 15,77 % *N*

Молекулско једињење пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (VIII)

Смеша пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина у односу 2:1 (1,22 *g* пиколинске киселине и 0,79 *g* 1,8-нафталиндиамина) загрева се у 20 *ml* толуола уз повратни хладњак током пола часа. Створени кристалан талог се после хлађења оцеди, и раствори у већој количини етра. Концентрисањем раствора у вакуму на половину првобитне запремине, стварају се дугачки кристали у облику игли ружичасте боје. Т т. 111°. Принос 1,55 *g* (85 % теоријског). За анализу сушено 4 часа на 78° у вакуму.

4,1 *mg* супстанце дало је 0,498 *ml* N_2

(T = 24°, P = 748 *mm Hg*)

26,004 *mg* супстанце дало је 61,96 *mg* CO_2 и 11,036 *mg* H_2O

$C_{22}H_{20}O_4N_4$ израчунато *C* 65,84 %; *H* 4,95 %; *N* 13,86 %

нађено *C* 65,02 %; *H* 4,75 %; *N* 14 01 %

Директним загревањем соли састава 2:1 (VIII) до престанка реакције ствара се 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V). Начин издвајања поменутог једињења аналоган је оном за добијање истог једињења приликом директног топљења еквимолекулских количина пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина.

1-амино-8-нафтанилид пиколинске киселине (IX)

0,2 *g* соли састава 2:1 (VIII) загрева се 10 минута у мало анхидрида сирћетне киселине, па се потом на топло пажљиво дода вода. Додатком разблаженог амонијака таложи се 1-амино-8-нафтанилид пико-

Digitized by Google

линске киселине (IX), који се прекристалише из разблаженог алкохола. Зелени кристали у облику призми опрани етром топе се на 191°. За анализу супстанца сушена 4 часа на 110°.

3,95 *mg* супстанце дало је 0,547 *ml* N_2

(T = 23°, P = 754 *mm Hg*)

$C_{16}H_{13}ON_3$ израчунато 15,97%, нађено 15,84% *N*

1-амино-8-нафтанилид пиколинске киселине добија се и директно, загревањем соли састава 2:1 (VIII) нешто изнад њене тачке топљења (140°). Очврсла маса после охлађења раствори се уз загревање са активним угљем у алкохолу, процеди, мало разблажи водом и остави при слабом вакуму да искристалише 1-амино-8-нафтанилид пиколинске киселине (IX). Једињење се топи на 191°, и помешано са истим једињењем добијеним на претходни начин не даје депресију у погледу тачке топљења.

Добијање 2-[перимидил-(2)]-пиридина (V) из 1-амино-8-нафтанилида пиколинске киселине (IX)

0,2 *g* 1-амино-8-нафтанилида пиколинске киселине (IX) унесе се у епрувету и загреје у парафинском купатилу кратко време нешто изнад његове тачке топљења (188°). Очврсла маса раствори се затим у разблаженој хлороводоничној киселини, процеди и додатком амонијака сталожи 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V) После прекристалисавања из разблаженог алкохола, кристали после сушења на 135° топе се на 161° и не дају депресију са истим једињењем добијеним директним топљењем еквимолекулских количина пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина.

3-[перимидил-(2)]-пиридин (X)

Еквимолекулске количине никотинске киселине (0,61 *g*) и 1,8-нафталиндиамина 0,79 *g*), претходно добро спрашене и међусобно хомогенизоване, загревају се у парафинском купатилу до 210°. Смеша се стопи на 150°, док реакција почиње на 180° што се познаје по издвајању мехурића воде. Укупно загревано 3/4 часа. Реакциона маса раствори се у разблаженој хлороводоничној киселини, па се додатком раствора натријумкарбоната сталожи базно једињење. После пречишћавања из 30% алкохола једвљају се после дужег стајања кристали у облику жуто-црвенкастих иглица. Принос 0,35 *g*. Т. т. 195-197°.

3-[перимидил-(2)]-пиридин (X) из разблаженог алкохолног раствора кристалише са једним молекулом воде. За анализу супстанца сушена 4 часа на 105°

2,86 *mg* супстанце дало је 0,333 *ml* N_2

(T = 24°, P = 751 *mm Hg*)

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ израчунато 15,97%, нађено 16,03% *N*

Све елементарне анализе извршио је Ing. Мирослав Пилетић асистент Технолошког факултета Универзитета у Београду, на чему му и овом приликом срдачно захваљујемо.

Извод

Кондензацијом 1,8-нафталиндиамина са анхидридом хинолинске киселине, загревањем у толуолу, могле би да настану две изомерне киселине: 3-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (2) (A) или 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I). Доказано је да настаје 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонска киселина (3) (I).

Digitized by Google

Са диазометаном киселина (I) даје метилестар (III), док са алкохолним раствором сребронитрата гради со састава $C_{17}H_9O_2N_3Ag_2$ (II). Загревањем киселине (I) у анхидриду сирћетне киселине настаје лактам 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) (IV), који се може добити и директним загревањем анхидрида хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина. Каталитичком декарбоксилацијом киселине (I) настаје 2-[перимидил-(2)-пиридин (V). Исто једињење (V) које је послужило и за доказ конституције киселине (I), добијено је кондензацијом пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина.

Загревањем пиколинске киселине и 1,8-нафталиндиамина у толуолу настаје со састава 2:1 (IX), која загревањем у анхидриду сирћетне киселине прелази у 1-амино-8-нафтанилид пиколинске киселине (VIII), а овај даљим загревањем у 2-[перимидил-(2)]-пиридин (V). Ради даље карактеризације 2-[перимидил -(2)]-пиридина (V) начињена је његова среброва со састава $C_{16}H_{10}N_3Ag$ (VI) и пикрат састава $C_{16}H_{11}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$ (VII).

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 19 априла 1955

SUMMARY

On the Reaction Products of Quinolinic Acid with 1,8-Naphtalene Diamine

by

Borivoje L. Bastić and Vasilije B. Golubović

By heating aquimolecular amounts of quinolinic anhydride and 1,8-naphtalene diamine in toluene, two isomerous acids could be formed: 3-[perymidyl-(2)]-pyridinecarboxylic acid (2) (A), or 2-[perymidyl-(2)]-pyridinecarboxylic acid (3) (I). It was prouved that 2-[perymidyl-(2)]-pyridinecarboxylic acid had been formed.

By the action of diazomethene on the acid (I), methyl-ester is formed (III), and by the action of alkohol solution of silver nitrate — on the same acid the salt $C_{17}H_9O_2N_3Ag_2$ (II) is formed.

By heating the acid (I) in acetic anhydride the lactam of 2-[perymidyl-(2)]-pyridinecarboxylic acid (3) (IV) is formed, which can obtain also by melting directly the quinolinic anhydride with 1,8-naphtalene diamine. By cathalytic decarboxylation of the acid (I), 2-[perymidyl-(2)]-pyridine (V) is formed. The same compound (V) has been obtained by condensation of the picolinic acid and 1,8-naphtalene diamine.

Digitized by Google

By heating picolinic acid and 1,8-naphtalene diamine in toluene the salt of the type 2:1 (IX) ist formed, which when heated in the acetic anhydride is transformed to the 1-amino-8-naphtanilid of picolinic acid (VIII) and this, after longer heating is transformed into the 2-[perymidyl-(2)]-pyridine (V).

From farther caraterisation of the 2-[perymidyl-(2)]-pyridine (V) its silver salt $C_{16}H_{10}N_3Ag$ (VI) and salt with picric acid $C_{16}H_{11}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$ (VII) have been prepared.

Faculty of Technology
Institute for Organic Chemistry
Beograd

Received April 19, 1955

Литература

1). *A.* 247, 365 (1888): B. 7, 309 (1974)
2). *Bistrycki, A., Lecco, A.*, Helv. Chim. Acta IV, 432 (1921)
3). *Леко А., Баштић В.*, Гласник хем. друштва. Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 16, 175 (1951)
4). *Голубовић, В. Б., Анђелковић, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 19, 235 (1954)
5). *Баштић, Б. Л., Голубовић, В. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 235 (1953)
6) *Баштић, Б. Л.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 254 (1953)
7) *A.* 365, 67 (1909)
8) *A.* 365, 86-87 (1909)
9) *Fieser, Louis F.*, Experiments in Organic Chemistry, 201 (1941)
10) *Lecco, A.*, Dis., 21, 41 (1921)
11) *Баштић, Б. Л.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 17, 165 (1952)
12) *Sachs, F., A.*, 365, 120 (1909)

Digitized by Google

Digitized by Google

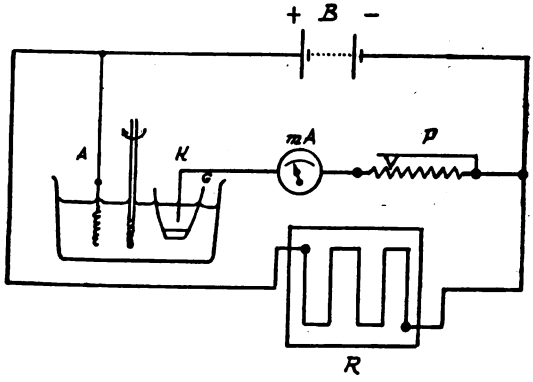
Кулометриско одређивање хидрохинона јодом

од

Ивана Бајаловића и Косте Николића

Многи аутори су већ употребљавали за разне оксидације, при аналитичким одређивањима, електролитички издвојене халогене (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. 9). *Тутунџић* и *Младеновић* (10) дали су кулометриску методу одређивања тиосулфата помоћу електролитички издвојеног јода из калијумјодида у присуству скроба као индикатора.

Ми смо израдили методу за кулометриско одређивање хидрохинона у воденом раствору, оксидацијом у хинон електролитички издвојеним јодом из калијумјодида.



Слика 1 Fig.

Апаратура у којој се изводи титрација приказана је на слици 1. За крајеве акумулаторске батерије *B* везани су на ред електролитичка ћелија, прецизни милиамперметар са погодним опсегом мерења и потенциометар (*P*) помоћу кога је могла струја да се одржава константном за време титрације. Кутија отпора (*R*), која је везана у паралелној грани, служи за регулисање јачине струје у електролитичкој ћелији, при жељеном напону.

Да продукти добијени на катоди не би утицали неповољно на ток титрације, католит је одвојен од анолита у

Digitized by Google

коме се врши титрација. Као суд за католит употребљен је гуч преко чијег порозног дна је стављен слој агар-агара са калијумхлоридом, зато што порозно дно и танак слој агар-агара стављају на пут струји знатно мањи отпор него електролитички кључ.

Таблица 1 Table

Напон V	Јачина струје mA	Кулометриска титрација g	Волуметриска титрација g	Грешка %	Време титрације сек.
1.6	Променљива од 14 до 13	0,00212	0,00213	0,47	250
1.6	Променљива од 12 до 11	0,00214	0,00213	0,47	248
1.6	Променљива од 9 до 8	0,00212	0,00212	0,00	327
1.6	Променљива од 9 до 8	0,00212	0,00212	0,00	344
2.8	Променљива од 9 до 7	0,00201	0,00200	0,5	352
2.8	Променљива од 7 до 6	0,00190	0,00193	1,5	489
2.8	Променљива	0,00195	0,00192	1,5	428
3	Променљива од 8,4 до 8	0,00198	0,00196	1.02	369
3	Променљива	0,00189	0,00189	0,00	402
3.2	Променљива од 8,5 до 8,2	0,00200	0,00198	1,01	371
3.2	Променљива од 9,58 до 9,5	0,00198	0,00199	0,5	322
3.2	Променљива од 8,3 до 8	0,00196	0,00193	1,5	372
3.4	Променљива од 9,82 до 9,36	0,00197	0,00195	1,02	314
3.4	Променљива	0,00204	0,00202	0,99	301
5	Променљива од 18 до 14,8	0,00284	0,00184	54,3	288
5	Променљива од 15,8 до 15,4	0,00250	0,00186	34,4	255
5	Променљива од 13,5 до 12,2	0,00290	0,00185	21,5	358
5	Променљива од 14,4 до 14	0,00283	0,00183	54,6	314

Анода и катода могу бити од платинске жице или лима, јер се показало да густина струје нема утицаја на тачност резултата. За време титрације анолит се меша. Титрација

Digitized by Google

се изводи у базној средини близу неутралне, да би се избегла редукција хинона која се врши у киселој средини.

Као католит употребљава се двопроцентни раствор калијумхлорида, који треба чешће мењати зато што му је мала запремина. Нивои католита и анолита треба да су приближно изједначени да би се избегло мешање раствора које би проузроковали различити хидростатички притисци.

Као анолит употребљава се 1%-ни раствор калијумјодида, коме се дода око 10—20 *ml* пуфера чији је $pH=8$. Ова вредност пуфера је довољна да при електролизи не дође до нежељене редукције. За пуфер је узимана смеша примарног калиумфосфата и секундарног натријумфосфата. Скроб је додаван у почетку титрације.

Таблица 2 Table

Напон V	Јачина струје mA	Кулометриска титрација g	Узета количина g	Грешка %	Време титрације сек.
3	25	0,0231	0,0232	0,43	1621
3,2	14	0,0229	0,0230	0,43	2861
3,2	17	0,0230	0,0230	0,00	2870
3	15	0,00493	0,00494	0,20	575
3	15	0,00492	0,00494	0,40	574
3	15	0,00491	0,00494	0,60	572
3	15	0,00246	0,00247	0,40	288
3	15	0,00246	0,00247	0,40	288
3	15	0,00249	0,00247	0,81	291
2,8	14	0,00215	0,00216	0,46	269
3,2	16,5	0,00217	0,00216	0,46	231
2,7	13	0,00218	0,00216	0,93	294

У таблици 1 дати су резултати титрација које су вршене при разним константним напонима између 1,6 *V* и 5 *V*. У току ових титрација јачина струје се мењала с променом отпора. У интервалу напона између 1,6 *V* и 3,4 *V* добивене су вредности које су се сасвим добро слагале међу собом и са резултатима волуметриске титрације. При већим напонима резултати кулометриске титрације су осетно виши од онога

Digitized by Google

што треба, као што то показују вредности добивене при напону од 5 *V*.

У таблици 2 дати су резултати титрација које су вршене при константној струји, са разним количинама хидрохинона.

Преимућство ове методе над волуметриском је та, што није потребно одређивање фактора раствора јода, који се при дужем стајању мења (12).

За поређење је употребљена волуметриска титрација хидрохинона у алкалној средини по *Preiss*-у (11).

Извод

Израђена је метода за кулометриско квантитативно одређивање хидрохинона електролитички издвојеним јодом. Преимућство ове методе над волуметриском је та, што није потребно одређивање фактора јодног раствора, који се при дужем стајању мења. Употребљавајући кулоне као меру за количину хидрохинона, која је реаговала са јодом, упростили смо и убрзали квантитативно одређивање хидрохинона.

Фармацеутски факултет
Институт за физичку хемију
Београд

Примљено 27 септембра 1954

SUMMARY

Coulometric Determination of Hidroquinone by Jodine

by

Ivan Bajalović and Kosta Nikolić

We have developed a method for the coulometric determination of hidroquinone by electroliticaly generated iodine.

The advantage of this method compared with volumetric method is that here it is not necessery to determine the factor of iodine, which changes when standing for a longer period of time, but by measuring the strenght of the current and time we determine the quantity of hydroquinone.

Using the coulombs as a measurement for the quantity of hydroquinone which has reacted with iodine, we have simplified and accelerated the quantity determination of hydroquinone.

Pharmaceutical Faculty
Institute for Physical Chemistry
Beograd

Received September 27, 1954

Digitized by Google

Литература

1) *Tutundžić, P. S.*, Anal. Chim. Acta, 8, 168 (1953)
2) *Schaffer, P. A. Jr., Briglio, A. Jr., Brockman, J. A. Jr.*, Anal. Chem., 20, 1008 (1948)
3) *Myers., R. J., Swift, E. H.*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1047 (1948)
4) *Brown, R. A., Swift, E. H.*, J. Am. Chem. Soc., 71, 2717 (1949)
5) *Wooster, W. S., Farrington, P. S., Swift, E. H.*, Anal. Chem., 21, 1457 (1949)
6) *Buck, R. P., Swift, E. H.*, Anal. Chem., 24, 499 (1952)
7) *Buck, R. P., Farrington, P. S., Swift, E. H.*, Anal. Chem., 24, 1195 (1952)
8) *Farrington, P. S., Swift, E. H.*, Anal. Chem., 22, 889 (1950)
9) *Ramsey, W. J., Farrington, P. S., Swift, E. H.*, Anal. Chem., 22, 332 (1950)
10) *Tutundžić, P. S., Mladenović, S.*, Anal. Chim. Acta, 8, 184 (1953)
11) *Jean D'Ans*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden — III Teil. Untersuchungsmethoden der Organisch-chemischen Technologie, 1940, S. 724
12) *Tutundžić, P. S.*, Anal. Chim. Acta, 8, 182 (1953)

Digitized by Google

Digitized by Google

Одређивање олова у облику оловодиоксида брзом електролизом

од

Светозара Љ. Јовановића и Вилима J. Вајганда

Главну тешкоћу при одређивању олова у облику оловодиоксида брзом електролизом (1 – 4) претставља добивање компактног талога. Стога се одређивање врши најчешће у платинској шољи: мрежасте електроде које се готово увек употребљавају при електроанализама подесне су само за мале количине оловодиоксида (до 0,15 *g*), док се код већих количина талог круни. Да би талог што боље пријањао за подлогу, *Schrenck* и *Delano* (5) препоручују да се раствору олова који садржи азотну киселину дода сумпорна киселина, а *Norwitz* (6) препоручује перхлорну киселину.

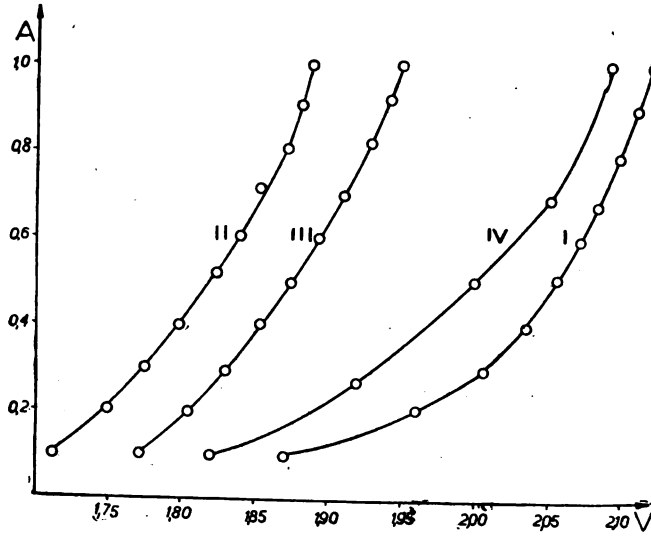
Ми смо испитали различите услове под којима се могу добити компактни талози на *Fischer*-овим мрежастим електродама. Ако се при електролизи раствора који у 170 *ml* садржи само 25 *ml* конц. азотне киселине, употреби умерена јачина струје (1 — 1,5 *A*), па се у исто време раствор загрева на 60° и енергично меша, онда се добивају талози који могу садржавати и до 0,5 *g* олова, а који се суше без бојазни од круњења. Електролиза треба да траје што краће (20 — 30 минута) да би истовремено на катоди постале што мање количине азотасте киселине и других производа редукције који растварају талог. Из истог разлога потребно је у раствор додати купринитрат који служи као катодни деполаризатор.

Осим азотасте киселине и остали анодни деполаризатори (Cl^-, J^-, H_2O_2 итд.) успоравају или потпуно спречавају таложење оловодиоксида. Талози добивени у њиховом присуству врло лако опадају с електроде. Међутим додавањем сумпорне или перхлорне киселине раствору олова који садржи азотну киселину добива се талог много бољег квалитета.

Мерећи компензационом методом по *Poggendorff*-у зависност промене анодног потенцијала од густине струје у смеси азотне и перхлорне, као и азотне и сумпорне киселине, добивени су увек позитивнији анодни потенцијали од оних који би се под истим условима добили само у присуству азотне

Digitized by Google

киселине при једнаким количинама олова у раствору, као што се види из сл. 1. Ово указује да је у наведеним смесама киселина концентрација јонова олова смањена, услед чега таложење траје дуже, нарочито у присуству сумпорне киселине, а издвојени талог чврше пријања за подлогу. Перхлорна киселина међутим има преимућство над сумпорном, јер



Слика 1 Abb.

Промене анодног потенцијала PbO_2 електроде као функција јачине струје на 22°, при следећем саставу електролита:

а) 25 *ml* конц. HNO_3 у 180 *ml* раствора — крива I
б) раствор под а) + 1,5 *g* $Pb(NO_3)_2$ — „ II
в) „ „ б) + 25 *ml* конц. $HClO_4$ — „ III
г) „ „ г) + 3 *ml* конц. H_2SO_4 — „ IV

њено присуство не утиче на тежину талога, а сумпорна киселина се делимично везује, услед чега се тежина талога повећава Иако се у раствор може додати и 25 *ml* 60% перхлорне киселине, тако да однос запремина између азотне и перхлорне киселине буде 1:1, довољно је и 5 *ml* перхлорне киселине (60%) да би се веће количине олова чврсто везале за електроду.

Овако добивени талози суше се 30 минута на 120° и мере, па се прерачунавају на метално олово емпиричким фактором 0,8614 до кога смо дошли на основу средње вредности за факторе, као што се види из резултата у таблици 1. Тежина талога се не мења кад се сушење продужава још 30 минута, али већ и мање повишење температуре

Digitized by Google

сушења може да изазове опадање тежине талога. Зато је боље сушити талог у интервалу 220 – 260°, јер у том случају тежина талога остаје непромењена у целом интервалу температуре без обзира на време сушења. За прерачунавање на метално олово добивени су фактори који се слажу са *Hertelendi*-јевим (7) (табл. 2.)

Таблица 1 Tabelle

Одм. олова у гр.	Талог сушен на 120° 30 мин.	60 мин.	Фактор
0,1117	0,1299	0,1297	0.8612
0,2219	0,2578	0,2577	
0,2219	0,2577	0,2577	0,8609
0,3328	0,3867	0,3866	
0,3328	0,3866	0,3862	0,8613
0,3324	0,3861	0,3860	
0,4431	0,5140	0,5140	
0,4431	0,5143	0,5141	
0,4431	0,5140	0,5139	
0.4431	0,5140	0,5140	
0,4431	0,5142	0,5139	0,8617
0,4430	0,5145	0,5145	
0,4439	0,5148	0,5148	
0,4439	0,5146	0,5146	
0,4439	0,5145	0,5144	
0,4439	0,5144	0,5142	
0,5538	0,6427	0,6428	
0,5538	0,6432	0,6432	0,8613

Састав електролита загреваног на 60°: 25 *ml* конц. HNO_3 + 5 *ml* конц. $HClO_4$ + *x g* олова у 170 *ml* раствора. Анализе су рађене при 2,2 *V* и 1,3 *A*

У растворима олова који сем азотне садрже и сумпорну киселину, оловодиоксид делимично везује сумпорну киселину. Количина везане киселине расте пропорционално с количином олова у раствору (табл. 4). Ако се пак при истој количини олова у раствору повећава количина сумпорне киселине, тежина талога расте до извесног максимума, када 170 *ml* раствора садрже 2—3 *ml* конц. сумпорне киселине поред 25 *ml* конц. азотне киселине, а при још већим количинама сумпорне киселине тежина талога се смањује услед катодног издвајања олова (табл. 3). Зато је најподеснији начин при анализи раствора који садржи сулфате (нпр. галенита) да се унапред дода 3 *ml* конц. сумпорне киселине и да се електролиза врши уз енергично мешање све док се оловосулфат потпуно не раствори, а затим да се настави још 20—30 минута док се олово квантитативно не издвоји. Овако добивени талози добро пријањају за подлогу и могу се сушити до константне тежине, при чему се уопште не круне. Како су међусобна

Digitized by Google

отступања у пробама понекад доста велика, фактор за прерачунавање на олово може се изразити са 3 децимале и износи 0,856 за количине веће од 0,3 *g* олова када се талог суши на 230°.

Да би се избегли емпирички фактори покушавано је јодометриско одређивање оловодиоксида (*Diel-Topf*-ова метода) (8), али су добивене вредности ниже за 2—3% од

Таблица 2 Tabelle

Одм. олова у гр.	Талог сушен на 230°	Фактор	Фактор по Hertelendi-y
0,0994	0,1147	0,8661	0,8655
0,0994	0,1144		
0,0994	0,1150		
0,0994	0,1146		
0,1987	0,2293	0,8654	0,8650
0,1987	0,2293		
0,1987	0,2298		
0,1987	0,2296		
0,2981	0,3450	0,8643	0,8645
0,2981	0,3447		
0,2981	0,3448		
0,2981	0,3451		
0,3974	0,4600	0,8639	0,8640
0,3974	0,4600		
0,3974	0,4602		
0,3974	0,4601		
0,4968	0,5762	0,8634	0,8635
0,4968	0,5751		
0,4968	0,5755		
0,4968	0,5751		
0,9936	1,1143	0,8611	0,8611
0,9936	1,1135		

Анализе су рађене под истим условима као у таблици 1.

израчунатих. Ово указује на могућност да се део Pb^{2+} јонова није оксидовао на аноди, већ се механички или хемиски везао за талог.

Одређивање олова у облику оловодиоксида испитивано је и у присуству осталих елемената. Раствори су садржавали по 0,4 *g* олова и рађено је с додатком 5 *ml* 60% перхлорне киселине по горе описаном начину. При одређивању присуство већих количина алкалних и земноалкалних метала не смета, као ни присуство цинка, алуминијума, гвожђа, никла, бакра и кадмијума. Једновремено одређивање олова и бакра електролизам могућно је само у присуству мањих количина

Digitized by Google

бакра и под условом да се ацидитет раствора јако смањи (до 0,05 бакра, 6 — 8 *ml* конц. HNO_3 у 170 *ml* раствора).

Таблица 3 Tabelle

A

Додато ml конц. H_2SO_4						
Одм. олова у гр.	—	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
0,2978	0,3444	0,3488	0,3488	0,3483	0,3471	0,3452
0,2978	0,3445	0,3479	0,3478	0,3479	0,3466	0,3462
0,2978	0,3441	0,3481	0,3484	0,3482	0,3469	0,3460
0,2978	0,3475	0,3487	0,3482	0,3480	0,3468	
Ср. вредн.	0,3444	0,3484	0,3482	0,3481	0,3467	0,3458
Отступ. у мг	—	4,0	3,8	3,7	2,3	1,4

B

Додато ml конц. H_2SO_4						
Одм. олова у гр.	—	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
0,3971	0,4597	0,4634	0,4612	0,4650	0,4635	0,4615
0,3971	0,4591	0,4626	0,4646	0,4645	0,4630	0,4624
0,3971	0,4602	0,4641	0,4638	0,4654	0,4638	0,4609
0,3971	0,4602					
Ср. вредн.	0,4598	0,4633	0,4642	0,4650	0,4634	0,4615
Отступ. у мг	—	3,2	4,4	5,2	3,6	1,8

Промена тежине оловодиоксида при додатку различитих количина сумпорне киселине. Вредности у таблици *A* добивене су у присуству 0,3 *g* у таблици *B* са 0,4 *g* олова у раствору. Рађено при истим условима као у претходним таблицама. Талози су сушени на 230°.

Таблица 4 Tabelle

Одмерено гр. олова	Тежина оловодиоксида	Фактор
0,1037	0,1205	0,8602
0,2073	0,2418	0,8578
0,2978	0,3481	0,8555
0,3971	0,4650	0,8560
0,4963	0,5795	0,8564
0,5918	0,6916	0,8557
0,7915	0,9249	0,8558
0,9894	1,1572	0,8550

Однос између количине олова и добивеног оловодиоксида из раствора који садржи сумпорне киселине. Састав електролита: 25 ml конц. HNO_3 + + 8 ml конц. H_2SO_4 + x *g* олова у 170 ml раствора. Услови електролизе као у таблици 1.

Digitized by Google

При томе се олово таложи као диоксид на аноди а бакар на катоди. Одвајање се не може вршити ако раствор садржи сребра, ни под условима које даје *Sand* (9), као ни мангана услед оксидације тих метала на аноди. У присуству кобалта, арсена и живе оловодиоксид се непотпуно издваја, а поред молибдена, антимона, калаја и бизмута талог везује те елементе. Што се тиче силицијумдиоксида и титандиоксида, ако их нема исувише много, талог их чисто механички повлачи

Таблица 5 Tabelle

Додати јон	Теж. додатог јона у mg	Нађ. тежина PbO_2 у g	Отступ. од теж. PbO_2 у mg	Додати јон	Теж. додатог јона у mg	Нађ. тежина PbO_2 у g	Отступ. од теж. PbO_2 у mg
—	—	0,4727	—	*Mn*	12	0,4731	0,4
NH_4	506	0,4726	— 0,1	„	27	0,4737	1,0
„	989	0,4728	0,1	„	52	0,4715	— 1,2
„	2008	0,4725	— 0,2	„	107	0,4662	— 6,5
„	5008	0,4728	0,1	*Ag*	13	0,4734	0,7
Na	494	0,4723	— 0,3	„	65	0,4739	1,2
„	1700	0,4726	— 0,1	„	290	0,4749	2,2
„	5090	0,4731	0,4	*Hg*	18	0,4687	— 4,0
K	560	0,4729	0,2	„	78	0,4633	— 9,4
„	5042	0,4728	0,1	*Bi*	6	0,4791	6,4
Mg	1091	0,4724	— 0,3	„	18	0,4843	11,6
„	6208	0,4724	— 0,3	*Cu*	617	0,4727	0,0
Ca	503	0,4721	— 0,6	„	2200	0,4729	0,2
„	1024	0,4728	0,1	*Cd*	114	0,4725	— 0,2
Sr	860	0,4725	— 0,2	„	547	0,4735	0,8
Ba	376	0,4738	0,6	$As(AsO_4)$	5	0,4699	— 2,8
Zn	150	0,4730	0,3	„	14	0,4629	— 9,8
„	487	0,4728	0,1	*Sb*	5,8	0,4756	2,9
Al	95	0,4727	0,0	*Sn*	1,4	0,4730	0,3
„	303	0,4727	0,0	„	4,5	0,4755	2,3
Fe	50	0,4722	— 0,5	„	43	0,4762	3,5
Ni	85	0,4729	0,2	*Mo*	0,4	0,4727	0,0
„	339	0,4724	— 0,3	„	0,8	0,4736	0,9
Co	4,2	0,4724	— 0,3	„	1,6	0,4745	1,8
„	11,2	0,4722	— 0,5	„	7,8	0,4832	10,5
„	75	0,4657	— 7,0	„	119	0,3576	круни се
„	111	0,4593	— 12,4	*U*	6	0,4733	0,6
Cr	1,3	0,4735	0,8	SiO_2	10	0,4729	0,2
„	2,5	0,4748	1,6	„	97	0,4732	0,5
„	7,3	0,4707	— 2,0	„	512	0,4758	3,1
„	13	0,4611	— 11,6	TiO_2	21	0,4734	0,7
„	30	0,4504		„	398	0,4787	6,0
„	339	0 3872		*KCl*	13	0,4718	— 0,9
Na_2HPO_4	17	0,4720	— 0,7	„	39	0,4727	0,0
„	169	0,4599	— 12,8	$Na_2B_4O_7$	1 *g*	0,4727	0,0

са собом у незнатним количинама. У присуству мањих количина хромата тежина талога се повећава, а веће количине изазивају круњење. У литератури (4) се међутим тврди да се у раствор за анализу могу додати знатне количине хромата и услед тога се јавља само повећање тежине талога, слично као и у присуству сулфата. Вероватно се на аноди врши

Digitized by Google

оксидација Cr^{3+} јона који је постао редукцијом на катоди. Фосфорна киселина омета таложење, а борна ни у већим количинама не утиче на резултат (табл. 5). Анодни деполаризатори, као што је раније истакнуто, ометају таложење.

Извод

Дати су услови под којима се при одређивању олова у облику оловодиоксида брзом електролизом, само у присуству азотне киселине, могу на мрежастим електродама добити компактни талози. Количине оловодиоксида које се могу на овај начин одређивати три пута су веће од наведених у литератури. Додатком перхлорне киселине успорава се процес издвајања оловодиоксида, те се добивају талози који боље пријањају за електроду. Пошто њено присуство не утиче на тежину талога, то се могу при прерачунавању на метално олово употребити фактори који су наведени у литератури.

За сушење талога најпогоднији је температурски интервал од 220 — 260°, при чему се вредности фактора мењају с количином издвојеног талога. Талог се међутим може сушити и на 120°; фактор је онда независан од количине талога и износи 0,8614.

Испитивано је одређивање олова у присуству смесе азотне и сумпорне киселине и одређен је фактор за прерачунавање (0,856). Најзад, проучавани су услови одређивања олова у облику оловодиоксида и у присуству других елемената.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 6 јануара 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Elektroanalytische Schnellbestimmung des Bleis als Bleidioxyd

von

Svetozar Lj. Jovanović und Vilim J. Vajgand

Es wurden die Bedingungen für die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als Bleidioxyd an der Platindrahtnetzelektrode gegeben, unter denen nur in Gegenwart von Salpetersäure bedeutend grössere Mengen festhaftenden Niederschlags gebildet werden, als nach den bisher bekannten Verfahren. In Gegenwart von Perchlorsäure wird die Abscheidung des Bleidioxyds verzögert, so dass man Niederschläge erhält, die fester an der Elektrode haften.

Digitized by Google

Die günstigste Temperatur zum Trocknen des Niederschlags liegt im Interval von 220–260°, wobei der Umrechnungsfaktor von der Niederschlagsmenge abhängig ist. Beim Trocknen bei 120° ist der Faktor von der Menge des Niederschlags unabhängig und beträgt 0,8614.

Es wurde die Bestimmung des Bleis als Dioxyd in Gegenwart von Salpeter - und Schwefelsäure untersucht und der Umrechnungsfaktor ermittelt (0,856). Gleichfalls wurde die Bleibestimmung in Anwesenheit von anderen Elementen untersucht.

Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät
Chemisches Institut
Beograd

Eingegangen den 6 Januar 1955

Литература

1) *Fischer, A.*, Elektroanalytische Schnellmethoden, 1908, S. 173
2) *Treadwell, W.*, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie, 1922, S. 107
3) *Böttger, W.*, Phys. chem. Methoden, 1936, S. 229
4) *Schleicher, A.*, Elektroanalytische Schnellmethoden, 1947, S. 90
5) *Schrenck, W. T., Delano, Ph. H.*, Ind. Engng. Chem. Anal., Ed. 3, 27 (1931)
6) *Norwitz, G.*, Analyst, **76**, 113 (1951)
7) *Hertelend, L.*, Z. anal. Chem., **122**, 30 (1941)
8) *Scott, G.*, Standard Methods, 1935, p.r 524
9) *Sand, H. J. S.*, J. Chem. Soc., **91**, 374 (1907)

Digitized by Google

Нов начин одвајања неких група катјона помоћу хроматографије на хартији

од

Ђорђа Стефановића, Томислава Јањића и Ранка Црнојевића

До данас је описана само једна метода по којој се квалитативна анализа помоћу хроматографије на хартији врши без претходног одвајања елемената у аналитичке групе (5). Ова метода је врло компликована и разултат анализе добрим делом зависи од састава смесе која се анализира. Да би се овај проблем упростио, ми смо прво приступили проучавању метода за одвајање катјона појединих аналитичких група и у овом раду изнећемо наше резултате упоређене с резултатима раније описаних метода.

Проверавајући познате хроматографске методе за одвајање As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, а нарочито Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} утврдили смо у већини случајева да је одвајање непотпуно јер се добивају дифузне зоне.

Тако *Burstall, Davies, Linstead* и *Wells* (1) у свом обимном раду описују велики број растварача које су употребили за одвајање *Fe, Al* и *Cr*, али без успеха, јер се алуминијум од хрома није могао одвојити. Најбољи резултати се постижу помоћу растварача који садржи глацијалну сирћетну киселину и апсолутни метилалкохол у односу 75:25. Стављањем засићеног раствора калијумкарбоната на дно цилиндра потпомаже се одвајање. Хроматографисање је вршено на хартији *Whatman* № 1, по методи силазне хроматографије. R_f-вредности нису дате.

Радећи по овој методи утврдили смо да је одвајање *Al* од *Cr* непотпуно и да су све три зоне знатно дифузне, као што се то види на слици 1, а.

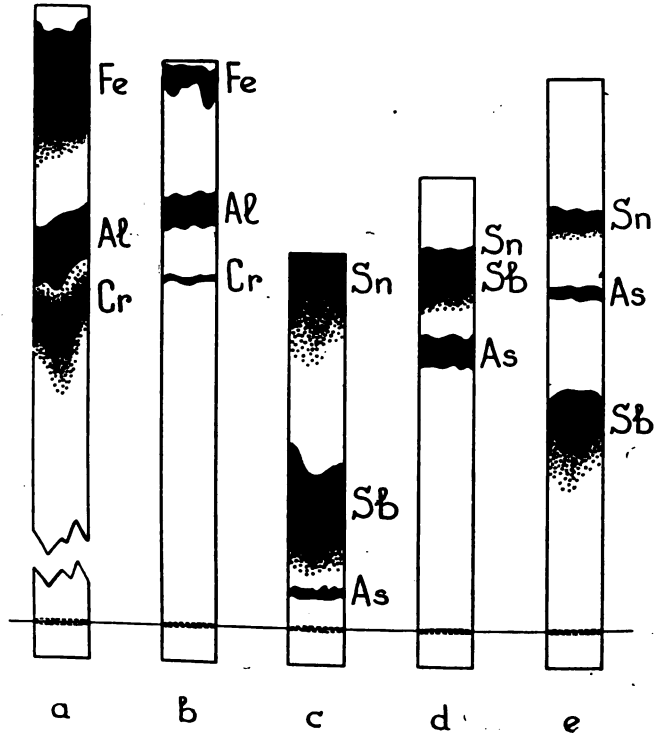
За одвајање As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} *Burstall, Davies, Linstead* и *Wells* (3) предлажу да се као растварач употреби етилацетат засићен 2% хлороводоничном киселином. Релативна влажност за време хроматографисања треба да буде 100%. R_f-вредности нису дате.

Годину дана доцније исти аутори (1), због више недостатака првобитно описане методе, предлажу да се као растварач употреби смеса ацетилацетона (засићеног водом), конц.

Digitized by Google

хлороводоничне киселине и ацетона у односу 15:0,1:5. На дно цилиндра се ставља суд с водом која је засићена ацетилацетоном. Хроматографисање се врши по методи силазне хроматографије на хартији *Whatman* № 1. Калај с ацетилацетоном гради комплексно једињење и креће се с фронтом растварача ($R_f = 1{,}0$), а R_f-вредности износе за $As = 0{,}2$ и за $Sb = 0{,}5$.

По овој методи се постиже потпуно одвајање арсена, антимона и калаја. Антимон гради јако развучену, а калај дифузну зону (сл. 1, c); R_f-вредности су нешто ниже од R_f-вредности наведених у оригиналном раду.



Слика 1 Fig.

M. Lederer (2) за одвајање As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} узима као растварач *n*-бутилалкохол засићен 1*N*-хлороводоничном киселином, а наводи ове R_f-вредности: $As = 0{,}70$; $Sb = 0{,}80$ (дифузан) и $Sn = 0{,}95$.

Развијањем већег броја хроматограма по овој методи на хартији *Whatman* № 1, констатовали смо да је одвајање антимона од калаја непотпуно (сл. 1, d).

Digitized by Google

Anderson и *Whitley* (4) предлажу за одвајање As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} етар засићен 1*N*-хлороводоничном, бромоводоничном, азотном или сумпорном киселином. Хроматографисање је вршено по методи узлазне хроматографије на хартији *Munktell's* 20/150. За све поменуте растваче дате су R_f-вредности с напоменом да се добивају дифузне зоне.

Наши многобројни покушаји, да на хартији *Whatman* № 1 помоћу наведених растварача постигнемо одвајање арсена, антимона и калаја, остали су безуспешни. Арсен у свим случајевима даје при посебном хроматографисању оштру жуту зону у непосредној близини полазне мрље која је при хроматографисању смесе потпуно покривена развученом црвеном зоном антимона. Калај има веће R_f-вредности и јавља се у облику јако дифузне љубичасте зоне која се спаја с црвеном зоном антимона.

На крају ћемо напоменути да неки аутори само одређују R_f-вредности већег броја катјона помоћу разних растварача не наводећи могућност да се помоћу ових растварача могу међусобно одвојити елементи поменутих аналитичких група (5, 6, 7, 8). Овакве радове нисмо проверавали због тога што се, уколико су добивене зоне дифузне, одвајање не може постићи ни при релативно великим разликама у R_f-вредностима.

Сем тога *Burstall*, *Davies*, *Linstead* и *Wels* (5) налазе при посебном хроматографисању *As*, *Sb* и *Sn* помоћу растварача који садржи бутилалкохол и бензоилацетон ове R_f-вредности: *As* = 0,43; *Sb* = 0,00 и *Sn* = 0,54. При доцнијем покушају да се овај растварач примени за одвајање смесе ових елемената нађене су друге R_f-вредности: 0,40; 0,53 и 0,63. Ово показује да у неким случајевима R_f-вредности у многоме зависе од присуства других јонова па стога такви подаци нису увек поуздани.

Из изложеног се види да се применом досада познатих метода добивају углавном дифузне зоне због чега одвајање у већини случајева није потпуно. Стога смо за одвајање поменутих аналитичких група тражили друге растваче односно комбинације растварача помоћу којих би се то одвајање могло што потпуније извршити.

Најбоље резултате смо постигли када смо за одвајање Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} узели као растварач смесу *n*-пропилалкохола, метилалкохола, 2 *N*-хлороводоничне киселине и амонијум-тиоцијаната у односу 60:20:20:4. Добивене зоне су оштре (сл. 1, b), а разлике у R_f-вредностима су нешто веће него при раду по методи коју су предложили *Burstall*, *Davies*, *Linstead* и *Wells* (1).

Добро одвајање As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} смо постигли помоћу растварача који садржи *n*-бутилалкохол, метилалкохол, воду и винску киселину у односу 60:20:20:4. Зоне *As* и *Sb* су скоро сасвим оштре, а зона која одговара антимону, као и код свих осталих предложених метода, знатно је дифузна. Међутим одвајање је потпуно јер *Sb* има најмању R_f-вредност (сл. 1, e).

Digitized by Google

Експериментални део

Проверавање познатих хроматографских метода вршено је, уколико није друкчије назначено, под условима који су дати у оригиналним радовима. Остала одвајања су извођена по методи узлазне хроматографије у стакленом цилиндру који је засићен паром растварача, на хартији *Whatman* № 1.

Прво је сваки катјон хроматографисан засебно, а затим у смеси. При томе нису запажене никакве знатније промене у R_f-вредностима.

Време хроматографисања износило је 20 – 22 часа, а температура 20 – 22°.

Изазивање

Изазивање је вршено по познатим методама.

Fe, Al и *Cr*. Осушене траке прскају се алкохолним раствором ализарина, изложе парама амонијака и суше. Гвожђе даје љубичасту, алуминијум црвену, а хром црвенољубичасту зону. Хром се може изазвати и на тај начин што се осушене траке прво прскају раствором Na_2O_2 (ради оксидације Cr^{3+} у CrO_4^{2-}), а затим раствором бензидина у сирћетној киселини. Хром гради плаву зону која се брзо губи.

As, Sb и *Sn*. Осушене траке се прскају раствором дитизона у хлороформу: калај даје љубичасту, антимон црвену, а арсен жуту зону.

Одвајање Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+}

Елементи треба да се налазе растворени у 2*N*-хлороводоничној киселини. Полазна мрља се суши на ваздуху 10 — 15 минута, а затим развија помоћу растварача који садржи *n*-пропилалкохол, метилалкохол, 2 *N*-хлороводоничну киселину и амонијумроданид.

Прављење растварача. 4 *g* амонијумроданида се раствори у 20 *ml* 2 *N*-хлороводоничне киселине, дода 20 *ml* метилалкохола и 60 *ml n*-пропилалкохола. Пре хроматографисања цилиндар треба оставити да се засити паром растварача.

Добивене су ове R_f-вредности:

Катјон	R_f-вредност*
Fe^{3+}	0,97
Al^{3+}	0,74
Cr^{3+}	0,68

Растварач за 22 часа прелази пут од 32 *cm*. Све три зоне су оштре.

Одвајање As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+}

Елементи треба да се налазе растворени у облику хлорида у 2—4 *N*-хлороводоничној киселини. Полазна мрља се суши на ваздуху 5—10 минута и развија помоћу растварача који садржи 4 *g* винске киселине, 20 *ml* метилалкохола и 60 *ml n*-бутилалкохола. Растварач мора да буде потпуно бистар.

* Узете су средње вредности од најмање 10 мерења.

Digitized by Google

Добивене су ове R_f-вредности

Катјон	R_f-вред-ост*
Sb^{3+}	0,39
As^{3+}	0,61
Sn^{2+}	0,75

Растварач за 22 часа прелази пут од 80 *cm*.

Нешто непотпуније одвајање је постигнуто када је уместо *n*-бутилалкохола узета иста количина изо-бутилалкохола. Зоне арсена и калаја постају дифузне када се количина винске киселине у растварачу смањи.

Како одвајање на тракама хартије траје доста дуго времена, то смо одвајања вршили и на округлој хартији *Whatman* № 1,15 *cm*. У ексикатор је стављена шоља са растварачем, а на шољу стављена хартија с полазном мрљом у центру и исечком који стоји вертикално на раван хартије и допире до растварача.** Развијање помоћу описаних растварача траје око 6 часова, одвајања су потпуна а зоне се јављају у облику концентричних кругова.

Извод

Проверене су раније описане и дате су нове методе за хроматографско одвајање следећих група елемената:

а) Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+}.

Справљање растварача: 4 *g* амонијумроданид се раствори у 20 *ml* 2 *N*-хлороводоничне киселине, дода 20 *ml* метилалкохола и 60 *ml* *n*-пропилалкохола.

R_f-вредности: Fe^{3+} 0,97; Al^{3+} 0,74 и Cr^{3+} 0,63. (сл. 1, b).

b) As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+}.

Справљање растварача: 4 *g* винске киселине се раствори у 20 *ml* воде, дода се 20 *ml* метилалкохола и 60 *ml* *n*-бутилалкохола.

R_f-вредности: As^{3+} 0,61; Sb^{3+} 0,39 и Sn^{2+} 0,75. (сл. 1, e).

Одвајање је вршено у стакленом цилиндру који је засићен паром растварача по методи узлазне хроматографије на хартији *Whatman* № 1.

Применом ових метода постигнута су боља и оштрија одвајања него по раније описаним методама.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 12 априла 1955

* Узете су средње вредности од најмање 10 мерења.

** Ово је нешто измењена *Rutter*-ова метода. *Nature* (Лондон), 161, 435 (1948).

Digitized by Google

SUMMARY

New Methods for the Separation of some Cation Groups by Paper Chromatography

by

Gjorgje Stefanović, Tomislav Janjić and Ranko Crnojević

The previously described methods have been checked and the new ones are given for the chromatographic separation of the following elements:

a) Fe^{3+}, Al^{3+} and Cr^{3+}

Preparation of solvent mixture by the new method: 4 g of NH_4CNS is dissolved in 20 ml of 2 N-hydrochloric acid, and to this solution 20 ml of methanol and 60 ml of n-propanol are added.

Time of separation: 21 hours (solvent movement 30 cm). R_f-values: Fe^{3+} 0,97; Al^{3+} 0,74 and Cr^{3+} 0,63. Fig. 1b

b) As^{3+}, Sb^{3+} and Sn^{2+}

Preparation of solvent mixture by the new method: 4 g of tartaric acid is dissolved in 20 ml of water, and to this solution 20 ml of n-butanol are added.

Time of separation: 21 hours (solvent movement 29 cm). R_f-values: As^{3+} 0,61; Sb^{3+} 0,39 and Sn^{2+} 0,75. Fig. 1e.

The separations were carried out, in a glass cylinder, saturated with solvent vapour, by the method of ascending chromatography on paper Whatman № 1. By applying these methods the separation achieved were better and sharper than those by the methods previously described.

For comparison reasons Fig. 1 shows also the chromatograms obtained by the methods suggested by:

Burstall, Davies, Linstead and Wells (1). Time of separations: 8 hours (solvent movement 43 cm). Fig. 1a.

Burstall, Davies, Linstead and Wells (1). Time of separation: 75 min. (solvent movement 20 cm). Fig. 1c.

M. Lederer (2). Time of separation: 20 hours (solvent movement 24 cm). Fig. 1d.

The checking of the already known chromatography methods was carried out under the conditions given by their authors, unless otherwise stated.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received April 12, 1955

Литература

1) *Burstall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P., Wells, R. A.*, J.Chem. Soc., **1950**, 516
2) *Lederer, M.*, Anal. Chim. Acta, **3**, 476 (1949)
3) *Burstall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P., Wells, R. A.*, Nature, **163**, 64 (1949)
4) *Anderson, J. R. A., Whitley, A.*, Anal. Chim. Acta, **6**, 517 (1952)
5) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeich, I. I. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 466
6) *Lederer, M.*, Anal. Chim. Acta, **5**, 185 (1951)
7) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeich, I. I. M.*, Nature, **163**, 292 (1949).
8) *Lederer, M.*, Anal. Chim. Acta, **4**, 629 (1950)

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Jovan Mićić: Estimation of Aromatic Adsorptive Capacity of Silica Gel 289

Borivoje L. Bastić and *Vasilije B. Golubović:* On the Condensation of the Quinolinic Acid with the Phenol 296

Vukić M. Mićović and *Mihailo Lj. Mihailović:* The Reduction of α,β-Epoxy Esters with Lithium Aluminum Hydride 809

Djorgje Stefanović, Milutin Stefanović and *Mirjana Milanović:* Reactions of Bisamides VII. Condensations of Aliphatic and Aromatic Bisamides with 4-Oxo-2-Thion-Thiazolidine (Rhodanine) 816

Borivoje L. Bastić and *Vasilije B. Golubović:* On the Reaction Products of Quinolinic Acid with 1,8 Naphtalene Diamine . . . 826

Ivan Bajalović and *Kosta Nikolić:* Coulometric Determination of Hidroquinone by Jodine 832

Svetozar Lj. Jovanović und *Vilim J. Vajgand*: Elektroanalytische Schnellbestimmung des Bleis als Bleidioxyd 841

Djorgje Stefanović, Tomislav Janjić and *Ranko Crnojević:* New Methods for the Separation of some Cation Groups by Paper Chromatography 848

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет,
Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 6

THE JOHN CRERAR LIBRARY
JAN 30 1956

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић*: Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне киселине са етилетром и амилетром и фосфорне киселине са етилетром 349

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић*: Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне и фосфорне киселине са алдехидима и кетонима 363

Ерик Хегглунд: Добијање шећера из дрвета по поступку Rheinau 381

Ћирило Јелачић: Алкално лужење концентрата цинка из Межица с обзиром на могућност издвајања германијума 385

Ћирило Јелачић: Огледи пржења рајмовке на агломерационој решетки у циљу концентрисања германијума у добивеном цинкоксиду 391

Властимир Ивковић и *Вера Петронић*: Бистрење магнезијум-хлоридом лугова добијених луженјем антимонових руда раствором натријумсулфида 397

Виктор Кунц: Мита Петровић, истакнути књижевни, педагошки и научни радник — наш заслужни хемичар 405

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
Књига 20 Volume 1955 Свеска 6 No.

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних бинарних система сумпорне киселине са етилетром и амилетром и фосфорне киселине са етилетром

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђуре Косановића

У оквиру наших испитивања понашања органских кисеоничних једињења у смешама са сумпорном и фосфорном киселином испитали смо и понашање етара, јер су подаци у литератури о овим системима или непотпуни или недовољно тачни.

Адициона једињења етра са сумпорном киселином покушао је први да изолује *Mc Intosh* (1), али је добио само сирупасту течност. *Челинцев* и *Козлов* (2) су хлађењем ових смеша у течном ваздуху добили у кристалном стању једињења 1:1 и 1:2 сумпорне киселине са етилетром и са изоамилетром. Настајање равнотежа 1:1 били су међутим већ доказали криоскопском методом *Hantzsch* (3) и *Oddo* и *Scandola* (4), а *Hantzsch* је мерио и електричну проводљивост раствора етилетра у сумпорној киселини.

Особине течног система - сумпорна киселина - етилетар испитивао је *Pound* (5), који је одређивао вискозитет, напон паре, густине и контракције, површински напон, електричну проводљивост и специфичне топлоте, употребљавајући или 95%-ну киселину, или киселину која је садржавала вишак SO_3. Касније је вискозитет и густину ових смеша одређивала *Сабињина* (6) на температурама од 0, 10, 20 и 30°, а електричну проводљивост *Усанович* (7) на 0 и 25°, но њихови подаци нису у особитој сагласности са резултатима *Pound*-а. *Tian* (8) је мерио контракције и топлоте мешања сумпорне киселине и етилетра, док су *Jatkar* и *Gajendragad* мерили електричну проводљивост, вискозитет и густину смеша сумпорне киселине са метилетром (9) и са пропилетром (10).

Ми смо поново мерили електричну проводљивост, вискозитет и густину смеша сумпорне киселине и етилетра на,

Digitized by Google

25 и 40°, а такође и индекс преламања на 25°, за који досада у литератури није било података. Поред етилетра испитали смо и један виши етар, амилетар, али су подаци добијени са овим етром мање сигурни због споредних реакција које настају у овим смешама, а индекс преламања се уопште није могао мерити због тамне боје смеша.

Фосфорна киселина такође гради са етилетром једињења, која су у кристалном стању изоловали *Rabinowitsch* и *Jakubsohn* (11). Они су добили два једињења фосфорне киселине са етилетром, и то једињења 6:1 и 4:1. Електричну проводљивост фосфорне киселине у етилетру мерио је *Плотников* (12), а топлоте мешања и контракције при мешању фосфорне киселине са етилетром *Tian* (13), који је дошао до закључка да се у овом систему ствара једињење 1:1. Ми смо мерили електричну проводљивост, вискозитет и густину ових смеша на 25 и 40° и индекс преламања на 25°.

Сумпорна киселина је справљана мешањем 96%-не киселине са олеумом, како је раније описано (14) и имала је тачку топљења 10,45°.

Фосфорна киселина је справљана упаравањем 85%-не киселине, а затим фракционом кристализацијом (15). Имала је тачку топљења 40,8°.

Етилетар је био производ *B. D. H.*, anal. reagent. Пречишћаван је дестилацијом и добијен је продукат густине $d_{40}^{25^0} = 0{,}7080$, што је сагласно са подацима *Pound*-а (5) и Интернационалних критичких таблица. Вискозитет η_{25^0} имао је вредност 0,00223, а електрична проводљивост је била немерљиво мала. Индекс преламања $n_D^{25^0} = 1{,}35045$ слаже се са подацима из таблица *Landolt-Börnstein* (16).

Амилетар је био производ *J. D. Riedel* и *E. de Haën*, puriss. Предестилисан је у вакуму и добијен је продукат са густином $d_{40}^{25^0} = 0{,}7792$, вискозитетом $\eta_{25^0} = 0{,}00989$ и електричном проводљивошћу $\varkappa_{25^0} \cong 1 \cdot 10^{-7}$. Густина се слаже са податком који за *n*-амилетар дају *Dreisbach* и *Martin* (17).

Смеше су прављене по тежини, а мерења су вршена како је раније описано (14, 18). Смеше сумпорне и фосфорне киселине са етилетром су безбојне и не мењају се у току стајања од више дана.

Прецизним криоскопским испитивањима понашања етара у сумпорној киселини *Gillespie* и *Leisten* (19) су дошли до уверења да раствори етилетра у сумпорној киселини ипак не остају непромењени у току стајања, већ да после првобитне јонизације по једначини:

$$H_2SO_4 + Et_2O = HSO_4^- + Et_2OH^+ \quad (1)$$

долази у извесној мери до реакције:

$$H_2SO_4 + Et_2O = EtOH + EtHSO_4 \quad (2)$$

коју прати брза естерификација алкохола:

$$EtOH + 2H_2SO_4 = EtHSO_4 + H_3O^+ + HSO_4^- \quad (3)$$

Ми, међутим, нисмо запазили да се испитиване особине смеша сумпорне киселине са етилетром било како мењају.

Digitized by Google

Смеше сумпорне киселине са амилетром су одмах по справљању жуте или наранџасте уколико је садржај амилетра мањи, а интезивно тамно црвене када садржај амилетра пређе 20 мол %. Из смеше са свега 10 мол % сумпорне киселине издваја се кратко време по справљању мрка уљаста течност. Боја ових смеша бива све тамнија уколико смеше дуже стоје. Исту ову појаву су запазили *Oado* и *Scandola* (4) код неколико виших алифатичних етара, а потврдили су је *Gillespie* и *Leisten* (19), који сматрају да у овом случају алкил-хидроген-сулфат, који настаје по једначинама (2) и (3), сложено реагује услед чега се јавља тамна боја раствора и мирис сумпордиоксида. Пошто ове сложене реакције напредују са временом, то смо сва одређивања вршили са свежим смешама у року од 2—3 часа по справљању. Запазили смо да се проводљивост и вискозитет мењају у смешама са мање од 10 мол % амилетра. Проводљивост и вискозитет ових смеша стално расту тако да се после 24 часа добијају вредности проводљивости за око 30% више, а вредности вискозитета за око 10% више од оних које се добијају после 20 минута од справљања смеше, колико је минимално време потребно за темперирање и мерење. Сматрајући да овај пораст проводљивости настаје услед одигравања секундарних реакција, јер се адициона равнотежа према нашем досадашњем искуству успоставља тренутно, вршили смо мерења проводљивости одмах после 20 мин. од справљања смеше, када се проводљивост мења приближно за 1% у току од 10 мин. на 25°, а још брже на 40°. Из тог разлога су свакако вредности проводљивости на 25° више од почетних за 2—3%, а вредности на 40° још више, што долази до изражаја у већим вредностима температурног коефицијента проводљивости.

У погледу природе секундарних реакција које се одигравају у смешама сумпорне киселине и амилетра могу се препоставити више разних могућности. Познато је да виши алкохоли при загревању са сумпорном киселином издвајају воду, дајући незасићене угљоводонике поред етара (20). Могуће је стога да амилетар у сумпорној киселини такође издваја воду дајући незасићени угљоводоник, који може полимеризацијом да да поменуто тамно уље. У прилог овом гледишту говорио би сталан пораст проводљивости у разблаженим растворима, јер је проводљивост воде у сумпорној киселини већа од проводљивости амилетра. Могуће би било такође да се у извесној мери одиграва сулфоновање. На платинским електродама се врши и лагано развијање гаса дакле разлагање. Када се смеше амилетра и сумпорне киселине кратко време по справљању изруче у воду издваја се слој амилетра, који је скоро безбојан, док се при изручивању после дужег стајања добија жућкасти амилетар са нешто измењеним мирисом, што указује на присуство неких примеса. Хемиско реагсвање амилетра са сумпорном киселином за-

Digitized by Google

хтева свакако даље испитивање, али ми сматрамо да се све те хемиске реакције одигравају само као споредне реакције и то релативно споро на температурама на којима је рађено и да се за кратко време после справљања могу и занемарити, што, по нашем мишљењу, оправдавају постигнути резултати.

Резултати и дискусија

Резултати наших мерења дати су у таблицама 1—8 и на сл. 1 – 4.

Таблица 1

Вискозитет система сумпорна киселина-етилетар

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,00223		
10,01	0,00380		
19,91	0,00778		
29,94	0,02067		
37,60	0,04839	0,03682	1,59
49,50	0,1441	0,0999	2,04
60,14	0,1891	0,1311	2,04
69,99	0,1678	0,1169	2,02
79,25	0,1455	0,1013	2,02
89,91	0,1568	0,1053	2,19
100,00	0,2419	0,1480	2.59

Вискозитет система сумпорна киселина-етилетар (табл. 1, сл. 1) углавном се добро слаже са подацима *Pound*-а (5), а са подацима *Сабињине* (6) знатно лошије. Максимум вис-

Таблица 2

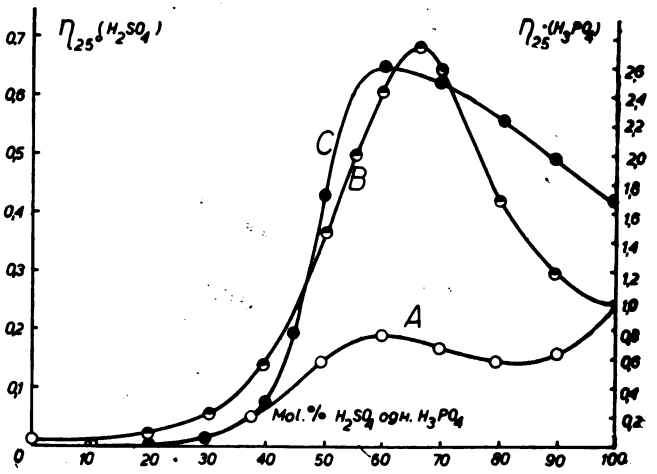
Вискозитет система сумпорна киселина-амилетар

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,00989	0,00790	1,31
20,07	0,02372	0,01779	1,67
30,28	0,05559	0,03816	2,09
39,60	0,1365	0,08667	2,43
50.27	0,3650	0,2115	2.81
59,78	0,6051	0,3445	2,87
66,27	0,6830	0,3901	2,86
70,35	0,6375	0,3765	2,78
79,85	0,4226	0,2723	2,37
89,66	0,2974	0,1954	2,28
100,00	0,2419	0,1480	2,59

козитета се јавља на 60 мол % сумпорне киселине, али је по вредности нижи од вискозитета саме сумпорне киселине.

Digitized by Google

Пошто су једињења која етилетар ствара са сумпорном киселином свакако делимично дисоцирана на компоненте (*Tian* (8) наводи чак и вредност степена дисоцијације доби-



Слика 1 Figure

A. Сумпорна киселина — етилетар
Sulfuric acid — ethyl ether
B. Сумпорна киселина — амилетар
Sulfuric acid - amyl ether
C. Фосфорна киселина — етилетар
Phosphoric acid — ethyl ether

вену на основу контракција) и пошто је сумпорна киселина вискознија компонента, то овакав положај максимума виско-

Таблица 3

Вискозитет система фосфорна киселина-етилетар

Мол % H_3PO_4	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,00223		
10,11	0,00439		
19,88	0,01503		
29,66	0,06099		
39,84	0,3922		
44,59	0,7603	0,4422	2,73
49,99	1,7125	0 8672	3,29
60,11	2,596	1,254	3,45
69,76	2,490	1,233	3,37
80,50	2,235	1,119	3,33
89,75	1,971	1,002	3,28
100,00	1,679	0,8629	3,24

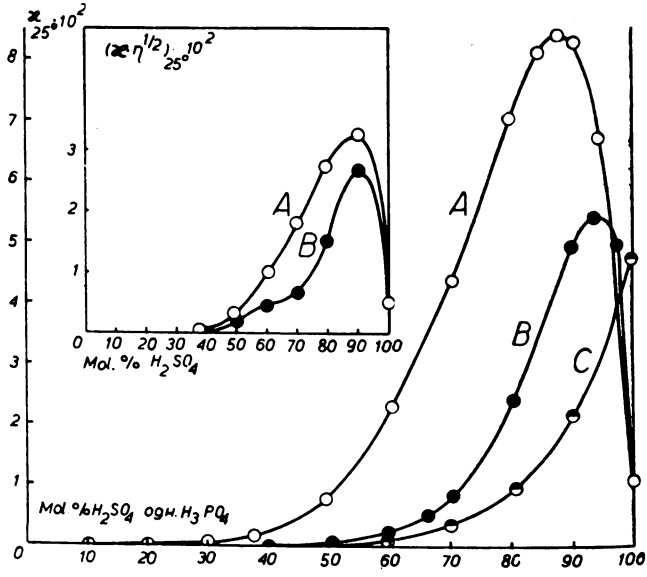
Digitized by Google

Таблица 4

Електрична проводљивост система сумпорна киселина-етилетар

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$	$(\varkappa \cdot \eta^{1/2})_{25^0} \cdot 10^2$
10,01	$4,62 \cdot 10^{-3}$			0	
19,91	$3,18 \cdot 10^{-2}$			0,00025	
29,94	$6,95 \cdot 10^{-2}$			0,00144	0,0013
37,60	0,1479	0,1972	2,22	0,00716	0,0525
49,50	0,7575	0,9920	2,06	0,1092	0,287
60,14	2,313	3,071	2,19	0,4374	1,005
69,99	4,325	5,768	2,22	0,7252	1,77
79,25	7,006	9,199	2,09	1,019	2,74
84,30	8,098	10,78	2,21		
87,53	8,373	11,13	2,20		
89,91	8,229	10,94	2,20	1,290	3,26
94,31	6,685	9,090	2,40		
100,00	1,05	1,72	4,26	0,2540	0,517

зитета може значити присуство једињења 1:1, а померен је на страну вискозније компоненте због дисоцијације једињења.



Слика 2 Figure

A. Сумпорна киселина — етилетар
Sulfuric acid — ethyl ether
B. Сумпорна киселина — амилетар
Sulfuric acid — amyl ether
C. Фосфорна киселина — етилетар
Phosphoric acid — ethyl ether

Digitized by Google

Присуство једињења $H_2SO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ се на основу изотерме вискозитета не би могло доказати. Топлоте мешања и контракције (5, 8) такође имају максималне вредности при односу компонената 1:1, те једињење 1:2 ни ту не долази до изражаја.

Вискозитет система сумпорна киселина-амилетар (табл. 2, сл. 1) је знатно виши од вискозитета система са етилетром, због веће сложености молекула амилетра Максимум вискозитета је ипак померен још више на страну киселине и налази се на 66 мол % сумпорне киселине. Из овога се може закључити да је и у овом систему главна равнотежа у течној

Таблица 5

Електрична проводљивост система сумпорна киселина-амилетар

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$	$(\varkappa \cdot \eta^{1/2})_{25^0} \cdot 10_2$
0	$1 \cdot 10^{-5}$				
20,07	0,00193	0,00267	2,55	0,000046	
30,28	0,00905	0,01846	3,25	0,000503	
39,60	0,0180	0,0287	3,96	0,002157	0,00664
50,27	0,0691	0,1082	3,78	0,02522	0,0417
59,78	0,2855	0,3681	3,61	0,1425	0,183
66,27	0,5265	0,7888	3,38	0,3596	0,434
70,35	0,8177	1,215	3,23	0,5218	0,653
79,85	2,345	3,242	2,55	0,9910	1,52
89,66	4,912	6,937	2,75	1,461	2,67
93,72	5,387	—			
93,82	—	8,188	3,47		
97,03	4 949	—			
97,12	—	8,319	4,54		
100,00	1,05	1,72	4,26	0,2540	0,517

фази настајање једињења 1:1, но да је оно више дисоцирано на компоненте него једињење са етилетром. Ни у овом систему постојање једињења 2 мола етра : 1 мол сумпорне киселине није дошло до изражаја на кривој вискозитета. Већа дисоцијација једињења са амилетром у односу на једињење са етилетром потиче услед већих стеричких сметњи дужег алифатичног ланца. Овакве стеричке сметње су већ посматране код адиционих једињења етара са киселинама (21, 22, 23).

Вискозитет система фосфорна киселина-етилетар (табл. 3, сл. 1) такође има максимум и то при 60 мол % фосфорне киселине. Овакав положај максимума последица је дисоцијације једињења 1:1, чије је настајање у течној фази утврдио и *Tian* (13) на основу топлота мешања и контракција. Али док је за систем сумпорна киселина-етилетар карактеристична појава максимума вискозитета који је нижи од вискозитета саме сумпорне киселине, у систему са фосфорном киселином овај максимум је виши од вискозитета фосфорне киселине.

Digitized by Google

Електрична проводљивост система сумпорна киселина-етилетар (табл. 4, сл. 2) не слаже се најбоље са подацима *Pound*-а (5), што је разумљиво када се узме у обзир да је он радио са слабим олеумом, услед чега је његова крива померена према нижем садржају сумпорне киселине. Наши подаци су сигурнији од података *Усановић*-а (7), чије вредности много отступају од једне континуалне линије. Максимум се налази на 87,5 мол % сумпорне киселине. Електрична проводљивост система сумпорна киселина-амилетар (табл. 5, сл. 2) има знатно нижу максималну вредност и померену на 94 мол % сумпорне киселине, због наглог пораста вискозитета са порастом садржаја етра у овом систему. Температурни коефицијент проводљивости овог система показује максимум на око 50 мол %, док у систему са етилетром максимума температурног коефицијента скоро уопште нема.

Криве $\varkappa \cdot \eta$ за ова два система (табл. 4 и 5) показују изразите максимуме у области сумпорне киселине, али је овако коригована проводљивост у систему са амилетром код 10 мол % сасвим неочекивано виша од исте у систему са етилетром. С обзиром на напред наведену чињеницу да су вредности електричне проводљивости за амилетар овде за неколико процената више од почетних због промена проводљивости са временом, овакав резултат не би морао бити противречан закључку изведеном на основу вискозитета, да је једињење између амилетра и сумпорне киселине мање стабилно од одговарајућег једињења са етилетром. Међутим, када се уместо производа $\varkappa \cdot \eta$ као мерило концентрације насталих HSO_4^- јона одн. стабилности једињења употреби производ $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$, како су предложили *Gillespie* и *Wasif* (24), који претпоставља да је утицај вискозитета на електричну проводљивост мањи, онда се добијају криве линије приказане на сл. 2 (табл. 4 и 5). Крива за систем са етилетром иде изнад криве за систем са амилетром, потврђујући на тај начин закључак изведен на основу вискозитета, да је једињење између етилетра и сумпорне киселине стабилније од једињења између амилетра и сумпорне киселине.

На основу облика кривих електричне проводљивости, које су добили за бинарне смеше сумпорне киселине са метилетром (9) и пропилетром (10), који је сличан кривој за систем сумпорна киселина-вода, *Jatkar* и *Gajendragad* изражавају сумњу у тачност схватања о настајању оксонијум једињења у овим смешама и мисле да се у њима стварају алкил-сулфати и вода. Уколико би њихово схватање било тачно, криоскопско испитивање етара у сумпорној киселини дало би знатно већа снижења тачке топљења сумпорне киселине од оних, која се стварно добијају као последица равнотеже настајања оксонијум једињења 1:1 према једначини (1), за коју је $i = 2$.

Електрична проводљивост система фосфорна киселина-етилетар (табл. 6, сл. 2) показује сталан пад од фосфорне

Digitized by Google

киселине према етилетру, а такође и производ $\varkappa \cdot \eta$ има исти ток (табл. 6). Овакав ток је био карактеристичан за све органске супстанце које смо досада испитивали у смешама са фосфорном киселином (15), а последица је рушења уну-

Таблица 6

Електрична проводљивост система фосфорна киселина-етилетар

Мол % H_3PO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$
10,11	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$			0
19,88	$8{,}82 \cdot 10^{-3}$			0,000057
29,66	$7{,}83 \cdot 10^{-3}$			0,00047
39,84	$1{,}458 \cdot 10^{-2}$			0,005698
49,99	$3{,}646 \cdot 10^{-2}$	$7{,}091 \cdot 10^{-2}$	6,30	0,06244
60,11	0,1075	0,2088	6,28	0,02791
69,76	0,8367	0,6245	5,70	0,8384
80,50	0,9633	1,718	5,28	2,153
89,75	2,143	3,705	4,86	4,224
100	4,726	7,993	4,61	7,935

трашње структуре фосфорне киселине, која је особито погодна за провођење протонским скоковима. Наши подаци за проводљивост овога система су знатно нижи од података *Плотников*-а (12).

Таблица 7

Индекс преламања система сумпорна киселина-етилетар

Мол % H_2SO_4	Запр % H_2SO_4	n_D^{25}	$\Delta n_D \cdot 10^5$ (запр. %)
0	0	1,35045	0
10,11	5,40	1,36487	1084
19,91	11,31	1,37851	2056
29,94	17,97	1,39062	2825
37,60	23,60	1,39945	3334
49,50	33,45	1,40903	3639
60,14	43,62	1,41532	3593
69,99	54,46	1,41762	3104
79,25	66,19	1,41832	2395
84,80	73,86	1,41812	1900
87,53	78,26	1,41782	1544
94,81	89,47	1,41732	751
100,00	100,00	1,41680	0

Индекси преламања смеша сумпорне и фосфорне киселине са етилетром дати су у табл. 7 и 8 и на сл. 3. Отступања од адитивности су рачуната у односу на запремински проценат компонената. Види се да су отступања у оба система позитивна са јасно израженим максимумом, који се у систему са сумпорном киселином налази на 37 запр. %, одн. 55

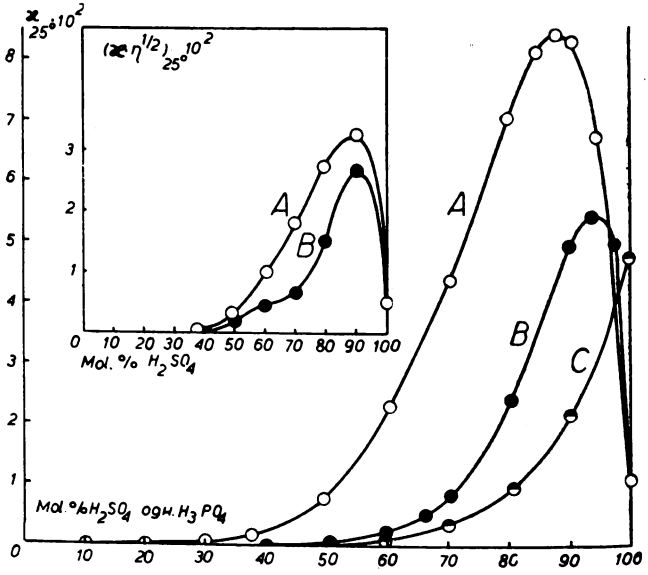
Digitized by Google

Таблица 4

Електрична проводљивост система сумпорна киселина-етилетар

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot \eta_{25^0} \cdot 10^2$	$(\varkappa \cdot \eta^{1/2})_{25^0} \cdot 10^2$
10,01	$4,62 \cdot 10^{-3}$			0	
19,91	$3,18 \cdot 10^{-2}$			0,00025	
29,94	$6,95 \cdot 10^{-2}$			0,00144	0,0013
37,60	0,1479	0,1972	2,22	0,00716	0,0525
49,50	0,7575	0,9920	2,06	0,1092	0,287
60,14	2,313	3,071	2,19	0,4374	1,005
69,99	4,325	5,768	2,22	0,7252	1,77
79,25	7,006	9,199	2,09	1,019	2,74
84,30	8,098	10,78	2,21		
87,53	8,373	11,13	2,20		
89,91	8,229	10,94	2,20	1,290	3,26
94,31	6,685	9,090	2,40		
100,00	1,05	1,72	4,26	0,2540	0,517

зитета може значити присуство једињења 1:1, а померен је на страну вискозније компоненте због дисоцијације једињења.

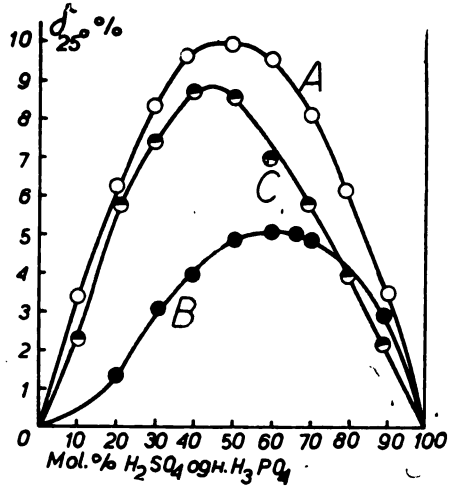


Слика 2 Figure

A. Сумпорна киселина — етилетар
Sulfuric acid — ethyl ether
B. Сумпорна киселина — амилетар
Sulfuric acid — amyl ether
C. Фосфорна киселина — етилетар
Phosphoric acid — ethyl ether

Digitized by Google

мол % сумпорне киселине, а у систему са фосфорном киселином на 32 запр. %, одн. око 50 мол % фосфорне киселине. Из кривих индекса преламања према овоме тако исто произлази



Слика 4 Figure

A. Сумпорна киселина — етилетар
Sulfuric acid — ethyl ether
B. Сумпорна киселина — амилетар
Sulfuric acid — amyl ether
C. Фосфорна киселина — етилетар
Phosphoric acid — ethyl ether

да се у овим смешама граде једињења 1:1. Отступања у систему са фосфорном киселином су мања од отступања у систему са сумпорном, у складу са мањом стабилношћу једињења између фосфорне киселине и етилетра због слабије киселог карактера фосфорне киселине.

Густине сва три испитивана система искоришћене су за израчунавање контракција запремина ових смеша и ови су подаци дати на сл. 4. Види се да су контракције у систему сумпорна киселина-етилетар, које се сасвим слажу са подацима *Pound*-а (5), највеће, док су контракције у системима сумпорна киселина-амилетар и фосфорна киселина-етилетар мање од њих, у складу са мањом стабилношћу једињења која се у овим системима граде.

Извод

Испитани су вискозитет, електрична проводљивост и густина бинарних течних система сумпорне киселине са етилетром и са амилетром и фосфорне киселине са етилетром на 25 и 40°, као и индекси преламања бинарних течних система

Digitized by Google

сумпорне и фосфорне киселине са етилетром на 25°. Криве вискозитета ових система показују максимуме због настајања адиционих једињења у смешама. Позитивна отступања индекса преламања од адитивности и израчунате контракције запремина потврђују настајање једињења у овим смешама. Криве електричне проводљивости у смешама ових етара са сумпорном киселином показују максимуме у области сумпорне киселине, док електрична проводљивост у систему фосфорна киселина-етилетар стално опада од фосфорне киселине до етилетра. Закључено је да се у овим смешама свакако успостављају равнотеже настајања једињења 1:1, али се у погледу равнотежа 1 мол киселине : 2 мола етра није ништа могло са сигурношћу закључити. У систему сумпорна киселина-амилетар једињење је више дисоцирано на компоненте, него у систему сумпорна киселина-етилетар због стеричких утицаја дужег алифатичног ланца. Једињење у систему фосфорна киселина-етилетар такође је мање стабилно од одговарајућег једињења са сумпорном киселином због слабије киселог карактера фосфорне киселине.

Хемиски институт
Београд
Технолошки факултет
Завод за физичку
хемију и електрохемију
Београд

Примљено 17 јануара 1955

SUMMARY

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric Acid with Ethyl Ether and with Amyl Ether Respectively and of Phosphoric Acid with Ethyl Ether

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Viscosity, electric conductivity and density of binary liquid systems of sulfuric acid with ethyl ether and with amyl ether respectively and of phosphoric acid with ethyl ether have been measured at 25 and 40°, as well as the refractive indexes of binary liquid systems of sulfuric and phosphoric acids with ethyl ether at 25°. Viscosity curves of these mixtures show maximum values because of the formation of addition compounds. Positive deviations of the refractive indexes from additivity rule and the calculated contractions of volumes confirm this conclusion. The electric conductivity curves of the mixtures of these ethers with sulfuric acid show maximum values at high sulfuric acid concentrations, while the electric conductivity of the system phosphoric acid - ethyl ether steadily decreases from phosphoric acid to ethyl ether. It has been concluded that

Digitized by Google

the 1 : 1 compound formation equilbriums were present in the mixtures, but nothing could be concluded in respect of the epuilibrium 1 mol of acid : 2 mols of ethers. In the system sulfuric acid-amyl ether the compound is more dissociated into components, than in the system sulfuric acid-ethyl ether, because of the steric effects of the longer aliphatic chain. The compound in the system phosphoric acid-ethyl ether is also less stable, than the compound in the system sulfuric acid-ethyl ether, because of the weaker acidity of phosphoric acid.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received January 17, 1955

Литература

1) *McIntosh, D.*, J. Am. Chem. Soc., **27**, 1013 (1905)
2) *Челинцев, В., Козлов, Н.*, Жур. Рус. Физ.-Хим. Общества, **46**, 708 (1914)
3) *Hantzsch, A.*, Z. physik. Chem., **61**, 257 (1908)
4) *Oddo, G., Scando'a, E.*, Gazz. chim. ital., **40**, II, 163 (1910)
5) *Pound, J. R.*, J. Chem. Soc., **99**, 698 (1911)
6) *Сабинина, Л. Е.*, Жур. общей хим., **3**, 87 (1933)
7) *Усанович, М.*, Жур. общей хим., **4**, 215 (1934)
8) *Tian, A.*, Comptes rend., **218**, 626 (1944)
9) *Jatkar, S. K. K., Gajendragad, N. G.*, J. Indian Inst. Sci., Ser. A., **20**, 87 (1937)
10) *Jatkar, S. K. K., Gajendragad, N. G.*, J. Indian Inst. Sci., Ser. A., **21**, 77 (1938)
11) *Rabinowitsch, M., Jakubsohn, S.*, Z. anorg. u. allgem. Chem., **129**, 55 (1923)
12) *Плотников, В.*, Жур. Рус. Физ.-Хим. Общества, **36**, 1282 (1904) према *P. Walden*, „Das Leitvermögen der Lösungen", II, Leipzig, 1924, S. 264
13) *Tian, A.*, Bull. Soc. chim. France, **1946**, 407
14) *Тутунџић, П. С., Лилер, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull Soc. chim. Beograd), **18**, 521 (1953)
15) *Тутунџић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 1 (1955)
16) *Landolt-Börnstein*, „Physikalisch-chemische Tabellen", II, Berlin, 1923, S. 970
17) *Dreisbach, R. R., Martin, R. A.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2875 (1949)
18) *Тутунџић, П. С., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 541 (1953)
19) *Gillespie, R. J., Leisten, J. A.*, Quart. Revs. (London), **8**, 40-66 (1954)
20) *Karrer, P.*, „Organic Chemistry", 1947, p. 112
21) *Brown, H. C., Adams, R. M.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2557 (1942)
22) *Rubin, B., Sisler, H. H., Shechter, H.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 877 (1952)
23) *Whanger, J. G., Sisler, H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5188 (1958)
24) *Gillespie, R. J., Wasif, S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 221-31

Digitized by Google

Digitized by Google

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних течних система сумпорне и фосфорне киселине са алдехидима и кетонима

од

Панте С. Тутунџића, Милице Лилор и Ђуре Косановића

Растворима алдехида и кетона у сумпорној киселини, као и адиционим једињењима сумпорне и фосфорне киселине са овим супстанцама посвећено је досада доста пажње. Први су *Hoogewerff* и *van Dorp* добили адициона једињења сумпорне киселине са неколико алдехида и кетона (1), а затим једињења незасићених кетона са сумпорном и фосфорном киселином, као и са другим киселинама (2). Адициона једињења ароматских кетона са фосфорном киселином испитивали су први *Klages* и *Allendorff* (3. 4), а затим су *Raikow* (5) и *Raikow* и *Schtarbanow* (6) испитивали ова једињења са ароматским алдехидима и естрима. *Brooks King* и *Walton* (7) су дијаграмима стања потврдили ове резултаге и нашли да фосфорна киселина гради једињења 1:1 са бензалдехидом, ацетофеноном и бензофеноном. *Kendall* и *Carpenter* (8) су међутим покушали да израде дијаграме стања неких алдехида и кетона са сумпорном киселином, но то им је пошло за руком само у неким случајевима. Они су добили адиционо једињење сумпорне киселине са бензофеноном 1:1, са ацетофеноном 1:2, а са нитробензалдехидом су добили само механичке смеше. Они дају и неке резултате противречне резултатима *Hoogewerff*-а и *van Dorp*-а (1) у погледу понашања ванилина и пиперонала.

Испитивање понашања алдехида и кетона у сумпорној киселини вршио је *Hantzsch* (9) криоскопском методом и мерењем проводљивости, а криоскопску методу су такође применили и *Oddo* и *Casalino* (10). Из њихових резултата произлази да се ове супстанце понашају као просте базе у сумпорној киселини, а да се иначе не мењају. У последње време понашањем алдехида и кетона у сумпорној киселини бавили су се *Gillespie, Hughes* и *Ingold* (11), *Gillespie* и *Wasif* (12) и *Gillespie* и *Leisten* (13). Они су испитивали криоскопски понашање ацетона у сумпорној киселини (11) и

Digitized by Google

дошли су до закључка да се он понаша као проста јака база. Поред тога они су испитивали проводљивост, вискозитет и густину ових раствора (12). Познато је међутим да да се под дејством сумпорне киселине ацетон кондензује дајући мезитилоксид и мезитилен. Криоскопско понашање незасићених алдехида и кетона у сумпорној киселини, које је комплексније, успели су *Gillespie* и *Leisten* (13) да објасне сулфоновањем ових једињења, које се одиграва упоредо са њиховом базном јонизацијом.

Ароматски алдехиди и кетони дају често јако обојене растворе у сумпорној киселини, те су апсорпциони спектри ових једињења у сумпорној киселини били предмет већег броја испитивања. У кратком осврту на ово питање *Gillespie* и *Leisten* (13) кажу да су „резултати ових испитивања двосмислени и противречни и на њима су заснивана различита тумачења". Према томе питање појаве и природе боје у растворима ових супстанци у сумпорној киселини треба сматрати отвореним.

Испитивања особина течне фазе бинарних система сумпорне и фосфорне киселине са алдехидима и кетонима досада у литератури нису позната. Ми смо за ова испитивања изабрали оне алдехиде и кетоне, који не дају једињења са високим тачкама топљења или за које није доказано да граде једињења у кристалној фази. Испитивали смо вискозитет, електричну проводљивост, индекс преламања и густину ових смеша. Ацетон је могао бити испитан у смешама са сумпорном киселином само до 30 мол % ацетона, јер се преко ове концентрације одиграва кондензација. Мерени су вискозитет, електрична проводљивост и густина ових раствора, и то само на 25°. Особине смеша фосфорна киселина - ацетон могле су бити испитане без тешкоћа на 25 и 40°. Ацетофенон, који према подацима *Kendall*-а и *Carpenter*-а (8) гради са сумпорном киселином једињење 2:1 тачке топљења 29,9°, испитали смо у смешама са сумпорном киселином у читавој области концентрација у погледу електричне проводљивости, вискозитета и густине, али приказујемо само резултате за растворе у сумпорној киселини до 30 мол % ацетофенона на 25°, јер смо за више концентрације и температуру нашли да се вискозитет повећава са временом, вероватно услед кондензације, те су резултати несигурни. Бензофенон је стабилан у сумпорној киселини и гради са њом једињење тачке топљења 64° (8), но смеше се лако потхлађују, те је испитивање свих особина течне фазе вршено на 25 и 55°. Бензалдехид је могао бити испитан у смешама са сумпорном и фосфорном киселином на 25 и 40° без тешкоћа у погледу свих особина, изузев индекса преламања система са сумпорном киселином, који се због тамне боје смеша није могао мерити. Иако једињење фосфорне киселине са бензалдехидом 1:1 кристалише на температури 43°, ипак су због склоности смеша ка потхлађивању све особине могле бити испитане и на 25°.

Digitized by Google

Сумпорна киселина је справљана како је раније описано (14) по методи *Kendall*-а и *Carpenter*-а. Особине употребљене киселине виде се из таблица.

Фосфорна киселина је справљана као и раније (15). Квалитет киселине са којом су рађени овде испитани системи био је нешто слабији: тачка топљења износила је 40° за систем са бензалдехидом, а киселина за систем са ацетоном је садржала нешто силицијумске киселине, те је стога имала мало мању проводљивост него раније употребљени препарати.

Ацетон је био производ *B. D. H.*, квалитета anal. reagent. Пре употребе је дестилисан и добијен је производ са следећим особинама, које се слажу са подацима из литературе: $d_{4^0}^{25^0} = 0{,}7855$ (16), $\eta_{25^0} = 0{,}00307$ (16, 17), $n_D^{25^0} = 1{,}35545$ (18) и $\varkappa_{25^0} < 1 \cdot 10^{-7}$ (17).

Ацетофенон је био производ *E. Merck*, Darmstadt, wasserhell, тачке топљења 18,65°. Фракциоиго је дестилисан и добијен је производ тачке топљења 19,2° и следећих особина: $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}0233$ и $\eta_{55^0} = 0{,}0169$, што је у доброј сагласности са литературом (17).

Бензофенон је био такође производ *E. Merck*, Darmstadt, са тачком топљења 47°. Није пречишћаван пре употребе. Подаци $\eta_{55^0} = 0{,}0477$ и $d_{4^0}^{55^0} = 1{,}082$ се слажу са литературом (20).

Бензалдехид је пречишћаван дестилацијом у вакуму и добијен је производ следећих особина: $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}0407$, $\eta_{25^0} = 0{,}0140$, $n_D^{25^0} = 1{,}54393$ и $\varkappa_{25^0} = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$, сагласно са литературом (20).

Да би се супстанце заштитиле од влажења, као и од оксидације у случају бензалдехида, чуване су у затвореним боцама из којих су потребне количине узимане преко натеге. Смеше су прављене по тежини у бочицама са брушеним запушачем. Мерења су вршена како је раније описано (14).

Смеше сумпорне киселине са ацетоном су жуте или наранџасте све до концентрације од 30 мол % ацетона, а преко ове концентрације су црвене до мрке. При изручивању у воду ових последњих добија се уље са јаким мирисом на мезитилоксид. Боја смеша временом тамни. Појава кондензационих производа долази до изражаја у наглом порасту вискозитета у смешама са више од 30 мол % ацетона.

Смеше фосфорне киселине са ацетоном постају жућкасте тек после три дана стајања, а иначе су безбојне. Све су особине имале константне вредности и нису показивале промене са временом.

Смеше сумпорне киселине са ацетофеноном су наранџасте до црвене уколико је садржај ацетофенона мањи од 30 мол %, а временом тамне. Боја смеша са више ацетофенона је одмах мрко зелена до црна, а вискозитет им стално расте, што све наводи на закључак да се у њима постепено одиграва кондензација.

Смеше сумпорне киселине са бензофеноном су сасвим стабилне у погледу свих особина, те су стога могле бити испитане све до концентрације засићења у односу на бензофенон на 25°, а до 100% бензофенона на 55°. Температура 55° је изабрана из бојазни да се смеше неће потхлађивати до 40°, тј. да ће из њих кристалисати једињење 1:1 (тачка

топљења 64°). Међутим се показало да се ове смеше могу потхладити и до 25°. Боја смеше је жућкаста.

Смеше сумпорне киселине и бензалдехида су испитиване истог дана после справљања, јер би се према промени боје смеша стајањем могло претпоставити да у њима долази до лагане кондензације. Боја смеша је испочетка наранџаста до црвена, а после стајања од недељу дана постаје зелена и скоро црна. У току првог дана после справљања све су особине смеша константне. Индекс преламања смеша није могао бити мерен због њихове тамне боје.

Смеше фосфорне киселине и бензалдехида су жуте, а стајањем постају наранџасте. Из неких смеша је стајањем на собној температури кристалисало једињење.

Резултати и дискусија

Подаци за вискозитет, електричну проводљивост и контракцију запремине раствора ацетона и ацетофенона у сумпорној киселини дати су у таблици 1 и на сликама 1, 2 и 4. Вредности вискозитета, електричне проводљивости

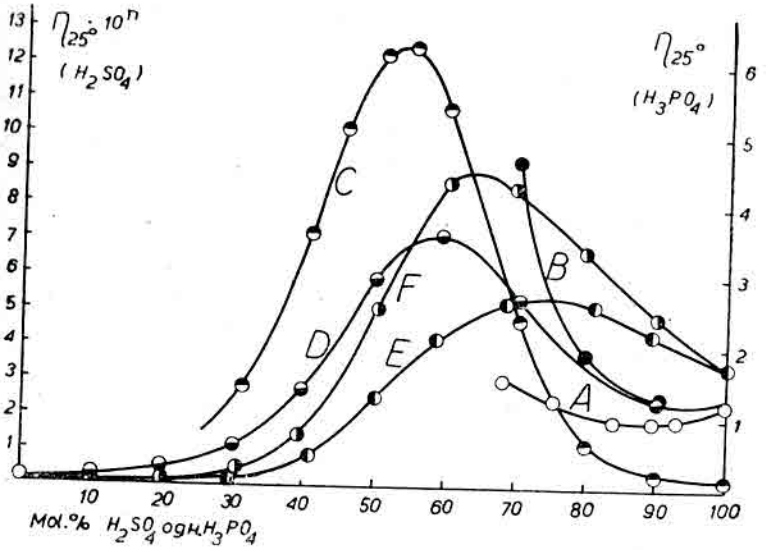
Таблица I

Вискозитет и електрична проводљивост раствора ацетона и ацетофенона у сумпорној киселини

Мол % ацетона	η_{25^0}	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	Мол. % ацетофенона	η_{25^0}	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^0$
0	0,2419	1,06	0	0,2419	1,06
5,58		6,862	4,81		5,499
7,51	0,1967	7,944	9,36	0,2504	6,855
10,35	0,1891	8,776	14,00		6,549
13,91		9,101	19,93	0,3822	4,976
15,98	0,1937	8,868	38,34	0,9282	2,134
24,89	0,2544	6,550			
32,01	0,3012	4,824			

и густиина за растворе ацетона у сумпорној киселини, које дају *Gillespie* и *Wasif* (12), односе се само на растворе до концентрације приближно 5,5 мол % ацетона у сумпорној киселини и добро се слажу са нашим подацима. Добијене криве показују већ познати ток, при чему су електричне проводљивости смеша са ацетоном знатно веће од проводљивости смеша са ацетофеноном, док је однос вискозитета обратан, Ацетон је према криоскопским подацима *Gillespie*-а, *Hughes*-а и *Ingold*-а (11) јака база у сумпорној киселин, тј. потпуно је дисоциран, што се не би очекивало за ацетофенона обзиром на негативан утицај бензоловог језгра на опширну групу. Пошто је електрична проводљивост ацетона била при мањем вискозитету раствора, а провидљивост ацетофенона мања при већем вискозитету раствора, то смо покушали

да нешто закључимо о релативном положају равнотежа јонизације на основу производа $\varkappa \cdot \eta$, како смо већ и раније радили (14а). Производ $\varkappa \cdot \eta$ има међутим веће вредности у случају ацетофенона него у случају ацетона. Пошто би требало да



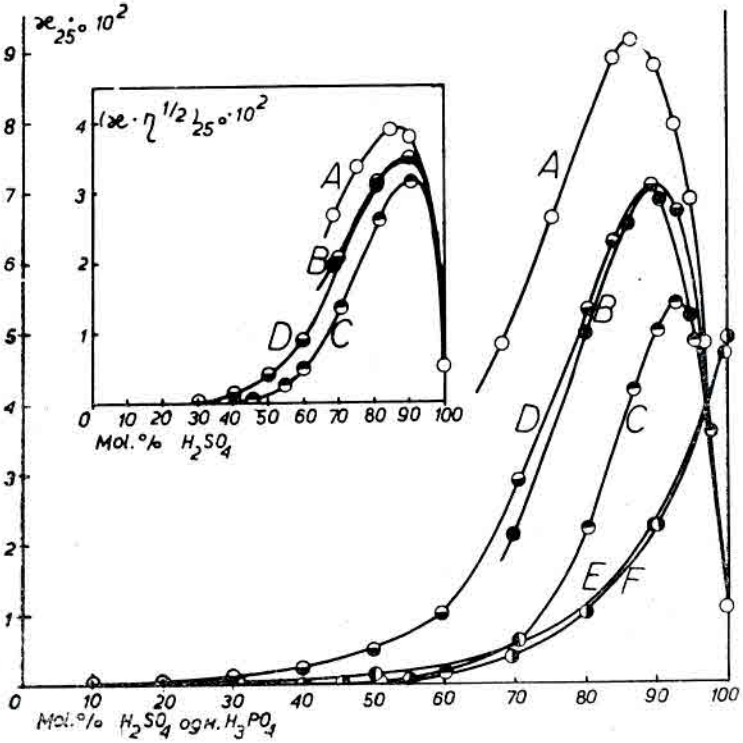
Слика 1 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетон ($n=1$)
Sulfuric acid — acetone ($n=1$)
B. Сумпорна киселина — ацетофенон ($n=1$)
Sulfuric acid — acetophenone ($n=1$)
C. Сумпорна киселина — бензофенон ($n=0$)
Sulfuric acid — benzophenone ($n=0$)
D. Сумпорна киселина — бензалдехид ($n=1$)
Sulfuric acid — benzaldehyde ($n=1$)
E. Фосфорна киселина — ацетон
Phosphoric acid — acetone
F. Фосфорна киселина — бензалдехид
Phosphoric acid — benzaldehyde

је ова коригована проводљивост пропорционална јонској концентрацији, то би значило да је јонска концентрација већа у растворима ацетофенона, што је немогуће с обзиром да је ацетон потпуно јонизован, бар у разблаженим растворима. У овом случају дакле расматрање производа $\varkappa \cdot \eta$ доводи до противречности. Стога је покушано да се изврши корекција проводљивости за вискозитет помоћу производа $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$, који предлажу *Gillespie* и *Wasif* (12). Тако је добивен логичнији резултат, о чему ће бити говора поводом система са бензофеноном.

Систем сумпорна киселина - бензофенон показује вискозитет (табл. 2, сл. 1) са изразитим максимумом, који је осо-

бито висок на 25°, температури која лежи знатно у потхлађеној области једињења 1 : 1 (тачка топљ. 64°). Но и поред тако великог потхлађења, као и поред велике вредности



Слика 2 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетон
Sulfuric acid — acetone

B. Сумпорна киселина — ацетофенон
Sulfuric acid — acetophenone

C. Сумпорна киселина — бензофенон
Sulfuric acid — benzophenone

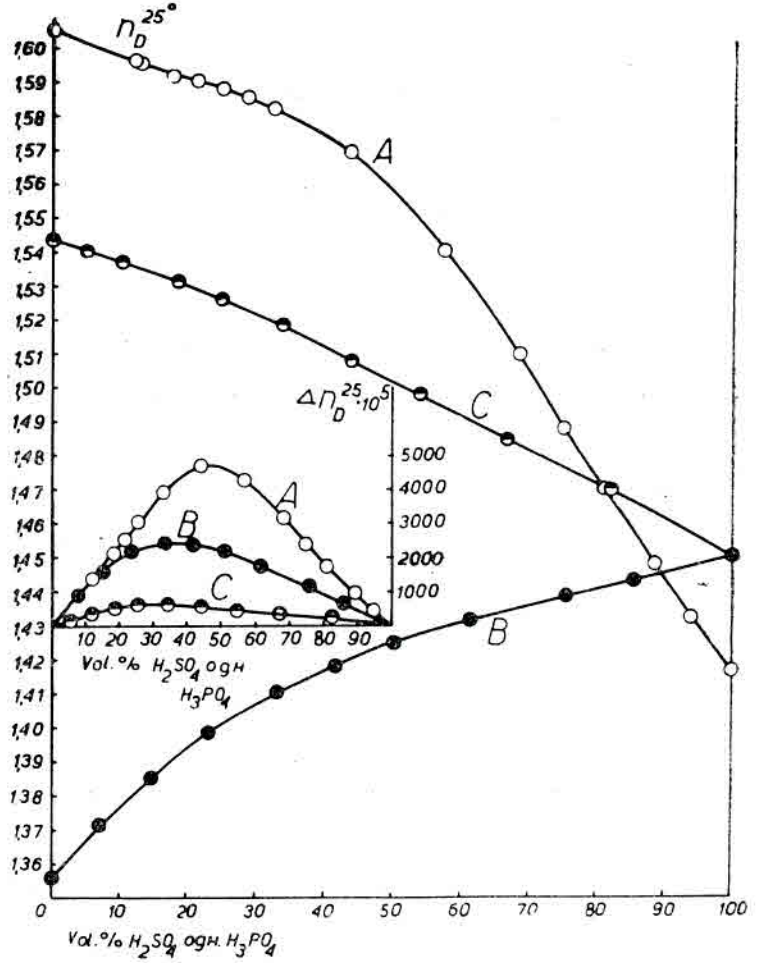
D. Сумпорна киселина — бензалдехид
Sulfuric acid — benzaldehyde

E. Фосфорна киселина — ацетон
Phosphoric acid — acetone

F. Фосфорна киселина — бензалдехид
Phosphoric acid — benzaldehyde

вискозитета једињења 1 : 1, овај је максимум због дисоцијације једињења ипак померен на страну сумпорне киселине као вискозније компоненте и налази се на 53,5 мол % сумпорне киселине на 25°, а на 55° на 60 мол %. Велики вискозитет самог једињења условљен је сложеношћу молекула бензофенона, који и сам има релативно велики вискозитет

Електрична проводљивост овог система (табл. 3, сл. 2) има још нижи максимум у области сумпорне киселине но што га имају раствори ацетофенона, али су и вредности вискозитета



Слика 3 Figure

A. Сумпорна киселина — бензофенон
Sulfuric acid — benzophenone
B. Фосфорна киселина — ацетон
Phosporic acid — acetone
C. Фосфорна киселина — бензалдехид
Phosphoric acid – benzaldehyde

знатно веће. Ради поређења образован је такође производ $\varkappa \cdot \eta$ и показало се да он за растворе бензофенона у сумпорној киселини има још веће вредности него за растворе ацетофенона, иако овај последњи може имати само јаче базне особине од

бензофенона. Производ $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ међутим, у поређењу са истим вредностима за растворе ацетона и ацетофенона (сл. 2), даје ред опадања кориговане проводљивости: ацетон, ацетофенон,

Таблица 2

Вискозитет система сумпорна киселина - бензофенон

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	η_{55^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0		0,0477	
20,07		0,1343	
31,20	2,758	0,3113	2,96
40,77	7,137	0,5875	3,06
45,50	10,14	0,7885	3,08
51,11	12,24	0,9963	3,06
54,91	12,44	1,110	3,04
59,95	10,77	1,160	2,97
70,61	4,755	0,8601	2,73
80,18	1,248	0,3780	2,32
90,15	0,3979	0,1555	2,03
100,00	0,2419	0,0976	1,99

бензофенон, који је логичан са гледишта стабилности адиционих једињења каква би се очекивала с обзиром на електронске густине на карбонилном кисеонику код ова три

Таблица 3

Електрична проводљивост система сумпорна киселина - бензофенон

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{55^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0		$2 \cdot 10^{-5}$	
20,07		$1{,}365 \cdot 10^{-2}$	
31,20	$6{,}10 \cdot 10^{-3}$	$3{,}921 \cdot 10^{-2}$	18,1
40,77	$1{,}090 \cdot 10^{-2}$	$7{,}207 \cdot 10^{-2}$	18,7
45,50	$1{,}977 \cdot 10^{-2}$	$1{,}147 \cdot 10^{-1}$	16,0
51,21	$3{,}987 \cdot 10^{-2}$	$2{,}087 \cdot 10^{-1}$	14,1
54,91	$7{,}064 \cdot 10^{-2}$	$3{,}212 \cdot 10^{-1}$	11,8
59,95	0,1470	0,5772	9,75
70,61	0,6151	1,698	5,87
80,18	2,197	4,638	3,71
86,67	4,136	8,066	3,17
90,15	4,986	9,474	3,00
92,85	5,382	10,07	2,91
94,72	5,187	9,711	2,91
97,99	3,544	6,623	2,89
00,00	1,06	2,599	4,84

кетона. Не треба губити из вида да оба начина кориговања проводљивости за промене вискозитета имају само квалитативну основу у нашој претстави да брзина ротације јона

HSO_4^-, која је меродавна за брзину провођења у сумпорној киселини (12), мора на неки начин бити обрнуто пропорционална вискозитету раствора. Ако смо раније, код система

Таблица 4

Индекс преламања система сумпорна киселина - бензофенон

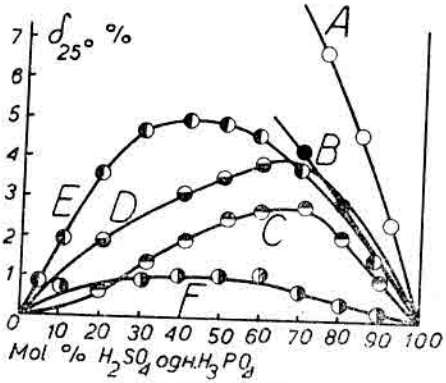
Мол % H_2SO_4	Запр. % H_2SO_4	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D \ 10^5$	$n_D^{40°}$
0	0	1,60534	—	1,59370
29,88	12,18	1,59652	1414	1,58402
31,20	12,87	1,59560	1453	1,58310
40,77	18,31	1,59200	2118	1,58086
45,50	21,37	1,59056	2551	1,57932
51,11	25,40	1,58800	3055	1,57540
54,91	28,40	1,58548	3369	1,57488
59,95	32,78	1,58248	3894	1,57150
70,61	43,90	1,56932	4675	1,56000
80,18	56,85	1,54070	4254	1,53140
86,6	67,79	1,50983	3230	1,50049
90,03	74,62	1,48860	2395	1,48064
90,15	74,88	1,48807	2391	1,48004
92,85	80,87	1,47045	1758	1,46300
92,96	81,13	1,46963	1725	—
95,98	88,60	1,44283	994	1,44203
98,00	94,10	1,43287	495	1,42637
100,00	100,00	1,41680	—	1,41050

који су садржали хомологи низ супстанци (масне киселине (14а)), добијали релативно логичне резултате поредећи међусобно производе $\varkappa \cdot \eta$ за разне системе, види се да се овакви резултати не могу добити када се прелази од алифатичних на ароматична једињења, углавном због великог вискозитета раствора који изазивају компликовани ароматски молекули. Резултати који су добивени говоре да је начин кориговања проводљивости за вискозитет производом $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ исправнији, али питање његове потпуне исправности остаје отворено, док се не да солидна теориска основа оваквом кориговању.

Индекс преламања система сумпорна киселина - бензофенон (табл. 4, сл. 3) показује знатна позитивна отступања од адитивности, ако се претстави у односу на запремински проценат компонената, што значи да настајање једињења у овом систему долази такође до изражаја и на индексу преламања. Отступања индекса преламања од адитивности рачуната су употребом вредности за индекс преламања ($n_D^{25°}$), нађене на основу података *Auwers*-а и *Eisenlohr*-а (19). Из дијаграма се види да ова вредност добро одговара току изотерме индекса преламања.

Густине ових смеша показују позитивна отступања од адитивности, и употребљене су за израчунавање контракција запремине приликом мешања (*сл.* 4). Вредност за густину бензофенона на 25° $d_{4°}^{25°} = 1{,}1054$ нађена екстраполацијом криве

густине до концентрације 100% бензофенона, потпуно се слаже са вредностима из литературе (20). Са сл. 4 се види да контракције запремина у области сумпорне киселине опадају од



Слика 4 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетон
Sulfuric acid — acetone
B. Сумпорна киселина — ацетофенон
Sulfuric acid — acetophenone
C. Сумпорна киселина — бензофенон
Sulfuric acid — benzophenone
D. Сумпорна киселина — бензалдехид
Sulfuric acid — benzaldehyde
E. Фосфорна аселина — ацетон
Phosphoric acid — acetone
F. Фосфорна киселина — бензалдехид
Phosphoric acid — benzaldehyde

раствора ацетона према ацетофенона до бензофенона, што сасвим одговара реду опадања стабилности једињења.

Таблица 5

Вискозитет система сумпорна киселина - бензалдехид

Мол % H_2SO_4	η_{25°	η_{40°	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^\circ}} \cdot 10^2$
0	0,0140	0,0111	1,38
10,04	0,02507	0,01966	1,44
19,93	0,04944	0,03429	2,04
29,99	0,1122	0,06830	2,61
39,76	0,2720	0,1034	3,15
49,85	0,5844	0,2802	3,47
59,60	0,7155	0,3518	3,39
70.27	0,5386	0,3040	2,90
80,19	0,3422	0,2111	2,55
89,28	0,2476	0,1581	2,41

У систему сумпорна киселина - бензалдехид јавља се такође максимални вискозитет (табл. 5, сл. 1) при 59 мол % сумпорне киселине на 25° и 61 мол % на 40°. И једињење

између сумпорне киселине и бензалдехида 1 : 1 је према томе дисоцирано на компоненте. Ово једињење није изоловано у кристалном стању. Електрична проводљивост (табл. 6, сл. 2)

Таблица 6

Електрична проводљивост
система сумпорна киселина-бензалдехид

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$		
10,04	$2{,}169 \cdot 10^{-2}$	$2{,}956 \cdot 10^{-2}$	2,42
19,93	$5{,}638 \cdot 10^{-2}$	$7{,}992 \cdot 10^{-2}$	2,78
29,99	0,1147	0,1773	3,64
39,76	0,2325	0,3837	4,33
49,85	0,5111	0,8537	4,48
59,60	0,9729	1,594	4,25
70,27	2,865	4,255	3,24
80,19	5,286	7,408	2,68
83,91	6,323	8,779	2,59
89,28	7,035	9,701	2,53
89,66	7,051	9,761	2,56
93,01	6,683	9,261	2,57
96,78	4,772	6,656	2,63
100,00	1,04	1,71	4,29

у области сумпорне киселине је нешто већа од вредности електричне проводљивости ацетофенона. Производ $\varkappa \cdot \eta$ за ове растворе готово је једнак истом производу за растворе ацетона у сумпорној киселини, а производ $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ је напротив скоро једнак истом производу за растворе ацетофенона. Овај други резултат опет изгледа логичнији с обзиром на сличност у структури ова два једињења. Водоник везан за карбонилну групу у бензалдехиду додуше изазива теоријски веће смањење електронске густине на карбонилном кисеонику, него метил група у ацетофенону, те би базне особине овог другог требало да буду јаче. Али с друге стране стерička сметња метил групе је већа него водоника, те је стога вероватно да би ова два једињења требало да показују готово једнаку базност у сумпорној киселини. Густине ових система показују такође позитивна отступања од адитивности. На основу њих израчунате контракције запремине (сл. 4) знатно су веће од контракција за систем са бензофеноном, а блиске су контракцијама смеша са ацетофеноном.

Поставља се питање да ли у овим течним смешама поред равнотеже 1 : 1:

$$H_2SO_4 + RR'CO \rightleftarrows HSO_4^- + RR'COH^+$$

извесну улогу игра и равнотежа 1 : 2:

$$H_2SO_4 + 2\,RR'CO \rightleftarrows SO_4^{--} + 2\,RR'COH^+$$

која одговара једињењу, које су *Kendall* и *Carpenter* изоловали са ацетофеноном (8). На основу овог њиховог резултата произлази да је ова равнотежа знатно померена на страну једињења у систему са ацетофеноном при саставу 1:2, с обзиром да кристалише овакво једињење (максимум вискозитета такође одговара приближно 45 мол % H_2SO_4, што се може тумачити суперпозицијом равнотежа 1:1 и 1:2). У систему са бензофеноном, због његовог мање базног карактера, као и у растворима у сумпорној киселини због великог вишка сумпорне киселине, ова равнотежа свакако игра далеко мању улогу од равнотеже 1:1. Исти је случај и у систему са бензалдехидом, судећи по великом померању максимума вискозитета на страну сумпорне киселине. Максималне контракције у системима са бензалдехидом и бензофеноном, као и максимално отступање индекса преламања од адитивности у систему са бензофеноном, померени су на око 70 мол % сумпорне киселине, те такође не указују на учешће равнотеже 1:2.

За системе са фосфорном киселином досада је увек била карактеристична мања стабилност једињења него у одговарајућим системима са сумпорном киселином (14, 15). Код ових система са алдехидима и кетонима могућно је у том погледу упоредити једино системе са бензалдехидом.

Таблица 7

Вискозитет система фосфорна киселина - ацетон

Мол % H_3PO_4	$\varkappa_{25^0}$	$\varkappa_{40^0}$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,00307	0,00271	0,78
10,01	0,006782	0,005762	1,00
19,66	0,02289	0,01686	1,75
29,69	0,09125	0,06364	2,02
40,91	0,4113	0,2431	2,73
50,05	1,219	0,6009	3,38
58,76	2,062	0,9400	3,63
69,24	2,623	1,175	3,68
81,22	2,581	1,184	3,61
89,18	2,189	1,049	3,47
100	1,732	0,8834	3,27

У систему фосфорна киселина - ацетон јавља се максимум вискозитета (табл. 7, сл. 1) на 75 мол % фосфорне киселине, указујући на знатну дисоцијацију једињења 1:1 на компоненте. Ово једињење није изоловано у кристалној фази. Крива електричне проводљивости (табл. 8, сл. 2) показује већ познати ток опадања од велике вредности проводљивости фосфорне киселине до мале вредности за ацетон. Ток кривих $\varkappa \cdot \eta$ и $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ је такође сличан. Индекс преламања овога система (табл. 9, сл. 3) показује позитивна отступања од адитивности као последицу настајања једињења. Максимум

се налази близу 40 запр. % фосфорне киселине, што приближно одговара 50 мол %. Густине такође показују позитивна отступања од адитивности и на основу њих израчунате контракције запремина претстављене су на слици 4.

Таблица 8

Електрична проводљивост
система фосфорна киселина - ацетон

Мол % H_3PO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$< 1 \cdot 10^{-5}$		
10,01	0,01913	0,02367	1,37
19,66	0,03293	0,04406	2,25
29,69	0,05727	0,08668	3,42
40,91	0,1061	0,1781	4,52
50,05	0,1585	0,2915	5,59
58,76	0,2385	0,1666	6,38
69,24	0,4815	0,9440	6,41
81,22	1,166	2,186	5,83
89,18	2,182	3,879	5,18
100	4,662	7,845	4,56

У систему фосфорна киселина - бензалдехид јавља се релативно висок максимум вискозитета (таблица 10, сл. 1) на 64 мол % фосфорне киселине. Према положају максимума, који је мање померен на страну фосфорне киселине него у

Таблица 9

Индекс преламања система фосфорна киселина - ацетон

Мол % H_3PO_4	Запр. % H_3PO_4	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D \cdot 10^5$ (запр. %)	$n_D^{40^0}$
0	0	1,35545	0	1,34825
10,01	7,33	1,37145	905	1,36481
19,66	14,82	1,38560	1610	1,37920
29,69	23,10	1,39875	2140	1,39385
40,91	33,00	1,41071	2398	1,40611
50,05	41,62	1,41886	2396	1,41441
58,76	50,34	1,42497	2180	1,42147
69,24	61,56	1,43157	1777	1,42857
81,22	75,47	1,4385	1169	1,43562
89,18	85,43	1,44330	687	1,44060
100,00	100,00	1,45024	0	1,44765

систему са ацетоном, рекло би се да је једињење фосфорне киселине са бензалдехидом стабилније од једињења са ацетоном. Ово је међутим мало вероватно с обзиром да је ацетон према структури свога молекула јачи донор електрона од бензалдехида. Чињеницу да је максимум вискозитета у

систему са бензалдехидом мање померен на страну фосфорне киселине треба приписати великом вискозитету самог једињења, услед чега се померање на страну вискознije компоненте врши у мањој мери. Електрична проводљивост овога си-

Таблица 10

Вискозитет система фосфорна киселина - бензалдехид

Мол % H_3PO_4	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\varkappa_{25^0}}\cdot 10^2$
0	0,0140	0,0111	1,35
9,46	0,02733	0,02064	1,63
19,97	0,06690	0,04628	2,05
30,62	0,2339	0,1307	2,94
39,32	0,7254	0,3427	3,52
49,94	2,515	0,9697	4,09
60,10	4,313	1,600	4,20
69,51	4,250	1,712	3,98
79,82	3,374	1,493	3,72
89,95	2,417	1,170	3,45
100	1,733	0,8895	3,25

стема (табл. 11) показује познати ток. Вредности су за овај систем мање од вредности за систем са ацетоном услед већег вискозитета. Производ $\varkappa\cdot\eta$ напротив је већи за систем са бензалдехидом, но вредности производа $\varkappa\cdot\eta^{1/2}$ за оба система го-

Таблица 11

Електрична проводљивост
система фосфорна киселина - бензалдехид

Мол % H_3PO_4	$\varkappa_{25^0}\cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0}\cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}\cdot\frac{1}{\varkappa_{25^0}}\cdot 10^2$
0	$1{,}86\cdot 10^{-5}$		
9,46	$4{,}173\cdot 10^{-3}$	$5{,}608\cdot 10^{-3}$	2,29
19,97	$1{,}027\cdot 10^{-2}$	$1{,}553\cdot 10^{-2}$	3,41
30,62	$2{,}322\cdot 10^{-2}$	$3{,}958\cdot 10^{-2}$	4,69
39,32	$4{,}029\cdot 10^{-2}$	$7{,}511\cdot 10^{-2}$	5,76
49,94	$7{,}009\cdot 10^{-2}$	0,1503	7,53
60,10	0,1577	0,3388	7,66
69,51	0,3838	0,7621	6,57
79,82	0,9891	1,800	5,46
89,95	2,247	3,929	4,99
100	4,894	8,176	4,47

тово се подударају. Индекс преламања овога система (табл. 12, сл. 3) показује мањим позитивним отступањима од адитивности да је једињење између фосфорне киселине и бензалдехида мање стабилно од једињења између фосфорне киселине и ацетона. Исти овакав закључак произилази из отступања густина од адитивности, односно из контракција (сл. 4).

Ако би се желело да се упореди стабилност једињења фосфорна киселина - бензалдехид са стабилношћу једињења сумпорна киселина - бензалдехид, онда поред нешто већег померања максимума вискозитета на страну вискозније компоненте у систему са фосфорном киселином, на мању стабилност једињења са фосфорном киселином указују једино

Таблица 12

Индекс преламања система фосфорна киселина - бензалдехид

Мол % H_3PO_4	Запр. % H_3PO_4	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D \cdot 10^5$ (запр. %	$n_D^{40^0}$
0	0	1,54393	0	1,53710
9,46	5,12	1,54040	127	1,53456
19,97	11,40	1,53675	350	1,53156
30,62	18,54	1,53171	515	1,52665
39,32	25,05	1,52676	630	1,52194
49,94	33,98	1,51804	595	1,51421
60,10	43,78	1,50840	544	1,50470
69,51	54,05	1,49804	475	1,49494
79,82	67,11	1,48443	338	1,48139
89,95	82,20	1,46937	245	1,46667
100	100	1,45026	0	1,44765

контракције, које су за овај систем знатно мање него за систем са сумпорном киселином, јер података за индекс преламања за систем са сумпорном киселином немамо.

У системима са фосфорном киселином равнотежа 1:2:

$$H_3PO_4 + 2\,RR'CO \rightleftarrows HPO_4^{--} + 2\,RR'COH^+$$

може играти само још далеко мању улогу него у системима са сумпорном киселином, због слабије киселог карактера другог ступња јонизације фосфорне киселине. На овде испитаним особинама течне фазе она се никако не манифестује, те је у овим системима са фосфорном киселином свакако основна равнотежа 1:1.

Извод

Испитани су вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне киселине са бензалдехидом (изузев индекса преламања) и бензофеноном и фосфорне киселине са бензалдехидом и ацетоном, као и вискозитет, електрична проводљивост и густина раствора ацетона и ацетофенона у сумпорној киселини, већином на две температуре. Констатовано је да у свим овим системима долази до стварања делимично дисоцираних адиционих једињења 1:1, што се манифестује у појави максималних вискозитета, позитивних отступања индекса преламања од

адитивности и контракцији запремина. Криве електричне проводљивости система са сумпорном киселином показују максимуме у области сумпорне киселине. При кориговању вредности електричне проводљивости ових система за промене вискозитета закључено је да производ $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$, који предлажу *Gillespie* и *Wasif* (12), доводи до логичнијих резултата од производа $\varkappa \cdot \eta$. Криве електричне проводљивости система са фосфорном киселином показују стално опадање проводљивости од фосфорне киселине до друге компоненте. На основу свих испитаних особина течне фазе дискутовани су односи стабилности адиционих једињења у овим системима и констатовано је да базност кетона опада у реду ацетон, ацетофенон, бензофенон, а тако исто да је бензалдехид слабија база од ацетона, што је схватљиво са гледишта индуктивних утицаја на базност.

Хемиски институт
Београд
Технолошки факултет
Завод за физичку
хемију и електрохемију
Београд

Примљено 17 јануара 1955

SUMMARY

Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Aldehydes and Ketones

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Djura Kosanović

Viscosity, electric conductivity, refractive index and density of binary liquid systems of sulfuric acid with benzaldehyde (except the refractive index) and with benzophenone and of phosphoric acid with benzaldehyde and with acetone respectively, as well as viscosity, electric conductivity and density of the solutions of acetone and acetophenone in sulphuric acid have been investigated, mostly at two temperatures. On the basis of maximum viscosities, positive deviations of refractive indexes from additivity and volume contractions it has been stated that partly dissociated addition compounds 1:1 were formed in all these systems. The electric conductivity curves of the systems with sulfuric acid show maximums at high sulfuric acid concentrations. The electric conductivities of these systems have been corrected for viscosity changes by the products $\varkappa \cdot \eta$ and $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$, and it has been concluded that the latter, suggested by Gillespie and Wasif (12), leads to more logical results. The electric conductivity curves of the systems with phosphoric acid show a steady decreasing from phosphoric acid to the

other component. On the basis of all the investigated properties of the liquid phase the stability relations of the addition compounds in these mixtures have been discussed and it has been concluded that the basicities of the ketones fall in the order acetone, acetophenone, benzophenone, and that acetone is more basic than benzaldehyde, which is all explainable by inductive influences.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received January 17, 1955

Литература

1) *Hoogewerff, S. van Dorp, W. A.*, Rec. trav. chim., **21**, 349 (1902)
2) *Hoogewerff, S., van Dorp, W. A.*, Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterda n, **1903**, 13—17; Z. 1903. II. 284
3) *Klages, A., Allendorff, P.*, Ber., **31**, 1298 (1898)
4) *Klages, A.*, Ber., **35**, 2313 (1902)
5) *Raikow, P. N.*, Chem. Ztg., **24**, 367 (1900)
6) *Raikow, P. N., Schtarbanow, P.*, Chem. Ztg., **25**, 1134 (1901)
7) *Brooks King, G., Walton, J. H.*, J. Phys. Chem., **35**, 1745 (1931)
8) *Kendall, J., Carpenter, C. D.*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 2498 (1914)
9) *Hantzsch, A.*, Z. physik. Chem., **61**, 257 (1908)
10) *Oddo, G., Casalino, A.*, Gazz. chim. ital, **47**, II, 232 (1917)
11) *Gillespie, R. J., Hughes, E. D., Ingold, C. K.*, J. Chem. Soc. **1950**, 2473
12) *Gillespie, R. J., Wasif, S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 215, 221
13) *Gillespie, R. J., Leisten, J. A.*, J. Chem. Soc., **1954**, 1
14) а) *Туйунцић, П. С., Лилер, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 521 (1953)
б) *Туйунцић, П. С., Косановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 541 (1953)
15) *Туйунцић, П. С., Лилер, М., Косановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 1 (1955)
16) *Dunstan, A. E., Hilditch, T. P.*, Z. Electrochem., **18**, 185 (1912)
17) *Kendall, J., Brakeley, E.*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1826 (1921)
18) *Landolt—Börnstein*, „Physikalisch-chemische Tabellen", Berlin, 1923, S. 970
19) *Auwers, K., Eisenlohr, F.*, J. prakt. Chem., **84**, 69 (1910)
20) International Critical Tables

Добијање шећера из дрвета по поступку Rheinau*)

од

Ерика Хеглунда

Добијање шећера из дрвета је од пре више од сто година у више наврата постајало актуелно. На почетку је првенствено био циљ да се добије шећер за човекову исхрану, док се доцније више мислило на добијање раствора шећера за алкохолно врење. Најједноставнији начин да се овај други циљ постигне био је претварање дрвета у шећер разблаженим минералним киселинама на врло високој температури. По овом поступку подигнута су различита постројења. Међутим, она се морају сматрати неекономичним под нормалним условима. Ако се жели економски успех, то се мора шећер израђивати у што је могућно већем приносу и највећег степена чистоће. Пошто је предавач почео да се бави овим проблемом отприлике пре четрдесет година, то је сматрао јединим могућним путем да постигне циљ, да студира претварање дрвета у шећер дејством соне киселине велике концентрације, у наслону на раније радове *Béchamp*-а и *Willstätter*-а.

Скоро сви хемичари који су у то доба били упитани за савет сматрали су неизводљивим рад са соном киселином у техничким размерама. И заиста, први огледи у лабораторији нису били ни мало охрабрујући, јер је за потпуно превођење дрвета у шећер трошено и сувише много соне киселине. Међутим, показало се да се помоћу поступка супротног тока могу добити раствори шећера велике концентрације са релативно мало соне киселине. Тиме је била пружена могућност да се сона киселина добије натраг дестилацијом у вакуму на ниској температури. Иако је на овај начин било могућно постићи скоро потпуно претварање дрвета у шећер, могао је он да се употреби само за исхрану стоке или као супстрат за врење. Додуше ово је више година рађено, али је било изводљиво само у ратним приликама. Да би се створила индустрија шећера из дрвета за нормалне услове, било је неопходно потребно производити чист грожђани шећер са великим приносом. Пошто сирови шећер нема тежњу да кристалише, морало је да буде испитано како се то може објаснити. Показало се да су врсте шећера које настају при

*) Извод предавања одржаног у Српском хемиском друштву, 6 маја 1955.

Digitized by Google

претварању хемицелулозе дрвета у шећер, тј. код дрвета четинара, пре свега маноза, ксилоза и арабиноза, типични тзв. састојци меласе. Пре стварног претварања целулозе у шећер треба их што је могућно потпуније уклонити. То се постиже претходном хидролизом разблаженом киселином. После тога следује стварно претварање у шећер помоћу јако концентроване соне киселине. Најзад, мора да се уклони сва сона киселина која остане у шећерном сирупу. То се постиже помоћу мењача анјона. После пречишћавања кристалише шећер врло брзо и већ при првој кристализацији има највиши степен чистоће. Из 100 кг сувог дрвета четинара, добијају се на овај начин следећи приноси: 31 кг кристалисаног грожђаног шећера, 30 кг шећера у матичном лугу и у претходном шећеру (чист сируп боје меда), 30 кг лигнина.

Техничко извођење било је изванредно отежано апаративним тешкоћама. Нарочито је регенерација соне киселине дестилацијом причињавала тешкоће. Данас је за то нађено сјајно решење у свима појединостима, чиме су губитци соне киселине и утрошак паре сведени на минимум. И за лигнин је нађена прођа, наиме као новолак смола, у индустрији гуме, у индустрији акумулатора итд У довољно великим постројењима су трошкови производње грожђаног шећера из отпадака дрвета нижи, него при производњи из кукуруза или при добијању шећера из шећерне репе.

Шведска лабораторија за истраживање дрвета
Штокхолм

(Превео П. С. Т.)

Примљено 6 маја 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Die Holzverzuckerung nach dem Rheinauverfahren*)

von

Erik Hägglund

Die Holzverzuckerung ist seit mehr als hundert Jahren immer wieder aktuell geworden. Am Anfang hatte man in erster Linie ins Auge gefasst Zucker zur menschlichen Ernährung herzustellen, später dachte man mehr daran Zuckerlösungen für die alkoholische Gärung zu bekommen. Der einfachste Weg das Letztere zu erzielen war die Verzuckerung mit verdünnten Mineralsäuren bei sehr hoher Temperatur. Nach diesem Verfahren sind verschiedene Anlagen errichtet worden. Sie sind aber für normale Verhältnisse als unwirtschaftlich zu betrachten. Soll man einen ökonomischen Erfolg haben, so muss man Zucker in möglichst hoher Ausbeute und von höchster Reinheit herstellen. Da der Vortragende vor etwa vierzig Jahren sich mit diesem

*) Zusammenfasung eines Vortrags, gehalten in der Serbischen chemischen Gesellschaft am 6. Mai 1955

Digitized by Google

Problem zu beschäftigen anfing, hat er als einzig möglichen Weg das Ziel zu erreichen, angesehen, dass die Verzuckerung mit Salzsäure von hoher Konzentration in Anlehung an frühere Arbeiten von *Béchamp* und *Willstätter* studiert werden sollte.

Die meisten Chemiker, die zu dieser Zeit um Rat gefragt wurden, betrachteten das Arbeiten mit Salzsäure in grosstechnischem Masstab als undurchführbar. In der Tat waren die ersten Versuche im Laboratorium alles andere als ermutigend, da zur vollständigen Verzuckerung von Holz viel zu viel Salzsäure verbraucht wurde. Es zeigte sich aber, dass man durch ein Gegenstromverfahren Zuckerlösungen von hoher Konzentration mit verhältnissmässig wenig Salzsäure herstellen konnte. Dadurch war die Möglichkeit gegeben die Salzsäure durch Vacuumdestillation bei niedriger Temperatur zurückzugewinnen. Wenn auch dabei eine fast vollständige Verzuckerung erreicht werden konnte, war dieser Zucker nur als Futterzucker oder als Gärungssubstrat zu verwerten. Zwar wurde dies grosstechnisch viele Jahre gemacht, aber nur unter Kriegsverhältnissen denkbar. Um eine für normale Zeiten lebensfähige Holzzuckerindustrie zu schaffen, war es dringend notwendig reinen Traubenzucker in Substanz und in hoher Ausbeute herzustellen. Da der Rohzucker nicht zu Kristallisation neigt, musste untersucht werden wie dies zu erklären war. Es zeigte sich, dass die Zuckerarten, welche bei der Verzuckerung der Hemicellulose des Holzes entstehen, d. h. bei Nadelholz vorallem Mannose, Xylose und Arabinose, typische sogenannte Mellassebildner sind. Vor der eigentlichen Celluloseverzuckerung sollen sie möglichst weitgehend entfernt werden. Dies geschieht durch eine Vorhydrolyse mit verdünnter Säure. Darauf folgt anschliessend die eigentliche Verzuckerung mit hochkonzentrierter Salzsäure. Schliesslich, muss alle Salzsäure, die im Zuckersirup bleibt, herausgeschafft werden. Dies geschieht mittels Anionenaustauscher. Nach erfolgter Reinigung kristallisiert der Zucker sehr schnell und schon bei der ersten Kristallisation in höchster Reinheit. Aus 100 kg trockenem Nadelholz bekommt man auf diese Weise folgende Ausbeuten: kristallisierter Traubenzucker 31 kg, Zucker in der Mutterlauge und in dem Vorzucker 30 kg (honiggelber reiner Sirup), Lignin 30 kg.

Die technische Durchführung war mit apparativen Schwierigkeiten allerschwerster Art verbunden. Ganz besonders hat die Rückgewinnung der Salzsäure durch Destillation Schwierigkeiten verursacht. Heute ist dafür eine, in allen Einzelheiten glänzende Lösung gefunden worden, wodurch die Salzsäureverluste und Dampfverbrauch auf ein Minimum gebracht worden sind. Auch für das Lignin ist Absatz gefunden worden, nähmlich als Novolakharz, in der Gummiindustrie, Akkumulatorenindustrie usw. In hinreichend grossen Anlagen sind die Herstellungskosten von Traubenzucker aus Holzabfällen niedriger als aus Mais oder Zucker aus Zuckerrüben.

Swedish Forest Products
Research Laboratory
Stockholm

Eingegangen den 6 Mai 1955

Digitized by Google

Digitized by Google

Алкално лужење концентрата цинка из Межица с обзиром на могућност издвајања германијума

од

Ћирила Јелачића

Цинков концентрат из Межица претставља сфалерит с извесном мањом количином галенита и пирита, и примесама сулфида других метала (*Cd, As, Sb, Cu, Ge* итд.) који минералошки нису идентификовани, а уз то садржи и нешто минерала из јаловине, доломита и силиката. Приближан просечан хемиски састав овог материјала је:

Zn 52%, *Pb* 3,5%, *S* 30%, *Fe* 2%, *Cd* 0,25%, *As* 0,03% SiO_2 0,2%, *Cu* 0,04%, *Ge* 0,007%, *MgO* 2,1%, *CaO* 3,6%.

Межички концентрат се прерађује, а и даље ће се прерађивати пирометалуршки и његова хидрометалуршка прерада не долази у скорој будућности у обзир. Међутим, било је интересантно извршити огледе лужења алкалним растворима и то како сировог тако и прженог концентрата, јер при таквој преради главна рудна маса остаје неизмењена те би се могла нормално, након лужења, пирометалуршки прерађивати на цинк, док би у раствор требало да прећу само сулфосоли арсена и антимона и евентуално германијум, уколико се ови метали налазе у руди у облику простих сулфида. Основна замисао је била да се германијум издвоји

Таблица 1 Tableau

Лужење межичког сировог концентрата

Раствор Solution	Вода H_2O	10% Na_2CO_3	10% NaOH	10% Na_2S	15% NH_3
t° 20°	нема rien	0,001%	0,0015	0,0015	траг - trace
t° 100°		траг - trace	0,001	0,0015	
t° 250°		траг - trace	траг - trace	0,001	

Дате вредности за германијум прерачунате су на тежину концентрата у коме има око 0,07% *Ge*. Нађене вредности од 0,001% су на граници осетљивости (*Ge* је одређиван хематоксилином), па се морају сматрати као максимално могуће.

Digitized by Google

пре него што би се концентрат дао на пирометалуршку прераду.

Из таблице 1 види се да су резултати лужења различитим растворима и на различитим температурама доста слични и углавном негативни. Германијум прелази у раствор у незнатним количинама и његова рекуперација на овакав начин не може доћи у обзир. Мада је материјал више часова претходно млевен заједно са одговарајућим раствором, тако да је величина честица знатно испод 60 микрона, а затим куван 3—5 часова било са повратним хладњаком за лужење на температури од 100°, било 3—4 часа у аутоклаву на преко 200°, то ипак није повећало растворљивост германијума. Овако мала растворљивост германијума у овом случају долази по нашем мишљењу отуда што се он и не налази ту као посебан минерал германијумсулфид, већ највероватније у облику неког комплексног сулфогерманата заједно са бакром, арсеном и сребром.

Пошто су огледи лужења сировог концентрата дали негативан резултат, извршен је покушај третирања прженог концентрата на исти начин, у очекивању да се решетка комплексних минерала разори и да се у прженом материјалу појави слободан германијумдиоксид. Уколико би то био случај могло би се очекивати да се он раствори и то не само у алкалном раствору већ и у води, пошто се он јавља и у модификацијама које су прилично растворне у води (1).

Из тих разлога вршено је лужење материјала претходно прженог око 700 – 800°, при чему свакако комплексни минерали бивају разорени и оксидовани, а поред тога изводили смо и лужење материјала прженог на температурама изнад 1116° и нагло хлађеног. Резултати ових испитивања приказани су у таблици 2.

Таблица 2 Tableau

Лужење межичког прженог концентрата

Вредности за германијум као у таблици 1

t° пржења Grillage	t° лужења Extraction	Вода H_2O	10% NaOH	10% Na_2CO_3	5% NaOH+ 5% Na_2S	10% Na_2S
950°	240°	траг-trace				
950°	100°	0,0015				
1150°	220°	траг-trace				
1150°	100°	0,001	0,001	0,0014		0,0015
1200°	250°	0,0015	0,0015			
1200°	100°	0,002		0,002	траг-trace	
1250°	220°	0,001				
1800°	100°	0,002				
погонски	235	траг-trace	0,001			0,0015
агломерат	100	траг-trace	0,001			0,0015

Ови резултати показују да се растворљивост није битно изменила претварањем сулфидних минерала у њихове оксиде.

Digitized by Google

Растворљивост германијума није повећана ни пржењем на вишој температури, и нема индикација да се пржењем изнад 1116° наградила лако растворна аморфна модификација германијумоксида. Интересантно је било расветлити питање дали се приликом пржења створио неки нерастворан германат и стога смо у томе циљу извршили огледе лужења полетине добивене оксидационо-редукционим пржењем рајмовке (2). Рајмовка која претставља врло комплексан материјал помешана је са око 50% угља и пржена на решетки. При томе се цинк редукује до метала, испарава и сагорева у струји гасова, тако да се ствара полетина која претставља претежно оксид цинка. Паралелно са цинком испарава и германијум, вероватно као моноксид или моносулфид, да би се и он сталожио у полетини заједно са цинкоксидом. С обзиром на постанак полетине сматрали смо да се при овом процесу не ствара комплексан германат већ да се у тој полетини германијум налази највероватније као прост оксид, што смо желели да проверимо лужењем. Како полетина садржи у себи доста катрана (из угља додатог рајмовки), то смо извесне узорке полетине претходно оксидовали на температури око 600—700°, али је вршено лужење и са неоксидованом полетином да би се уочила евентуална разлика.

Резултати лужења те полетине, која је иначе знатно богатија германијумом, дати су у таблици 3.

Таблица 3 Tableau

Лужење полетине која садржи 0,022% Ge

t° пржења Grillage	t° лужења Extraction	Вода H_2O	10% NaOH	10% Na_2CO_3	10% Na_2S
600°	20°	0,003			
600°	100°	0,004	0,005		0,008
1260°	20°	траг - trace			
1260°	100°	0,002			
1260°	180°	траг - trace			
1260°	250°	траг - trace	0.001		0,002

Сем у једном случају лужења са Na_2S, и овде је излуживање незнатно. Претходно пржење до више температуре као да смањује растворљивост.

Види се да у овим случајевима максимална количина излуженог германијума претставља само једну трећину присутног, и да је најефикасније средство за лужење натријумсулфид. Слични резултати добијени су лужењем старе рајмовке, коју смо исто тако лужили поређења ради (таблица 4). И у овом случају је најефикасније средство концентрисан раствор натријумсулфида, док температура лужења не игра битну улогу.

Digitized by Google

Таблица 4 Tableau

Лужење старе рајмовке која садржи 0,011-0,15% Ge

t° лужења Extraction	Вода H_2O	5%NaOH+ 5%Na_2S	6% K_2S	13% K_2S	10% Na_2S	25% Na_2S
20°	нема-rien	траг-trace	траг-trace	0,001	0,0025	0,003
240—250°						0,0035

И овде као и у полетини највише је излужено раствором натријумсулфида и то око 30% од присутног германијума. Температура лужења игра споредну улогу.

Извод

У циљу да се рекуперише германијум који се налази у концентрату Межица покушали смо екстракцију овог материјала алкалним растворима (раствор хидроксида и нарочито натријумсулфида), да бисмо германијум превели у раствор и тако га издвојили из остале масе, нерастворне под овим условима. Како ова испитивања нису дала задовољавајуће резултате, третиран је на исти начин пржени концентрат (рајмовка), добивен после дестилације цинка, као и полетина добивена оксидационо-редукционим пржењем ових последњих. Већина ових испитивања показала је јасно негативне резултате. Иако смо у знатном броју случајева повећавали температуру екстракције до 250°, радећи у аутоклаву, германијум је прелазио у раствор само у траговима. Чак и екстракција концентрованим раствором натријумсулфида, при чему је скоро једна трећина германијума прешла у раствор, не може се сматрати задовољавајућом. Према томе не може се рачунати с тим да ће ова метода имати практичну примену за рекуперацију германијума.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 15 јануара 1955

Digitized by Google

RÉSUMÉ

Extraction du concentré de zinc de Mežice par les solutions alcalines en vue de la récuperation du germanium

par

Ćirilo Jelačić

Dans le but de récupérer le germanium contenu dans le concentré de Mežice, nous avons essayé l extraction de ce materiel avec des liquides alcalins (solution d'hydroxyde et de sulfide de soude notamment) afin de faire passer le germanium en solution et de le séparer ainsi de la masse entière insoluble dans ces conditions.

Ces éxpériences n'ayant pas données de résultats satisfaisants, nous avons traité de même le concentré grillé, ainsi que' les cendres obtenues après la distillation du zinc, et enfin les poussières produites par grillage oxy-réducteur de ces dernières. La plupart de ces essais a donné des résultats nettement négatifs. Quoique dans un bon nombre de cas nous ayons porté la température de l'extraction jusqu'à 250°, le germanium n'a passé en solution qu'à l'état de traces. Même l'extraction par une solution concentrée de sulfide de soude, où prés d'un tiers du germanium passe en solution, ne peut être regardé comme satisfaisante. Ainsi, nous ne pouvons considérer cette méthode comme applicable à la recuperation pratique du germanium.

Faculté de Technologie
Institut de chimie organique
Beograd

Reçu le 15 janvier 1955

Digitized by Google

Digitized by Google

Огледи пржења рајмовке на агломерационој решетки у циљу концентрисања германијума у добивеном цинкоксиду

од

Ћирила Јелачића

Огледи су вршени у циљу издвајања и рекуперације германијума који се налази у рајмовки — остатку од дестилације цинка, која при нормалној преради концентрата цинка садржи сав германијум (1). Опити концентровања германијума у полетини од агломерације (2) и (3) нису дали позитиван резултат, и ни додатак угља ни хлорида није омогућио испаравање германијума из агломерата и његово концентрисање у полетини. Ни покушаји издвајања германијума из цинковог концентрата алкалним лужењем (4) нису дали задовољавајући резултат, тако да је германијум у свим случајевима доспевао на крају у рајмовку, чиме се и поставио проблем његовог издвајања. Пошто рајмовка увек садржи известан проценат цинка, то се она обично прерађује на цинк. Најчешће се цинк издваја из рајмовке тзв. велц-*(Weltz)* процесом, који се састоји у томе, што се рајмовка подвргне редукционо-оксидационом жарењу у ротационој пећи, при чему се добија цинк као нечист оксид, који се у виду фине полетине хвата у филтровима на излазу из пећи. Овим се поступком добија око 200.000 тона цинка годишње у свету (5).

Већ је 1916 године примећено да цинкоксид који се при таквом процесу добија садржи до 0,25% германијума (6), а 1932 год. извршени су и лабораториски огледи за његово добијање из тог материјала (7) растварањем у соној киселини и дестилацијом германијумхлорида.

Цинкарна у Цељу производи преко 15 000 тона рајмовке годишње, а на халдама има преко 150.000 тона старе рајмовке, нарочито богате германијумом, тако да постављени проблем добијања германијума има за нас посебни интерес.

Пошто за сада Цинкарна не поседује Велц-пећ, то смо се за вршење огледа послужили малом агломерационом решетком на којој смо вршили огледе пржења рајмовке уз додатак угља, створивши услове сличне онима који владају

Digitized by Google

у велц-пећи. Наиме редукционо-оксидационо пржење је раније извођено на *Veteril*-овој решетки, на којој су се одигравали исти процеси као и у велц-пећи, само што је уређај био мањи. Наша је решетка функционисала на исти начин и једина је разлика била у томе што је на *Veteril*-овој решетки струјање гасова одоздо навише, док је на нашем агломерационом строју био обрнут случај, што је утицало само на принос, који је био знатно мањи, али не и на квалитет добијене полетине. Како на *Veteril*-овој решетки и у велц-пећи, тако је и при нашим огледима хемизам процеса био исти и састојао се у редукцији цинкових једињења до метала, његовог испаравања, сагоревања у струји гасова, и најзад хватања добијене полетине цинкоксида у филтровима по изласку из пећи. Овај процес који у обртној пећи иде кроз целу масу захваљујући сталном мешању, омогућујући тиме и високи проценат рекуперације, одигравао се у нашем случају само местимично, јер се материјал у току сагоревања убрзо слеже и постајао је мање пропустљив за гасове. Стварале су се само местимичне пукотине које су играле улогу канала кроз које је струјао ваздух, омогућавајући брзо сагоревање и за редукцију потребну температуру само на тим местима, док је у осталим деловима сагоревање текло много лагање, те није ни била достигнута потребна температура да би цинк испарио. То значи да су само на оним местима где је цинк испаравао услови били слични онима у велц-пећи, због чега је и искоришћење цинка било незнатно, до 10%, док је у велц-пећи преко 85%. Разлика између та два процеса била би према томе само у квантитету добијене полетине, али не и у њеном квалитету, што се најбоље види упоређивањем састава полетине која је добијена при нашим огледима, када је шаржа релативно добро горела, са нормалним саставом полетине добијене при велц-процесу.

Из досадашњег излагања се види да смо овим огледима хтели одговорити на питања:

1) хоће ли при преради рајмовке у велц-пећи германијум да прелази у полетину или ће остајати у клинкеру,

2) у којој ће се концентрацији јављати германијум у добијеном цинкосиду,

3) на који се проценат искоришћења може рачунати.

Резултати овог испитивања изнети су у таблици 1 и они дају недвосмислен одговор на сва ова постављена питања.

Као што је наглашено, створена полетина настала је услед редукције цинкових једињења и њихове оксидације. Кадгод је шаржа горела интензивно, могли смо запазити испод решетке пламенове зеленог пламена, карактеристичног за цинк који сагорева. Из анализе полетине се види да је у свим случајевима концентрација германијума у полетини већа него у полазном материјалу, што значи да германијум, бар делимично, прелази заједно са цинком у полетину.

Digitized by Google

Таблица 1 Tableau

Преглед резултата пржења рајмовке

Оглед састав шарже Composition de la charge		Нов Р.+20% угља Nouvelles c. d.+20% de charbon	Нова Р 20% угља Nouvelles c. d.+20% de charbon	Стара Р+ +50% угља Vieilles c. d. +50%	Стара Р+ +50% угља Vieilles c. d. +50%	Старе 40 Нове 60 Угља 25 Vieilles c.d.40 Nouvelles 60 Charbon 25	Старе 40 Нове 60 Угља 33 Vieilles c.d.40 Nouvelles 60 Charbon 20	Старе 40 Нове 60 Угља 40 Vieilles c.d.40 Nouvelles 60 Charbon 20	Старе 40 Нове 60 Угља 50 Vieilles c.d.40 Nouvelles 60 Charbon 20	Старе 40 Нове 60 Угља 25 NaCl 10
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Клинкер Agglomeré	Ge	0,003	0,003	0,007	0,008	0,005	0,005	0,005	0,005	0,018
	Zn	8,0	9,4	9,5	9,8	17,0	10,2	15,0	11,5	11,0
	S	2,05			1,75	1,9	1,65	1,26	1,80	1,40
Тежина пол. у % тежине шарже. Poids des escarbilles en % du poids de la charge		1,0%	1.0%	0,5%	0,4%	0,9%	1,2%	1,2%	1,8%	0,80
Полетина-Escarbilles	Ge	0,014	0,0 5	0,040	0,040	0,035	0,022	0,020	0,040	0,035
	Обогаћење Enrichissement en Ge	4	4	6	6	8	4	4	8	5
	Zn	57,6	63,6	28,5	32,6	52,8	65,8	51,0	49,0	49,0
	Обогаћење Zn Enrichissement en Zn	7,2	6,8	3,2	3,1	3	6,5	3,4	4,3	4,3
	Обогаћење у Ge*) Enrichissement en Zn*)	0,55	0,6	1,9	1,9	2,6	6,6	1,2	1,8	1,2
	Pb	3,6	2,6	5,8	5,9	9,1	2,6	4,3	4,1	7,9
	S (сулфидни) S (sulf dique)	1,25		1,75	1,0	0,87	1,0	1,12	0,87	2,50
Примедбе: Remarques:		Горело интензивно Brûle intensivement		Гори слабо Brûle faiblement		Гори доста добро Brûle assez bien			Доб. горело Brûle bien	полетина хигроскопна escarbilles hygroscop.

*) Обогаћење Ge према обогаћењу Zn претставља фактор паралелности испаравања и концентровања оба метала у полетини.
*) Le rapport entre l' enrichissement en Ge et l' enrichissement en Zn représente le facteur de parallélisme de l' evaporation et de la concentration des deux metaux dans les escarbilles.

Digitized by Google

Познато је да приликом сагоревања угља у гасогенератору, у случају да угаљ садржи германијум, овај испарава и концентрише се у финој прашини која се издваја из добијеног гаса (8).

С друге стране, постоји метода добијања цинка из разних отпадака мешањем са угљем којим се ложи гасгенератор при чему се издваја као и у велц-процесу цинк, који се на тај начин рекуперише (9). Све то говори у прилог томе да при оксидационоредукционим процесима германијум и цинк заједно испаравају, тако да се може имати сигурност, да ће се и приликом прераде рајмовке у велц-пећи добити полетина сличног састава у погледу германијума, тј. у концентрацији око 5 пута већој него што је у полазном материјалу.

У погледу приноса на који би се могло рачунати, дали су ови огледи, по нашем мишљењу, потребне податке да се изврши и ово предвиђање. Ако се посматра однос концентрације цинка у полетини према концентрацији у рајмовки, види се да је концентрација цинка у полетини 3 до 7,2 пута већа, просечно око 4,6 пута. Обогаћење германијума било би од 4 до 8 пута, а просечно 5,4 пута. Однос обогаћења германијума према обогаћењу цинка варира око јединице, тако да јасно показује паралелност процеса испаравања германијума заједно са цинком. Према томе се може очекивати да ће и принос германијума у велц-процесу бити приближно једнак приносу цинка Испод 10% за оба метала при нашим огледима (просечно 6,8% за цинк, и 7,3% за германијум), он може бити око 80% у нормалном погону, ако се предрачуни базирају на подацима из литературе о раду велц-пећи.

Низ огледа је показао да је најповољније прерађивати смесу старе и нове рајмовке. У таблици 1 дати су резултати ових огледа.

Понашање појединих елемената приликом прераде рајмовке на решетки:

Цинк. — Његов је принос и концентрација у полетини искључиво функција температуре сагоревања шарже. Када добро гори принос је већи.

Олово. — Олово је испарљивије од цинка, тако да је у случајевима кад шаржа слабо гори његова концентрација у полетини нешто већа услед ниске концентрације цинка. Принос је сразмеран јачини ватре.

Сумпор. — Проценат сулфидног сумпора у полетини је приближно једнак његовом садржају у рајмовки после пржења. Ово указује на то да код тога процеса поред метала и оксида испаравају и сулфиди, на првом месту сулфид олова. Већ смо раније констатовали да приликом агломерације цинковог концентрата у присуству угља сулфид олова сублимише, па смо налазили и сублимиране кристале галенита испод решетке. Нешто слично дешава се и овде.

Digitized by Google

Германијум. — Показано је да се германијум у полетини концентрише, и мада је његов садржај још увек мали (0,02-0,05 %), а зависан је и од састава саме шарже, (око 0,003 % у новој и преко 0,01 % у старој рајмовки), предност је већ у томе што се сада германијум налази у далеко мање комплексном материјалу но што је био пре тога, и то у материјалу који се обично даље прерађује на цинк, па се према томе сада појављује и могућност добијања германијума као споредног производа. Полетина заиста по свом саставу претставља нечист цинкоксид са нешто органских супстанци, које се могу уклонити сагоревањем, а затим оксида и сулфида олова, арсена, антимона, германијума итд. Овакав материјал, који садржи преко 80 % оксида цинка далеко је лакше прерађивати, те сматрамо да ће у нашим условима питање рекуперације германијума бити решено његовим добијањем из ове полетине.

Извод

У серији огледа које смо извршили у циљу рекуперације германијума из концентрата цинка из Межица ми смо изложили рајмовку, пепео дестилације, који садржи око 0,01 % германијума, оксидо-редукционом пржењу, слично поступку на *Veteril*-овој решетки. Добијена полетина претставља оксид цинка помешан са другим оксидима, нарочито са оксидом олова а поред тога још садржи до 0,05 % германијума. Пошто је физичко-хемиски процес исти као и у случају третирања сличног материјала у ротационој пећи по тзв. велц-процесу, може се очекивати да ће и у овом случају настати концентрисање германијума у добијеној полетини. Постигнути резултати дозвољавају да се очекује принос германијума сличан ономе код цинка, јер се оба метала концентришу паралелно. Према постигнутим резултатима видимо у овоме начин да се германијум рекуперише у исто време са цинком из ове рајмовке у коју он скоро потпуно прелази.

Цинкарна
Цеље
Институт за електровезе
Љубљана

Примљено 21 јануара 1955

Digitized by Google

RÉSUMÉ

Essais de traitement des cendres de distillation sur la grille d'agglomération en vue de la concentration du germanium dans l'oxyde de zinc obtenu

par

Ćirilo Jelačić

Dans une série d' experiences entreprises en vue de réccupérer le germanium du concentré de zinc de Mežice, nous avons traité les cendres de distillation qui contiennent jusqu'à 0,01% de germanium, par un procédé de grillage oxy-réducteur semblable au traitement sur la grille de Weteril. Les poussières obtenues représentent de l'oxyde de zinc contaminé par d'autres oxydes, celui du plomb notamment, et contenant jusqu'à 0'05% de. Ge. Le procès physico-chimique étant le même que dans le cas du traitement d'un materiel pareil dans un four de rotation d'après le procédé dit de Weltz, nous pouvons nous attendre à ce que dans ce cas-là de même, il y aie concentration du germanium dans les poussières obtenues. Les résultats acquis permettent de prévoir un rendement en germanium pareil à celui du zinc, les deux métaux se concentrant parallèlement. Aussi nous voyons là un moyen de récupérer le germanium en même temps que le zinc de ces cendres dans lesquelles il passe presque exclusivement.

Usine de zinc
Celje
Institut de télécommunication
Ljubljana

Reçu le 21 janvier 1955

Литература

1) *Јелачић, Ћ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 319 (1953)
2) *Јелачић, Ћ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 19, 185 (1954)
3) *Јелачић, Ћ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) 20, св. 8 No; (1955) (у штампи, — en presse)
4) *Јелачић, Ћ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) 20, 385 (1955)
5) *Мурач, Н. Н.*, Справочник металургий по цветным металам, Том II, Москва, 1947, стр. 521
6) *Buchanan, G. H.*, Ind. Eng. Chem., 8, 585 (1916); 9, 661 (1917)
7) *Gable, H. S.*, Receil des trav. chim. des Pays Bas., 52, 225 (1933)
8) *Powell, A. R., Leven, F. M., Walpole, R. E.*, J. appl chem. 541, 1951
9) *Лоскутов, Ф. М.*, Металургија цинка, Металургиздат, Москва 1945, стр. 234.

Digitized by Google

Бистрење магнезијумхлоридом лугова добијених луженьем антимонових руда раствором натријумсулфида*

од

Властимира Ивковића и Вере Петронић

Луженьем антимонових руда раствором натријумсулфида добијају се лугови који могу бити различито обојени. Боја ових лугова варира од жуте преко црвеномрке до црне и потиче од колоидног сулфида гвожђа. Количина колоидног сулфида гвожђа је у лугу за исту концентрацију натријумсулфида, за разне руде, различита. За исту руду лугови су тамнији и садрже више сулфида гвожђа уколико је концентрација натријумсулфида у раствору којим је лужено мања. Време издвајања сулфида гвожђа из лугова стајањем, без додавања средстава за бистрење, различито је за различите руде и различите концентрације натријумсулфида, и траје око 10 - 16 дана после луженья на собној температури, а 4—12 дана када је луженье извођено на температури кључања. Тако се луг добијен луженьем руде „Централни Ревир[1]) са 10%-ним раствором натријумсулфида избистри за око 11 дана, док је за бистрење луга добијеног на исти начин са рудом „Добри Поток" потребно око 20 дана, а за луг добијен са рудом „Столице" око 45 дана.

Ми смо детаљно испитали у овом погледу понашање руде „Столице" за коју је потребно доста дуго време бистрења без додавања средстава за бистрење. Руда садржи 6,6% антимона и има гранулометриски састав наведен у таблици 1.

Таблица 1 Table

—	30	DIN	— 10,5%
—	40	„	— 6,2%
—	50	„	— 10,6%
—	70	„	— 8,2%
—	100	„	— 22,0%
—	100	„	— 40,5%

Луженье ове руде је извођено на собној температури и на температури кључања.

Луженье на собној температури извођено је са 5, 10, 15 и 18%-ним раствором натријумсулфида уз константно

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955 год.

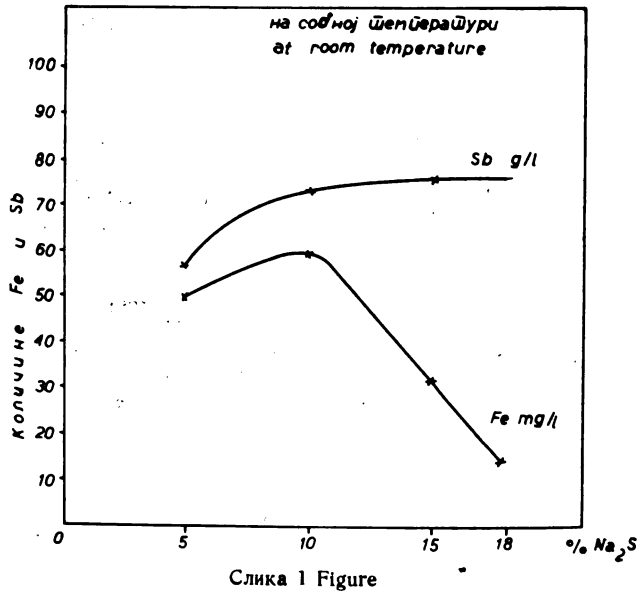
[1]) Све наведене руде су из околине Зајача.

Digitized by Google

мешање мешалицом у времену од једног часа. После завршеног лужења луг је три пута цеђен кроз двоструку хартију за филтрирање на вакуму и затим испитиван. Како је проценат арсена у самој руди незнатан у односу на антимон, то је он занемариван при анализи луга. Антимон је одређиван волуметриски по *Györy*-у. Гвожђе је у лугу одређивано колориметриски помоћу *Hellige*-овог компаратора.

Лугови добијени са 5 и 10%-ним раствором натријумсулфида црни су и непрозирни, а луг добијен са 15%-ним раствором натријумсулфида прозрачан је и жуто обојен. Претпоставка је била да тамно обојење потиче од колоидног сулфида гвожђа, а то су и потврдили резултати добијени одређивањем гвожђа и сумпора у талогу.

Како се количина антимона као и количина гвожђа у талогу мења у зависности од концентрације натријумсулфида употребљеног за лужење, приказано је на слици 1.



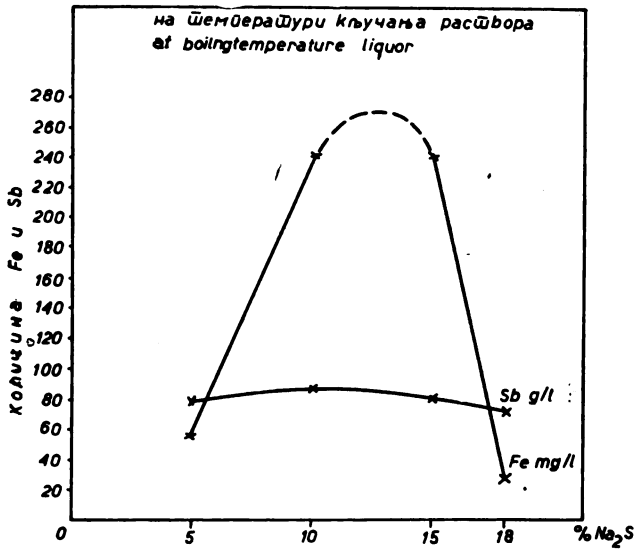
Слика 1 Figure

На слици 1 види се да количина антимона у лугу расте са порастом концентрације натријумсулфида употребљеног за лужење, и да је количина гвожђа у лугу највећа при лужењу 10%-ним раствором натријумсулфида.

Лужење на температури кључања је извођено са 5, 10, 15 и 18%-ним раствором натријумсулфида, без механичког мешања, јер смо сматрали да је довољно мешање самим кључањем. Лужење је извођено тако, што је раствор натријум-

Digitized by Google

сулфида пре лужења загреван до кључања, па је тако загрејаном раствору натријумсулфида додата руда. Од тренутка додавања руде лужење је трајало један час. После завршеног лужења, луг је још топал цеђен кроз двоструки филтар на вакуму три пута. Филтар при цеђењу није мењан. Антимон и гвожђе су у овим луговима одређивани као и код лугова добијених на хладно, а податци су изнети на слици 2.



Слика 2 Figure

Из слике 2 види се да при лужењу на температури кључања количина антимона прво расте, а затим опада са повећањем концентрације натријумсулфида у раствору којим је лужено[1]). То опадање концентрације антимона у лугу, објашњава се стварањем у јако алкалној средини велике количине натријумсиликата, који при хлађењу атсорбује антимон. Ови лугови су веома тамни. Луг добијен са 18%-ним раствором натријумсулфида у слојевима дебелим неколико милиметара обојен је црвеномрко. Из ових лугова већ после десетак часова почиње издвајање црног сулфида гвожђа, а стајањем се избистри за око четири дана. Овде је као што се из слике 2 види количина гвожђа највећа када се лужи натријумсулфидом концентрације 10 – 15%, а опада како за мање

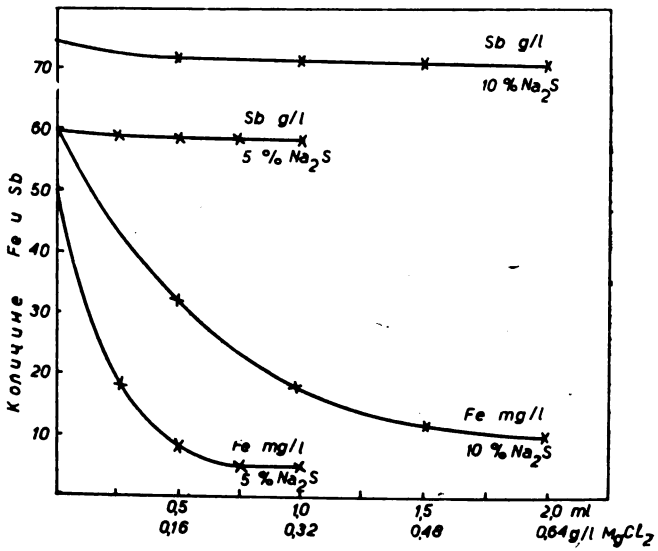
[1]) Код сулфидних руда са раствором од 155 *gr/lit* уз додатак свега 10% вишка натријумсулфида, могуће је постићи на хладно скоро потпуно излужење (98,2% за свега три минута, а за 30 минута 99,91%. (Из необјављених радова Ивковић–Башић.)

Digitized by Google

тако и за веће концентрације, и то и при лужењу на хладно и на топло. Опадање концентрације гвожђа тумачи се атсорпцијом на издвојеном силицијумдиоксиду, чије је стварање сразмерно концентрацији натријумсулфида, температури и времену лужења. Код гвожђа постоји максимум и при лужењу на собној температури, стога што се на овој образује, додуше незнатна количина силицијумове киселине, али ипак довољна да атсорбује гвожђе, које се као позитивније првенствено атсорбује.

Бистрење лугова

Бистрење лугова продувавањем ваздуха као и бистрење желатином и скробом није дало позитивне резултате. Код лугова добијених са растворима натријумсулфида веће концентрације (15%) бистрење помоћу магнезијумоксида дало је прилично добре резултате, што није случај код лугова добијених са разблаженим натријумсулфидом.



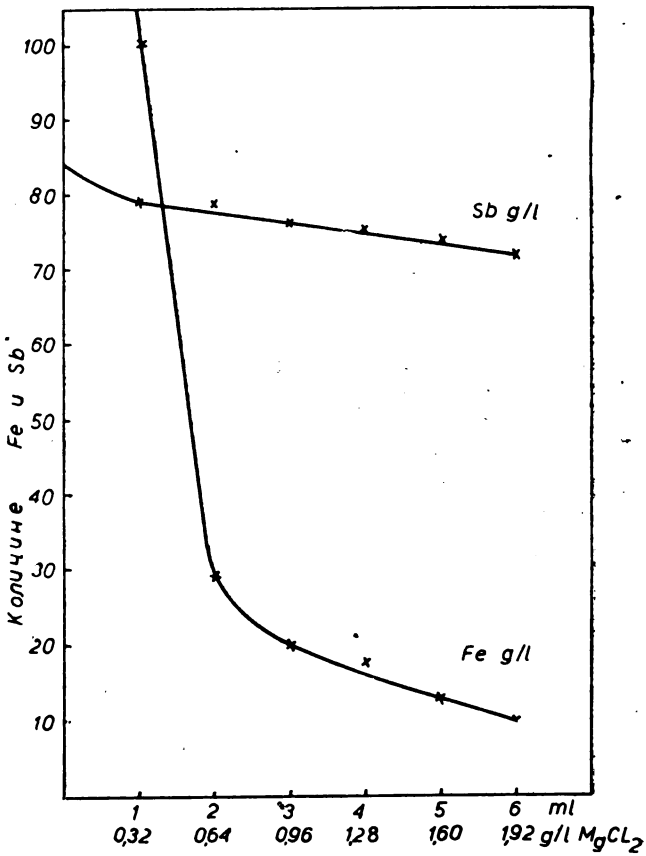
Слика 3 Figure

Као најбоље средство за бистрење показао се разблажени раствор магнезијумхлорида који се често употребљава као средство за бистрење. Њиме су бистрени како лугови добијени на собној температури, тако и лугови добијени на температури кључања лужењем 5, 10, 15 и 18%-ним раствором натријумсулфида руде из Столица. Бистрење је извођено додавањем лугу одређене количине раствора магне-

Digitized by Google

зијумхлорида. После одређеног времена луг је цеђен а у филтрату су одређивани гвожђе и антимон. Титар раствора магнезијума употребљеног за бистрење је 0,00837.

При овом бистрењу изведена су два низа огледа за сваки луг У једном случају је варирана додата количина средства за бистрење, а у другом време бистрења.



Слика 4 Figure

а) Када је варирана количина додатог средства за бистрење, за лугове добијене лужењем на собној температури са раствором натријумсулфида различите концентрације, добијени су врло слични резултати (сл. 3). Код свих ових лугова при бистрењу са повећавањем додате количине сред-

Digitized by Google

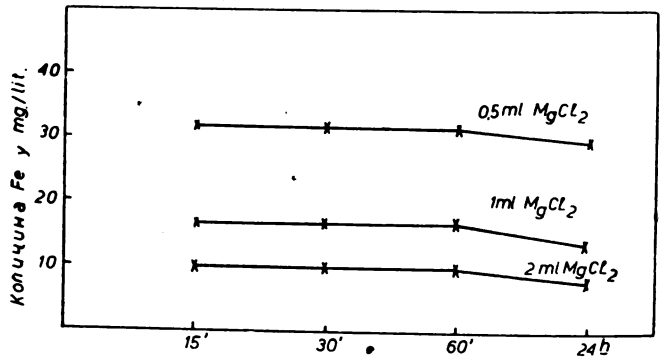
ства за бистрење, количина гвожђа у лугу се нагло смањује док се количина антимона практично мало мења.

На слици 3 налазе се вредности за луг добијен са 10%-ним раствором натријумсулфида и за луг добијен са 5%-ним раствором натријумсулфида. Атсорпција јона Sb^{3+} и колоидног сулфида гвожђа на створеном магнезијумхидроксиду је тренутна, као што се из слике види, што значи да је бистрење практично тренутно и да повећавање времена бистрења није потребно.

За лугове добијене на температури кључања добијене су сличне криве за гвожђе, али како је овде присутна знатно већа количина гвожђа у лугу, потребно је додати знатно већу количину раствора магнезијумхлорида, при чему створени магнезијумхидроксид повуче и већу количину антимона из луга. Један такав случај приказан је на сл. 4 са лугом добијеним са 10%-ним раствором натријумсулфида.

Као што се види у овом случају је губитак у антимону прилично велики.

б) У другом низу огледа варирано је време бистрења, док је додата количина средства за бистрење остајала константна. При томе се, ма колико се повећавало време бистрења при једној истој количини додатог средства за бистрење, количина гвожђа у лугу уопште није мењала. То се види из слике 5 која као пример показује луг добијен са 10%-ним раствором натријумсулфида на собној температури.



Слика 5 Figure

Из горе изложеног се види да се повећавањем времена бистрења при истој количини додатог средства за бистрење не постиже побољшање ефекта бистрења. На основу свега тога може се закључити да се бистрење лугова може изводити раствором магнезијумхлорида, да одређена количина овога може таложити само одговарајућу количину сулфида гвожђа из луга и да је то таложење практично тренутно.

Digitized by Google

Извод

Боја лугова добијених луженьем антимонових руда растворoм натријумсулфида мења се од жуте до црне и проузрокована је присуством колоидног сулфида гвожђа. Лугови су тамнији када су добијени са разблаженијим раствором натријумсулфида.

Бистрење стајањем је врло споро, а понекад је за њега потребно и 40 дана.

Садржај антимона у лугу, добијеном на собној температури као и на температури кључања, полако се повећава са порастом концентрације раствора натријумсулфида. Међутим, садржај гвожђа показује максимум и врло је мали у луговима добијеним луженьем са концентрованим раствором натрнјумсулфида.

Као средство за бистрење најпогоднији је магнезијумхлорид, јер се садржај антимона не мења а садржај гвожђа опада до минимума. Ако је луженье извођено на температури кључања има губитака у антимону.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 21 марта 1955

SUMMARY

Clarification of the Liquors Obtained by Leaching Antimony Ores with Sodium Sulfide Solution

by

Vlastimir Ivković and Vera Petronić

The liquors obtained by — leaching antimony ores with sodium sulfide solutions are of different colour, from bright yellow to black, caused by the presence of colloidal iron.

The liquors are darker when they are obtained with more dilute sodium sulfide solutions.

The clarification when standing is very slow; sometimes it requires more than 40 days.

The antimony content of liquors obtained either at room temperature or at boiling temperature increases slightly with the concentration increase of sodium sulfide solution. On the contrary, the iron content shows a maximum and is very low in liquors obtained by leaching with more concentrated sodium sulfide solution.

Digitized by Google

As a clarification agent magnesium chloride is quite appropriate, the antimony content not beeing influenced, while the iron content is depressed to a minimum. If the leaching is carried out at boiling temperature there is a loss of antimony.

The clarification is fulfilled in 15 mins.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received March 21, 1955

Литература

1) *Bets—R. Solomoni*, Atti del VII congresso internazionale di chimica (1907)
2) *Engelhardt, V., Z.* Elektrochem., **37**, 813 (1931)
3) *Ивковић, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim, Beograd), **9**, 50 (1938)
4) *Ивковић, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **10**, 197 (1939).
5) *v. Ploeg, J. F.*, D. R. P. 138198 (1921)
6) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Eisen, Teil B. S. 862—863

Digitized by Google

Мита Петровић, истакнути књижевни, педагошки и научни радник — наш заслужни хемичар*)

од

Виктора Кунца

„Род бо кој' си мртве штује
На прошлости будућност си сниje!"
(Петар Прерадовић)

Прелиставајући старе Летописе Матице Српске, у књизи 122 из године 1880, срели смо се први пут с именом Мите Петровића, уз његов чланак „*Расток и како се њиме бојадише коса*" (1). Од 1880 године наовамо, све до 1891 године, то се име у Летопису врло често појављује, и захваљујући њему Летопис, за време тог једног деценија, садржи више радова из подручја хемиске, него било које друге природне науке.

Петровићев рад „*Расток и како се њиме бојадише коса*" није велики, али је врло значајан. Он нам одаје да га је писао даровит и способан научник — почетник, а подаци о квалитативној анализи који се у раду налазе остављају утисак као да је аутор професионални хемичар, аналитичар, а не млади професор.

За професора Српске учитељске школе у Сомбору аутор је изабран у јесен 1871 године, кад се после завршених студија вратио у Војводину, своју ужу домовину.

Мита Петровић је рођен у Панчеву 24 октобра 1848 године, од оца Григорија, берберина, а касније трговца, и мајке Софије рођене Хаџина, прве српске учитељице у Панчеву. У свом родном месту мали Димитрије је завршио основну школу и два разреда ниже реалке; III и IV разред ниже гимназије у Сремским Карловцима, а вишу гимназију, од V до VIII разреда, у Винковцима, где је 1868 године и матурирао.

Већ у V разреду гимназије, као шеснаестогодишњи дечак, превео је „*Valdemar*-а" од *T. Kerner-a*, и тај му је превод штампан у забавном листу „*Даница*". После овог успеха ускоро следе и први његови оригинални литерарни радови

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955

Digitized by Google

који излазе, осим у „*Даници*“, још у „*Матици*“, „*Вили*“ и „*Младој Србадији*“. То су већином песме, љубавне, анакреонске, родољубиве, а од приповедака свега једна, за коју се зна, „*Једна јутарња шетња*“.

После завршене гимназије млади Петровић одлази као стипендиста на студије у иностранство. Студира филозофију, природне науке и математику на познатим ондашњим универзитетима у Тибингену, Халеу и Прагу.

Као студент сарађује у прашкој „*Politici*“, где пише цртице о српском народу, а и вредно шаље дописе у отаџбину. То су његова интересантна и поучна „*Писма с пута*“ и мала студија „*Народна школа у Чехословена*“, штампана најпре у „*Панчевцу*“, а после и као засебна књижица.

У „*Златном Прагу*“, децембра 1870 године, припремио је за штампу и своју прву књижицу, „*Девојачки свет*“, посвећену панчевачким Српкињама. Ту је књижицу наградила Матица Српска с 20 дуката, и то је била Петровићева прва књижевна награда.

Поверење које је Петровићу указао професорски колегијум ондашње најзначајније српске школе у Војводини, кад га је изабрао за редовног професора, он је брзо оправдао. Као млади професор развио је одмах своју пуну делатност у школи и ван ње. Он се јавља у многим књижевним и педагошким часописима, а уз то припрема терен за практична хемиска испитивања, за која осећа нарочиту склоност.

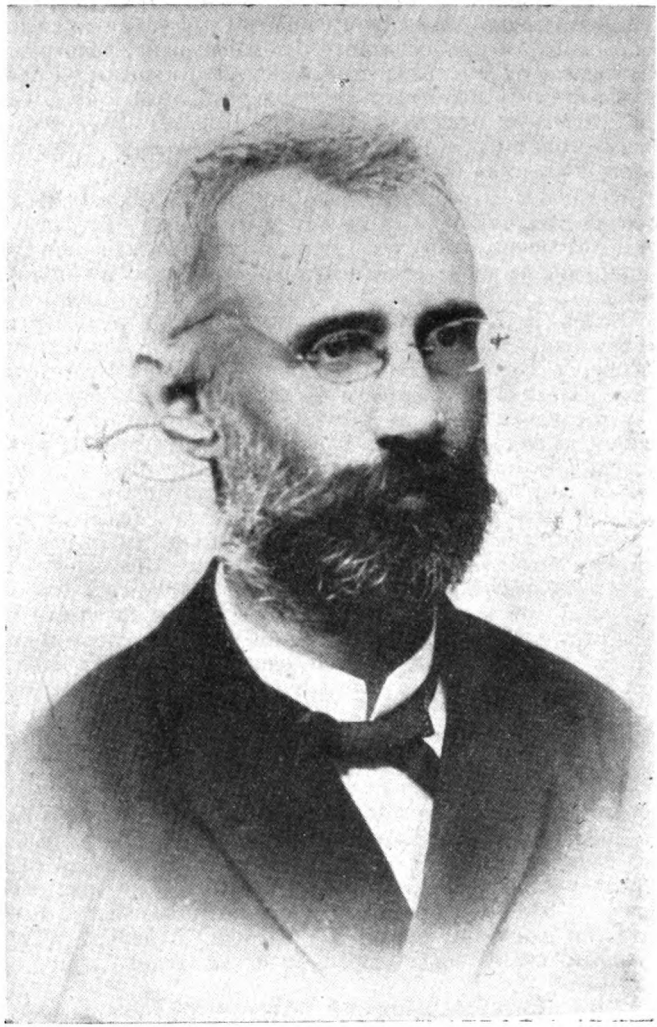
Професор Петровић сарађује у „*Панчевцу*“, „*Јавору*“, „*Српској зори*“, „*Летопису Матице Српске*“, „*Вечерњачи*“, „*Српским илустрованим новинама*“, „*Стражилову*“, „*Тежаку*“, „*Босанској вили*“, „*Орлу*“, „*Календару Српског пољопривредног друштва*“, „*Колу*“, „*Женском свету*“, „*Требевићу*“, педагошким часописима, „*Школском листу*“, „*Nastavniku*“ и „*Napretku*“, а од страних часописа, у немачким „*Globus*“ (*Berlin*), „*Natur*“ (*Halle*) и у мађарском часопису „*Bácska*“. Даје велики број врло интересантних чланака из разних научних подручја, а највише из подручја хемије и наука у тесној вези с њом.

Његов рад је запажен још у самом почетку његове професорске каријере. Већ две године после избора, „*Хрватски педагошко-књижевни збор*“ у Загребу бира га за свог „*правог*“ члана. С том угледном установом Петровић отсад врло активно сарађује. Он одлази и на скупштине Збора, а на једној од њих је чак и референт по питању „*Положај учитеља према науковној основи садање школе*“. Сарадник је и нове „*Педагошијске енциклопедије*“ коју Збор припрема.

Мита Петровић је, осим тога, редован члан „*Српског пољопривредног друштва*“ у Београду, члан *Етнографског музеја* у Лајпцигу, члан градског општинског одбора и месног школског одбора, а у два маха и посланик на Српском народном црквеном сабору у Сремским Карловцима, Ковину и Панчеву.

Digitized by Google

Многе од тих дужности захтевале су од њега да често путује, што је, нажалост, ишло на штету његовог лабораторијског рада. Осим тога, два пута је отсуствовао и дуже време. Први пут кад је 1882 године, о трошку Српског народног



Миша Петровић

Digitized by Google

фонда, био у Горици, где је похађао курсеве из виноградарства и свиларства, а други пут 1889 године, кад је био, о трошку Српског народног црквеног школског савета,у Паризу на Светској изложби са задатком да проучи и систем француског школства. Истина, знања стечена на тим курсевима он касније обилно користи при испитивању домаћих вина, виноградарства, свилене бубе и свиларства, а искуства стечена у Паризу испољавају се у појединим његовим радовима. Тако у свом раду *„Артески бунар у Сомбору"* (стр. 4) (2) говори о дивним моделима артеских бунара избушених у пустињи Сахари, које је на Светској изложби видео.

Петровић је чешће путовао и због одмора и опоравка. Но и на тим путовањима он остаје научник — истраживач. Његови путописи, пуни духа и оригиналних запажања, значајан су допринос за упознавање неких наших српских и хрватских крајева.

Волео је Петровић да одлута, у веселом друштву или сам, и на који краћи излет по *„красној нашој Бачкој"*, како он каже, у суседни Срем, Барању или Банат. Често су се на тим излетима проводиле и веселе ноћи, на каквом салашу или у гостионици, али то није сметало његовом истраживачком оку да и ту открива *„лепоте које су скривене за обичне гледаоце"*. И онда је остављао и весело друштво и *„вино и смок"* и *„вер'о се под земљом у рудокопњама у Печујској гори"* или другде негде, и тражио *„ствари"*, каже, *„које ће га моћи раздрагати и дух му уздићи"*. Такве су за њега, на пример, и бачке баре, јер оне нису обичне баре, нису, каже он, *„просто устојана кишница, огњиште трулежи и смрада"*, већ су оне ствар за испитивање, јер су по своме квалитативном и квантитативном саставу сличне минералним водама, а осим тога су *„истина неми, али за онога који уме из лица да чита, ипак речити споменици давне, различитим променама богате, прошлости"*.

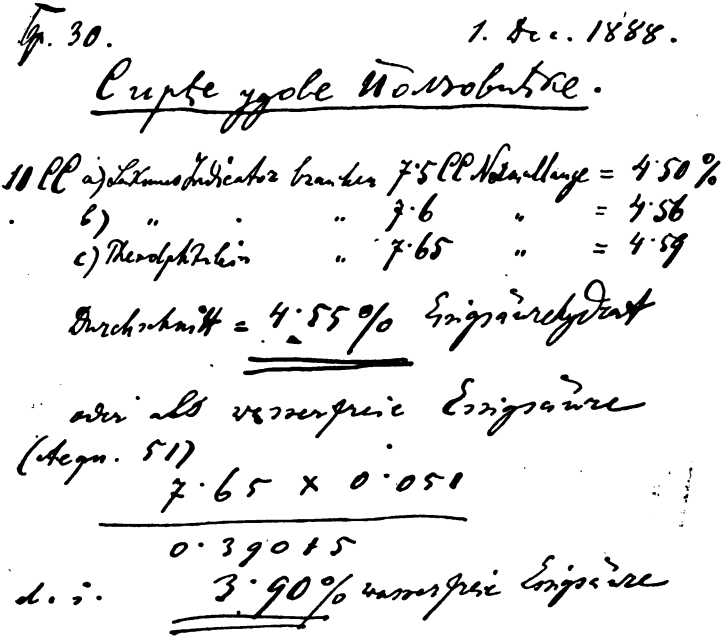
И поред свега тога Мита Петровић стиже да ради и у својој малој лабораторији и да на основу тих строго научних и егзактних испитивања да радове који нас задивљују.

За те своје радове такође је убрзо добио признање. 1883 године *„Српско учено друштво"* у Београду бира га за свог дописног члана; две године после тога *„Матица Српска"* у Новом Саду га бира за члана свог књижевног отсека, а 1888 године, долази и највеће признање: *„Српска краљевска академија наука"* у Београду, 23 јануара, на свом годишњем скупу бира га за члана дописника природних наука (3).

Мита Петровић је сад већ познат педагошки, књижевни и научни радник.

Док се испољило да се у професору Петровићу, књижевнику и педагогу, крије и талентовани научни радник, требало је ипак мало дуже време. То је било време тихог и преданог рада, ометано редовним професорским позивом

и разним другим дужностима. То се лепо види из његових бележница, од којих су нам две (свака од 400 страница, формата једне осмине) била стављене на расположење.*) Он је предавао просечно 16 часова недељно и то врло различите предмете: физику, хемију, рачун, геометрију, природопис,



Једна страна из бележнице М. Петровића

економију, антропологију и немачки језик. После распореда часова следе имена ученика с врло брижљиво вођеним оценама из сваког појединог предмета. Уз имена многих ученика, у напомени, налазе се и посебне примедбе: *„не зна хемију“*, *„не зна физику“*, и слично.

Професор Петровић је и чувар физичког кабинета. Издатке за кабинет, који се крећу око 50—60 форинти годишње, врло савесно води. Многе ствари наручује из Прага, Беча и Берлина, и кабинет стално допуњује.

У једном нотесу налазе се забелешке о времену, подаци о географском положају неких градова, подаци о надморским висинама за 135 војвођанских места, подаци о извршеној „ревизији“ кафе, резултати испитивања млека, брашна, пива,

*) Ове бележнице, као и многе друге радове професора Петровића ставила нам је најприправније на расположење његова снаха, Софија уд. др. Петровића из Сомбора, на чему јој се и овом приликом најтоплије захваљујемо.

Digitized by Google

(сомборског, апатинског, штајнбрушког), а у оба нотеса, подаци о испитивању бунарских вода из Сомбора и околине, подаци о алкалним барама, о свиларству и другом, а највише, подаци о испитивању винског сирћета, ракије (шљивовице, комовице, крушковаче, јабуковаче) и разних вина: са пијаце, из крчама, од приватника из Сомбора, Сремских Карловаца, Суботице, Панчева, Вршца, Земуна, Беочина, Сланкамена, Черевића и других места.

Све је то савесно и уредно вођено и даје нам верну слику Мите Петровића, узорног наставника, вредног и преданог научног радника и пасионираног истраживача — хемичара.

Ту слику потврђују нам још боље његови штампани радови из подручја хемиске науке које можемо поделити у три групе: научно популарни радови, школске књиге и оригинални научни радови.

Научно популарни радови

Од његових научно популарних радова значајне су његове, врло приступачно и поучно, али не грубо дидактички, писане књижице *„за народ"*, као што су *„О познавању земље"*, (4) *„О поправљању земље"* (5) и др. и можда најзначајнија ове врсте, повећа књижица *„Из природе, I књига"* (6). То је, уствари, збирка, или *„Сабрани списи"*, како аутор каже, једанаест његових одабраних чланака, при чему је пазио, како то наглашује у предговору, да ти чланци буду *„не само поучни него и да забаве читаоца"*. То је њему, хемичару — научнику и широко образованом човеку, мислиоцу и књижевнику и пошло за руком. Помоћу ванредно интересантних појединости и дивног упоређивања уводи читаоца дубоко у суштину материје и њених промена. Нарочито се то односи на последњи чланак, *„Како све пролази на овоме свету"*. Ту Петровић дивно објашњава, и потпуно дијалектички, како се *„живот у природи одржава преображајем материје и како ни смрт није ништа друго, него спрема за нов живот"*. Као пример *„у колико великој мери може једна иста материја да мења свој облик"* он наводи *„пророчанску метаморфозу"* гусенице која може довести *„човека до дивљења"* и онда закључује: *„И ипак су атоми, из којих се састоји лептир, они исти, који су били на окупу у гусеници, пре но што се учаурила. Од исте материје постало је за сразмерно кратко време нешто сасвим друго"*.

Те његове причице се могу и данас с правим уживањем читати. Оне су класично дело које ће се моћи увек с уживањем читати па ма колико хемиска наука напредовала, као што се могу увек с уживањем слушати нежна класична дела музичких мајстора Менделсона, Шуберта и других.

Digitized by Google

Школске књиге

Од већег броја школских књига које је професор Петровић написао поменућемо само оне које су намењене настави хемије. То су: једна мала књижица, од свега 23 странице, *„Основи хемије у кратком издању"* (7) и једна већа, намењена за уџбеник, *„Хемија за средње школе"* (8).

На писање „Хемије за средње школе" одлучује се тек после дугог колебања. Он зна *„са коликим је тешкоћама скопчано писање елементарног уџбеника за хемију, за науку, у којој је научни материјал тако нарастао, да га је немогуће свега пребрати у књизи, која хоће да је почетница, а ипак ваља и сама елементарна књига да покаже донекле развитак науке"*. Осим тога он се плаши хоће ли му поћи за руком методичка обрада тог уџбеника, јер између разних хемиских појава постоји *„таква веза.... да их ретко можемо изоловане да посматрамо"*.

И кад се ипак одлучио, онда је уџбеник написао према наставном плану и програму *„прописаном за гимназије у српској краљевини"*, а по угледу на *„чешко дело професора ц. кр. велике реалке у Прагу Прокопа Прохаске, Chemie učebna knjiha pro četvrtu tridu škol realnih, založena na pokuseh"*. Да није Петровић сматрао „за своју дужност" да то у свом предговору нарочито истакне, па чак да *„већ на насловном листу обележи корист"*, како он каже, коју му је то дело пружило, из саме његове књиге се то никад не би видело. Он је своју књигу обрадио на сасвим други начин, и његов план излагања градива не подудара се уопште с планом излагања у Прохаскиној књизи, што му један од његових критичара (9) који је, каже, простудирао Прохаскину књигу у оргиналу, оштро замера.

Критичари, Петровићеви савременици (10, 11, 12), замерају му и многе друге ствари: као, на пример, да је ту књигу написао сувише високим стилом, да у њој има недовољно обрађених места, да му је српски језик, због употребе многих хрватских назива, врло слаб, да је књизи требало да дâ друго име, и слично. Најмање му замерају стручне грешке, а и оне које му изузетно замерају или су од мањег значаја или нису уопште грешке него њихово погрешно мишљење.

И без обзира на оправданост или неоправданост мишљења Петровићевих критичара, његова „Хемија за средње школе" одиграла је значајну улогу у настави хемије у српским средњим школама у бившој Аустро-угарској монархији и ван ње. По њој се хемија учи, доста дуго, у војвођанским гимназијама и вишим девојачким школама, а и у многим школама, преко, у окупираној Босни и Херцеговини, као и у слободној Краљевини Србији.

Осим тога ова Петровићева књига је послужила као углед и каснијим писцима средњошколских хемиских уџбеника, јер је она, како каже професор Аца Станојевић, *„са свога*

Digitized by Google

елементарног излагања одговарала све до скоро школској потреби у нас боље но ма која друга" (13).

Петровићева „Хемија за средње школе" доживела је већ 1884, после непуне године дана, своје друго издање, а 1892 године и треће. Примерак последњег издања, из оставштине самога аутора, са многобројним ауторовим белешкама у маргини књиге говори о томе да је Петровић спремао и четврто издање, али га је, нажалост, рана смрт у томе омела.

Оригинални научни радови

Петровићеви оригинални научни радови излазе, осим у *„Летопису Матице Српске"* и у *„Гласнику Српског ученог друштва"*, *„Гласу Српске краљевске академије"*, и у страним часописима *„Zeitschrift für analytische Chemie"*, *„Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn"* и *„Természettudományi Közlöny"*, а они већи по обиму и као засебна дела.

Прво такво дело, *„Свиларство"* (14) (које само узгред поминьемо, јер није из домена хемиских истраживања) наградила је Матица Српска са 120 форинти.

Прво дело из подручја његових хемиских истраживања је *„Пијаћа вода — како се набавља и испитује"* (15). Дело обухвата 106 страница, формата једне четвртине. У њему Петровић говори о пореклу воде за пиће, о води као узроку болести, о својствима добре воде, о разним водама за пиће, о томе каква се вода пије у нашем народу и најзад о томе како се испитује вода. У посебном додатку „Анализе пијаћих вода у Бачкој" налазе се подаци анализа бунарских и речних вода које је извршио др. *Volrat*, један од његових сарадника, или Војни санитетски одбор Министарства рата у Бечу, али у самоме тексту, у поглављу „Каква се вода пије у нашем народу" (стр. 62) говори о испитивањима пијаћих вода која је он сам извршио. Повод тим испитивањима била је епидемија колере која је 1873 године владала у Бачкој. Зато је Петровић при овоме раду имао пуну подршку познатих ондашњих лекара, што он у својој скромности можда и сувише истиче. Матица Српска правилно је проценила вредност овога дела и заслуге младога научника кад му је за ту књигу дозначила награду од 50 дуката.

Друго Петровићево научно дело је књига *„Земље у Бачкој са земљорадничког гледишта"* (16). У њему аутор наступа већ као изграђени научник и не устручава се да то и нагласи. Књизи је сврха у првом реду, каже он, *„чисто научна"*, а *„поред тога има она још и врло практичну тежњу, да упозори наше земљораднике очима стручњака на благо, које у многом не познају и не знају како би га могли најкорисније употребити"*. Он сматра да је живот земљораднички од вајкада био и да ће увек бити *„живот*

Digitized by Google

опажања, непрекидно стајање на стражи, анкета у перманенцији на пољу испитивања". Књига има 85 страница, формата једне четвртине, а као прилог уз књигу налазе се три табеле с подацима анализа бачких земаља: Горње Бачке, Доње Бачке и Шајкашке Бачке.

Петровић је овим својим делом успео да објасни на чему се заснива плодност и одличан квалитет бачке земље. Многобројне анализе које је у ту сврху извршио показују најбоље колико је истрајности и прилежности било у том младом научном раднику.

Матица Српска је опет правилно оценила рад овог вредног и способног научника; и ову његову књигу наградила је, овога пута са 100 дуката.

Од осталих његових научних радова поменућемо само још *„Артески бунар у Сомбору"* (3), који је изашао као XXVI број *„Гласа"* Српске краљевске академије наука у Београду. То је геолошко-хемиска студија извршена приликом бушења артеског бунара у Сомбору уз коју нам, поред профила земљишта до дубине од 390 метара, даје драгоцене податке за упознавање геохемиског састава Дунавске равнице. У раду се налазе и резултати квалитативних и квантитативних анализа воде из различитих дубина земље, које је аутор извршно.

Мита Петровић је био ванредно плодан. Стеван Милованов, професор Велике гимназије у Новом Саду, Петровићев савременик, у некрологу поводом Петровићеве смрти (17), даје списак од 375 штампаних Петровићевих радова: научних дела, научно-популарних књижица, школских књига, чланака, оцена и приказа, а тврди да је сигуран да није „све нашао и све набројао".

Колико би нам тај вредни и талентовани научни радник још дао да га прерана смрт у томе није спречила?

Професор Мита Петровић умро је 17 децембра 1891 године, после краћег боловања, у државном заводу за умоболне у Будимпешти. Дакле у четрдесеттрећој години живота — у најлепшим стваралачким годинама. Његово мртво тело пренето је у Сомбор да почива у месту у коме је он свих двадесет година своје службе тако предано и успешно деловао.

И ако се осврнемо још једном на целокупан рад Мите Петровића, морамо признати да би успомену на њега могло да оживи и друго које наше научно друштво. О њему би могао да говори многи интелектуалац, а поготово сваки просветни радник, јер је Мита Петровић, човек свестрано образован и обилно надарен, давао из своје богате ризнице знања на свим пољима колико је највише могао и стигао.

Али оно због чега смо сматрали да је потребно да баш ми на овоме скупу, „Саветовању хемичара Народне Републике Србије", обновимо успомену на тог заслужног и плодног

Digitized by Google

књижевног и научног радника, јесу његови радови из подручја хемиске науке и наставе. Они нам дају право да га сматрамо хемичарем – пиониром, и налажу нам да му нарочито ми, чланови Српског хемиског друштва, на овај начин искажемо заслужено признање и поштовање.

Ивод

Проучавајући радове Мите Петровића (1848—1891), професора Српске учитељске школе у Сомбору, члана Српске краљевске академије наука, члана Српског ученог друштва, Хрватског педагошко-књижевног збора итд., истакнутог и плодног књижевног, педагошког и научног радника, долази се до закључка да су његови научни радови на егзактним хемиским испитивањима војвођанских вода за пиће, вода алкалних бара, бачких земаља и др. од таквог значаја да се он може сматрати толико истакнутим хемичарем онога времена да заслужује да се успомена на њега обнови пред оваквим једним скупом као што је „Саветовање хемичара Народне Републике Србије", како би му се на тај начин одало дужно признање и поштовање.

Виша педагошка школа
Нови Сад

Примљено 31 јануара 1955 год.

ZUSAMMENFASSUNG

Mita Petrović, unser hervorragender Schriftsteller, Pädagoge und Wissenschaftler — unser verdienstvoller Chemiker

von

Viktor Kunc

Durch das Studium der Arbeiten Mita Petrović's (1848—1891), des ehemaligen Professors der Somborer serbischen Präparandie, des Mitglieds der Serbischen königlichen Akademie der Wissenschaften, des Mitglieds des Serbischen Wissenchaftlervereins des Kroatischen Pädagogisch Schriftstellervereins u. s. w., des hervorragenden und fruchtbaren Verfassers, Pädagoges, Wissenschaftlers, gelangt man zur Erkenntnis, dass seine damaligen exakten Untersuchungen der Vojvodinaer Trinkwässer, der Wässer der alkalischen Sümpfe, die Untersuchungen der Bačkaer Böden von solcher Wichtigkeit sind, dass er — als hervorragender Chemiker seiner Zeit — es verdient, dass die Erinnerung an ihn vor einer Versammlung, wie dieser Kongress der Chemiker der Volksrepublik Serbiens ist, erneuert und damit ihm unsere gebührende Hochachtung und Anerkennung bestätigt werden.

Höhere Pädagogische Schule
Novi Sad

Eingegangen den 31. Januar 1955

Digitized by Google

Литература

1) Посебно издање (прештампано из „*Летописа М. С.*“ књиге 122 за годину 1880), Српске народне задружне штампарије, Нови Сад, 1880 год.

2) „Глас Српске кр. академије“ XXVI, Београд, 1891 год.

3) Препис дела записника с главног годишњег скупа Академије из 1888 год., примљен од Српске академије наука, бр. 86 од 29-I-1953 год.

4) Издање Матице Српске, библиотека „Књиге за народ“, свеска 19, Нови Сад, 1888 год.

5) Издање Матице Српске, библиотека „Књиге за народ“, свеска 22, Нови Сад, 1889 год.

6) Издање Накладне штампарије, Вел. Кикинда, 1888 год.

7) Штампарија браће Јовановића, Панчево, ? год.

8) Издала Књижара браће Јовановића, Панчево, I издање 1883 год., II — 1884 год. и III — 1892 год.

9) *Мојо Медић*, проф. Велике реалке у Земуну, „Јавор“, 1883 г., стр. 1623

10) *Мојо Медић*, „Јавор“, 1883 год. стр. 1434, 1465, 1560 и 1623

11) *Сш. Милованов*, проф. Српске вел. гимн. у Новом Саду, „Јавор“, 1883 год., стр. 1306, 1339, 1367 и 1401

12) *Јован Бјелић*, проф. Реалне гимн. у Карловцу, „Летопис М. С.“ свеска I, година 1884, стр. 124

13) *Аца Сшанојевић*, Хемија с основима минералогије, Изд. Књижара В. Валожића, Београд, 1908 год.

14) Издање Књижаре браће Јовановића, Панчево, 1884 год.

15) Издање Књижаре браће Јовановића, Панчево, 1887 год.

16) Издање Књижаре браће Јовановића, Панчево, 1891 год.

17) Наставник — лист професорског друштва, Београд, 1892 год., књига III, свеска I, страна 118

Digitized by Google

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Djura Kosanović*: Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric Acid with Ethyl Ether and with Amyl Ether Respectively and of Phosphoric Acid with Ethyl Ether 360

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Djura Kosanović*: Viscosity, Electric Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Aldehydes and Ketones 378

Erik Hägglund: Die Holzverzuckerung nach dem Rheinauverfahren 382

Ćirilo Jelačić: Extraction du concentré de zinc de Mežice par les solutions alcalines en vue de la récuperation du germanium . 389

Ćirilo Jelačić: Essais de traitement des cendres de distillation sur la grille d'agglomération en vue de la concentration du germanium dans l'oxyde de zinc obtenu 396

Vlastimir Ivković and *Vera Petronić*: Clarification of the Liquors Obtained by Leaching Antimony Ores with Sodium Sulfide Solution 408

Viktor Kunc: Mita Petrović, unser hervorragender Schriftsteller, Pädagoge und Wissenschaftler — unser verdienstvoller Chemiker 414

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет,
Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 7

THE JOHN CREAR LIBRARY
JAN 30 1956

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Ђорђе Стефановић, Михаило Љ. Михаиловић, Јелена Бојановић и Вера Ванђел: Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже кондензоване, хетероцикличне прстенове. I 417

Ђорђе Стефановић, Михаило Љ. Михаиловић, Вера Ванђел и Јелена Бојановић: Споредни производи добивени при синтези бисамида кондензацијом алдехида и амида киселина у анхидриду скрћетне киселине 439

Александар Ф. Дамански и Милка М. Миленковић-Беначек: Прилог познавању улоге аспарагина у биљном свету 453

Властимир Ивковић и Србислав Шаула: Одређивање злата из раствора поред бакра и кадмијума 465

Бранко И. Божић: Утицај дебљине пробног штапа на чврстоћу на затезање, издужење и контракцију челика 475

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 20 Volume 1955 Свеска 7 No.

Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже кондензоване, хетероцикличне и алицикличне прстенове. I.

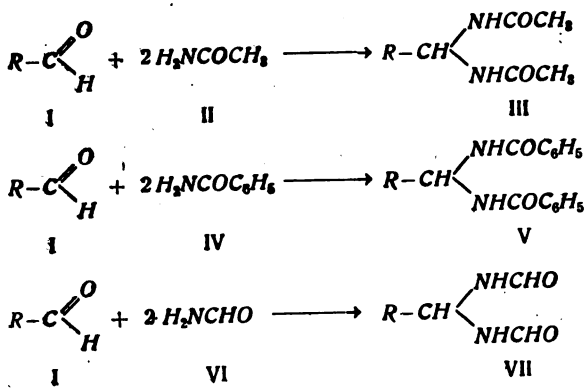
од

Ђорђа Стефановића, Михаила Љ. Михаиловића, Јелене Бојановић и Вере Ванђел

Поред алкилиден- и арилиден-*N,N*-бисамида досада су били познати само неки фурфурилиден-*N,N*-бисамиди (1, 2), тј. осим алдехида алифатичног низа, супституисаних бензалдехида и фурфурала, други алдехиди нису употребљавани за синтезе бисамида.

Како смо у амидне остатке бисамида већ увели радикале с кондензованим, хетероцикличним и алицикличним прстеновима (3), то смо сада, настављајући радове о синтези и особинама симетричних бисамида, а у циљу проучавања њиховог бактерицидног и бактериостатичног дејства, покушали да те радикале уведемо и у алдехидне остатке бисамида. Стога смо кондензовали ацетамид (II) и бензамид (IV) с α-нафталинкарбоксалдехидом (I*a*), β-нафталинкарбоксалдехидом (I*b*), 9-антраценкарбоксалдехидом (I*c*), 3-пиренкарбоксалдехидом (I*d*) и α-тиофенкарбоксалдехидом (I*e*) и при томе добили следеће бисамиде: α-нафтилиден-*N,N*-бисацетамид (III*a*) у приносу од 63 %, β-нафтилиден-*N,N*-бисацетамид (III*b*) у приносу од 36 %, 9-антраценилиден-*N,N*-бисацетамид (III*c*) у приносу од 65 %, 3-пиренилиден-*N,N*-бисацетамид (III*d*) у приносу од 80 %, α-тиофенилиден-*N,N*-бисацетамид (III*e*) у приносу од 74 %, α-нафтилиден-*N,N*-бисбензамид (V*a*) у приносу од 75 %, β-нафтилиден-*N,N*-бисбензамид (V*b*) у приносу од 59 %, 9-антраценилиден-*N,N*-бисбензамид (V*c*) у приносу од 38 %, 3-пиренилиден *N,N*-бисбензамид (V*d*) у приносу од 75 % и α-тиофенилиден-*N,N*-бисбензамид (V*e*) у приносу од 68 %. Поред ових бисамида кондензован је α-нафталинкарбоксалдехид (I*a*) с формамидом (VI) и добивен је α-нафтилиден-*N,N*-бисформамид (VII) у приносу од 51 %.

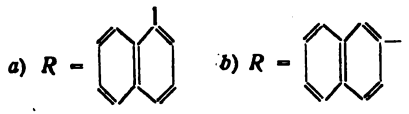
Digitized by Google

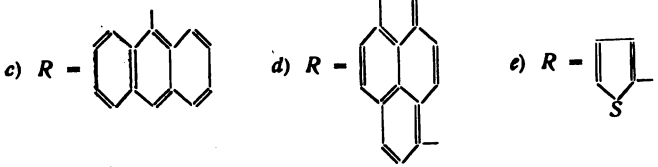


I II III

I IV V

I VI VII





Нови бисамиди добивени су на два начина: 1) загревањем алдехида и амида киселине на воденом купатилу у присуству анхидрида сирћетне киселине, по методи коју смо раније описали (2, 4) и 2) директним стапањем алдехида и амида на 100—130°. Као што се види из таблице 1 при кондензацији у присуству анхидрида сирћетне киселине (метода 1) добивени су много бољи приноси него методом стапања, с изузетком α нафтилиден-*N*,*N*-бисбензамида (V*a*) који постаје у бољем приносу када се полазни производи директно загревају на 125—130° и β-нафтилиден-*N*,*N*-бисацетамида (III*b*) који постаје у приближно истим количинама у оба случаја.

При кондензацијама алдехида и амида киселина у анхидриду сирћетне киселине, поред бисамида, постају и неки споредни производи као ацетил-бензамид односно диацетимид и одговарајући нитрил (5). У случају 9-антраценилиден-*N*,*N*-бисацетамида (III*c*) и 9-антраценилиден-*N*,*N*-бисбензамида (V*c*) изолована је и једна отворено жута супстанца, тачке топљења 195°, која вероватно постаје реакцијом 9-антраценкарбоксалдехида и сирћетне киселине, односно њеног анхи-

Digitized by Google

дрида, јер благим загревањем у вакуму као и хидролизом распада се на сирћетну киселину и полазни алдехид. О овом једињењу биће говора на другом месту.

Особине нових бисамида сличне су особинама раније описаних бисамида. Сви су бели и кристалишу у игличастим призмама. Једини је изузетак 9-антраценилиден-*N,N*-бисацетамид (III*c*) који се јавља у облику сјајних плочастих кристала отворено зелене боје. Сви досада описани бисамиди били су безбојни осим неколиких бисамида 6-нитропиперонала који су, према подацима из литературе (6), жуте боје. Награђени бисамиди топе се на високој температури (изнад 185°) с распадањем, с изузетком α-нафтилиден-*N,N*-бисбензамида (V*a*), β-нафтилиден-*N,N*-бисбензамида (V*b*) и β-нафтилиден-*N,N*-бисацетамида (III*b*) који се не распадају. Овај последњи делимично сублимује.

У погледу растворљивости ови бисамиди понашају се као и други досада познати алкилиден- и арилиден-*N,N*-бисамиди, што се може видети из таблице 3. Једини изузетак претставља 3-пиренилиден-*N,N*-бисацетамид и 3-пиренилиден-*N,N*-бисбензамид који се знатно теже растварају у свим органским растварачима и из којих много теже кристализују.

Да бисмо добили што боље резултате при синтези горе описаних бисамида испитивана је зависност приноса од количине употребљеног анхидрида сирћетне киселине (табл. 1, сл. 1). У свим проучаваним случајевима нађена је једна одређена количина анхидрида сирћетне киселине која одговара максималном приносу у бисамиду, а узимајући у обзир и растворљивост полазних производа. С повећавањем количине анхидрида сирћетне киселнне приноси брзо опадају. Ово смањење приноса је нарочито осетно код α-тиофенилиден-*N,N*-бисацетамида (табл. 1, сл. 1, крива *f*) и 9-антраценилиден-*N,N*-бисацетамида (таблица 1, сл. 1, криве *b* и *c*) код којих већ и мале промене у количини анхидрида сирћетне киселине изазивају знатне промене у приносу. Једини је изузетак примећен при кондензацији α-тиофенкарбоксалдехида с бензамидом; у овом случају промена количине анхидрида сирћетне киселине само незнатно утиче на принос у бисамиду (таблица 1, сл. 3, крива *a*).

Испитивали смо утицај количине анхидрида сирћетне киселине и на раније описане бисамиде ацеталдехида, пропионалдехида, бутиралдехида и бензалдехида (2) у жељи да побољшамо приносе при њиховом добивању, а у вези горе примећене правилности (таблица 2*). Нађено је да смањење количине анхидрида од 5 на 2,5 *ml* при кондензацији 0,02 мола алдехида знатно повећава приносе код етилиден-*N,N*-бисацетамида (од 67 на 98%), етилиден-*N,N*-бисбензамида

*) За сваки алдехид прво су назначени резултати описани у ранијем раду (2) а затим резултати добивени при садашњем испитивању.

Digitized by Google

Таблица I Table

Алдехид у моловима Aldehyde in moles	Амид у моловима Acid amide in moles	Анхидрид сирћетне киселине у ml Acetis anhydride in ccm	Време загревања у часовима Period of heating in hours	Температура Temperature	Принос бисамида Yield of bicamide
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Формамид Formamide 2 x 0,02	4	4	*ca* 100°	2,34 g 51,3 %
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	3	2,5	*ca* 100°	3,24 g 63,3 %
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	—	2,5	100-105°	2,80 g 54,7 %
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	7,5	5	*ca* 100°	3,30 g 43,4 %
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	15	5	*ca* 100°	2,10 g 27,6 %
α-Нафталинкарбоксалдехид α-Naphthaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	—	3	125-130°	5,70 g 75 %
β-Нафталинкарбоксалдехид β-Naphthaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	10	5	*ca* 100°	1,83 g 35,7 %
β-Нафталинкарбоксалдехид β-Naphthaldehyde 0,006	Ацетамид Acetamide 4 x 0,006	—	5	125°	0,60 g 36 %
β-Нафталинкарбоксалдехид β-Naphthaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	15	5	*ca* 100°	4,50 g 59,2 %

Digitized by Google

Таблица 1 Table

β-Нафталинкарбоксалдехид β-Naphthaldehyde 0,006	Бензамид Benzamide 3 x 0,006	—	4,5	115-120°	0,50 g 20,8 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	4	5	*ca* 100°	4,00 g 65,35 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	8	5	*ca* 100°	1,26 g 20,6 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	4	3,5	*ca* 100°	3,20 g 52,3 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	14	3,5	*ca* 100°	0,68 g 11,1 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,005	Ацетамид Acetamide 4 x 0,005	—	4	125°	0,30 g 19,6 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Бензамид Benzamid 3 x 0,02	10	3,5	*ca* 100°	3,26 g 37,9 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02	Бензамиде Benzamide 3 x 0,02	20	3,5	*ca* 100°	1,60 g 18,6 %
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,005%	Бензамид Benzamide 3 x 0,005	—	4	125°	0,25 g 11,6 %
3-Пиренкарбоксалдехид 3-Pyrenealdehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	10	5	*ca* 100°	5,30 g 80,3 %
3-Пиренкарбоксалдехид 3-Pyrenealdehyde 0,01	Ацетамид Acetamide 4 x 0,001	—	3,5	125-130°	1,70 g 51,5 %

Digitized by Google

Таблица 1 Table

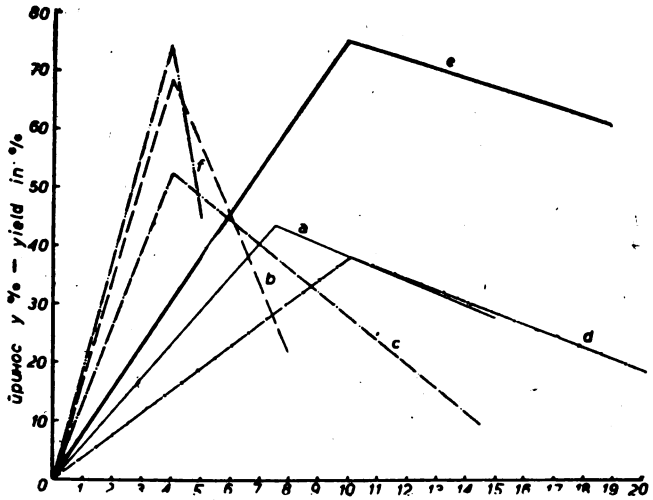
3-Пиренкарбоксалдехид 3-Pyrenealdehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0.02	20	3	*са* 100°	5,50 g 60,6 %
3-Пиренкарбоксалдехид 3-Pyrenealdehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	10	3	*са* 100°	6,80 g 74,9 %
3-Пиренкарбоксалдехид 3-Pyrenealdehyde 0,01	Бензамид Benzamide 3 x 0,01	—	3,5	120-125°	2,54 g 56 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	4	5	*са* 100°	3,15 g 74,3 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	5	5	*са* 100°	1,85 g 43,6 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	—	3,5	100-105°	1,68 g 39,5 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	7	5	*са* 100°	4,40 g 65,4 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	10	5	*са* 100°	4,60 g 68,5 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,05	—	3,5	120-125°	1,92 g 28,7 %

(од 48 на 90 %), бензилиден-*N,N*-бисбензамида (од 59 на 88 %) и пропилиден-*N,N*-бисацетамида (од 62 на 86%) (таблица 2, сл. 2, криве *a*, *b*, *c* и *d*).

Ако се при кондензацији пропионалдехида с ацетамидом количина анхидрида сирћетне киселине смањи испод 2,5 *ml*, напр. на 2 *ml*, принос опада (таблица 2, сл. 3, крива *c*). Код бензилиден-*NN*,-бисацетамида смањење анхидрида од 5 на

Digitized by Google

2,5 *ml* изазива незнатно опадање приноса (таблица 2, сл. 3, крива *b*), а код бутилиден-*N*,*N*-бисацетамида снижавање приноса је осетно и износи око 13% (таблица 2, сл. 3, крива *d*).



ml анхидрида сирћетне киселине на 0,02 мола алдехида
ccm of acetic anhydride for 0,02 mole of aldehyde

Слика 1 Figure

Утицај количине анхидрида сирћетне киселине на принос бисамида
Influence of amount of acetic anhydride upon the yield of bisamide

a) α-Нафтилиден-*N*, *N*-бисбензамид
α-Naphthylidene-*N*, *N*-bisbenzamide

b) 9-Антраценилиден-*N*, *N*-бисацетамид
9-Anthrylidene-*N*, *N*-bisacetamide

c) 9-Антраценилиден-*N*, *N*-бисацетамид (краће време загревања)
9-Anthrylidene-*N*, *N*-bisacetamide (shorter period of heating)

d) 9-Антраценилиден-*N*, *N*-бисбензамид
9-Anthracenilidene-*N*. *N*-bisbenzamid

e) 3-Пиренилиден-*N*, *N*-бисбензамид
3-Pyrenylidene-*N*, *N*-bisbenzamide

f) α-Тиофенилиден-*N*, *N*-бисаце амид
α-Thenylidene-*N*, *N*-bisacetamide

Из свега изложеног види се да при синтези бисамида у присуству анхидрида сирћетне киселине постоји једна одређена концентрација алдехида односно амида у анхидриду сирћетне киселине која даје најбоље приносе у бисамиду. Повећавањем или смањивањем количине анхидрида мења се концентрација полазних производа и принос опада. При одређивању најповољније количине анхидрида треба имати

Digitized by Google

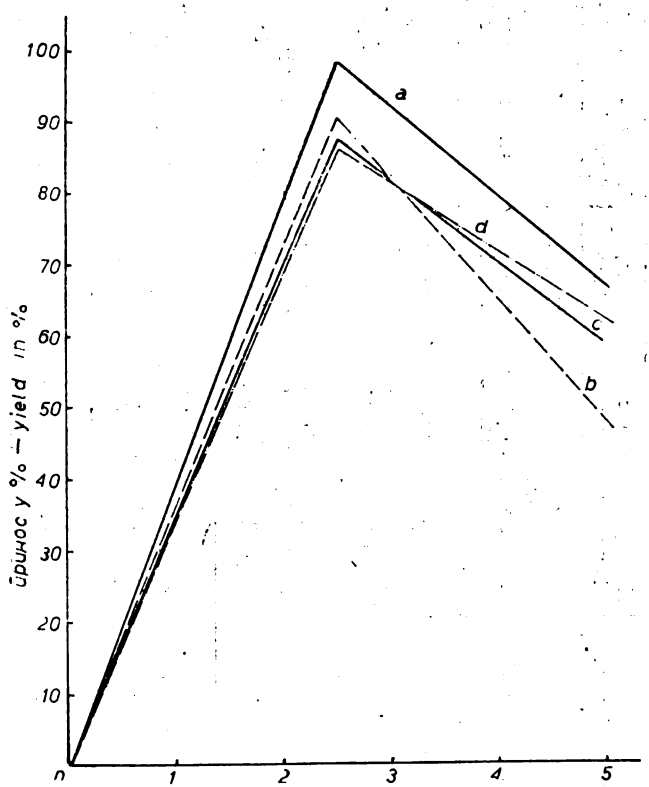
Таблица 2 Table

Загревање на воденом купатилу — Heating on the water-bath

Алдехид у моловима Aldehyde in moles	Амид у моловима Acid amide in moles	Анхидрид сирћетне киселине у ml Acetic anhydride in ccm	Време загревања у часовима Period of heating in hours	Принос бисамида Yield of bisamide
Ацеталдехид Acetaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	5	4	1,90 g 66,7 %
Ацеталдехид Acetaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	2,5	4	2,83 g 98,3 %
Ацеталдехид Acetaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	5	6	2,55 g 47,9 %
Ацеталдехид Acetaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	2,5	6	4,84 g 90,3 %
Пропионалдехид Propionaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	5	4	1,97 g 62,4 %
Пропионалдехид Propionaldehyde 0 02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	2,5	4	2,72 g 86,1 %
Пропионалдехид Propionaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	2	4	2,38 g 75,3 %
Бутиралдехид Butyraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	5	4	2,56 g 74,6 %
Бутиралдехид Butyraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 x 0,02	2,5	4	2,10 g 61,1 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 3 x 0,02	5	5	2,90 g 70,5 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 3 x 0,02	2,5	5	2,70 g 66,2 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	5	5	3,85 g 58,9 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 x 0,02	2,5	5	5,78 g 87,5 %

Digitized by Google

на уму да ће она зависити пре свега од растворљивости полазних и крајњих производа у анхидриду сирћетне кисе-



ml анхидрида сирћетне киселине на 0,02 мола алдехида
ccm of acetic anhydride for 0,02 mole of aldehyde

Слика 2 Figure

Утицај количине анхидрида сирћетне киселине на принос бисамида
Influence of amount of acetic anhidryde upon the yield of bisamide

a) Етилиден-*N*, *N*-бисацетамид
Ethylidene-*N*, *N*-bisacetamide

b) Етилиден-*N*, *N*-бисбензамид
Ethylidene-*N*, *N*-bisbenzamide

c) Бензилиден-*N*, *N*-бисбензамид
Benzylidene-*N*, *N*-bisbenzamide

d) Пропилиден-*N*, *N*-бисацетамид
Propylidene-*N*, *N*-bisacetamide

лине, а такође и од споредних реакција које се одигравају у току кондензације, а у којима учествује и сам анхидрид

Digitized by Google

Таблица 3 Table

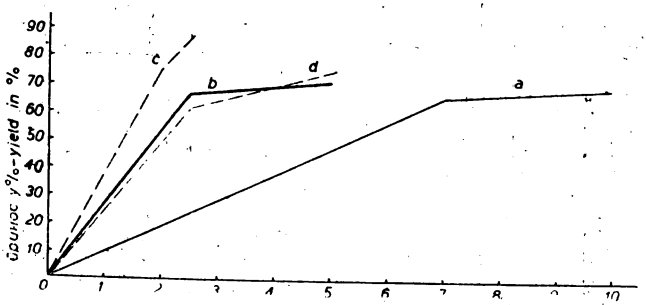
Бисамид Bisamide	Ацетон Acetone	Етанол Ethanol	Хлороформ Chloroform	Бензол Benzene	Етар Ether	Петролетар Petrolether	Вода Water
α-Нафтилиден-*N,N*-бисформамид α-Naphthylidene-*N,N*-bisformamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble
α-Нафтилиден-*N,N*-бисацетамид α-Naphthylidene-*N,N*-bisacetamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble
α-Нафтилиден-*N,N*-бисбензамид α-Naphthylidene-*N,N*-bisbenzamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble
β-Нафтилиден-*N,N*-бисацетамид β-Naphthylidene-*N,N*-bisacetamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble
β-Нафтилиден-*N,N*-бисбензамид β-Naphthylidene-*N,N*-bisbenzamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Раствора Soluble	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble

Digitized by Google

9-Антраценилиден-*N,N*-бисацетамид 9-Anthrylidene-*N,N*-bisacetamide	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble
9-Антраценилиден-*N,N*-бисбензамид 9 Anthrylidene-*N,N*-bisbenzamide	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Раствора на хладноћи Soluble in the cold	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble
3-Пиренилиден-*N,N*-бисацетамид 3-Pyrenylidene-*N,N*-bisacetamide	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble
3-Пиренилиден-*N,N*-бисбензамид 3-Pyrenylidene-*N,N*-bisbenzamide	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble	Нераствора Insoluble
α-Тиофенилиден-*N,N*-бисацетамид α-Thenylidene-*N,N*-bisacetamide	Раствора Soluble	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Раствора Soluble
α-Тиофенилиден-*N,N*-бисацетамид α-Thenylidene-*N,N*-bisbenzamide	Раствора Soluble	Раствора Soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Тешко раствора Sparingly soluble	Нераствора Insoluble	Тешко раствора Sparingly soluble

Digitized by Google

(постајање ацилованих амида, нитрила и др. (5)). Најзад, не треба заборавити да вероватно анхидрид при овим кондензацијама игра улогу поларног растварача и да и сам узима учешћа у механизму ове реакције, с једне стране, и да у току кондензације везује воду и претвара се у сирћетну киселину, с друге стране. Стога је разумљиво да и сувише мале количине анхидрида сирћетне киселине утичу на опадање приноса у бисамиду.



ml анхидрида сирћетне киселине на 0,02 мола ахдехида
ccm of acetic anhydride for 0,02 mole of aldehyde

Слика 3 Figure

Утицај количине анхидрида сирћетне киселине на принос бисамида
Influence of amount of acetic anhydride upon the yield of bisamide

a) α-Тиофенилиден-*N, N*-бисбензамид
α-Thenylidene-*N, N*-bisbenzamide

b) Бензилиден-*N, N*-бисацетамид
Benzylidene-*N, N*-bisacetamide

c) Пропилиден-*N, N*-бисацетамид
Propylidene-*N, N*-bisacetamide

d) Бутилиден-*N, N*-бисацетамид
Butylidene-*N,N*-bisacetamide

Треба још поменути да и трајање загревања, под иначе истим условима, утиче на принос бисамида, као што се то види на примеру 9-антраценилиден-*N,N*-бисацетамида (табл. 1, сл. 1, криве *b* и *c*), али о овоме фактору биће опширније говора у једном од идућих саопштења.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1) *Добивање бисамида из алдехида и амида киселина у присуству анхидрида сирћетне киселине*

Смеса алдехида и амида киселине узетих у односу 1:3 или 1:4 и ниже назначене количине анхидрида сирћетне киселине загревају се на воденом купатилу, у балону снабдевеним усправним кондензатором и заштићеним од влаге калцијум-хлоридном цеви. У свим случајевима,

Digitized by Google

изузев α-нафтилиден-*N*, *N*-бисформамида и 9-антраценилиден-*N*, *N*-бисамида, још за време загревања реакциона смеса очврсне. По завршеном загревању смеса се охлади на леду, процеди и изапере с мало етра. У неким случајевима из филтрата, таложењем етром, добива се још извесна количина бисамида.

2) *Добивање бисамида стапањем алдехида и амида киселина*

Смеса алдехида и амида киселине узетих у горе назначеном односу загревају се у парафинском купатилу на температури од 100-130°. На почетку загревања смеса се стопи а затим, при даљем загревању, очврсне. Амид који није учествовао у реакцији удаљи се екстракцијом реакционе смесе с око 30 *ml* хладне воде у случају ацетамида, а три пута са по 40 *ml* вреле воде ако су кондензације вршене с бензамидом. На крају, талог се изапере или екстрахује етром (око 50 *ml*) да би се удаљио алдехид који евентуално није реаговао и други споредни, у етру растворни, производи.

α-**Нафтилиден-*N*, *N*-бисформамид** (VII)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — α-Нафталинкарбоксалдехид (7) (3,12 *g*, 0,02 мола), формамид (3,6 *g* 2 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (4 *ml*) загревају се 4 часа на воденом купатилу. Из охлађене реакционе смесе, таложењем етром, добивено је 2,34 *g* (51,3 %) отворено жуте кристалне супстанце, т. т. 147°. Сирова супстанца (1 *g*) раствори се у 60 *ml* вруће воде и прокува са животињским угљем. После још три поновљене кристализације из воде бели бисамид се топи на 185,5° (с распадањем).

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{12}O_2N_2$ (228,24): *N*, 12.27 %.
Нађено: *N*, 11.92 %.

α-**Нафтилиден-*N*, *N*-бисацетамид** (IIIa)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — α-Нафталинкарбоксалдехид (4,72 *g*, 0,02 мола), ацетамид (4,72 *g*, 4 · 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (8 *ml*) загревају се 2,5 часа на воденом купатилу. Добивено је 3,24 *g* (63,3 %) сирове супстанце, т. т. 244°. После три кристализације из смесе метанол-ацетон пречишћен бисамид, у облику белих игличастих кристала, топи се на 249° (с распадањем)

2) *Добивен стапањем.* — α-Нафталинкарбоксалдехид (3,12 *g*, 0,02 мола) и ацетамид (4,72 *g*, 4 · 0,02 мола) загревају се 2,5 часа на 100-105°. Добивено је 2,8 *g* (54,7 %) сирове супстанце, т. т. 242-243°, која је прекристалисана као под 1).

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256,29): *N*, 10.93 %.
Нађено: *N*, 11.16 %.

α-**Нафтилиден-*N*, *N*-бисбензамид** (Va)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — α-Нафталинкарбоксалдехид (3,12 *g*, 0,02 мола), бензамид (7,26 *g*, 3 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (7,5 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 3,8 *g* (43,4 %) сирове супстанце, т. т. 244°, која је прекристалисана три пута из смесе етанол-ацетон. Бели игличасти кристали, т. т. 245°.

Када се на исту количину алдехида и амида киселине узме 15 *ml* анхидрида сирћетне киселине добива се 2,1 *g* (27,6 %) сирове супстанце, т. т. 244°.

Digitized by Google

2) *Добивен стапањем.* — α-Нафталинкарбаксалдехид (3,12 *g*, 0,02 мола) и бензамид (7,26 *g*, 3 · 0,02 мола) загревају се 8 часа у парафинском купатилу на 125-130°. Добивено је 5,7 *g* (75 %) сирове супстанце, т. т. 245°.

Анализа:

Израчунато за $C_{25}H_{20}O_2N_2$ (380,48): *N*, 7.36 %.
Нађено: *N*, 7.43 %.

β-Нафтилиден-*N*, *N*-бисацетамид (III*b*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — β-Нафталинкарбоксалдехид (8) (3.12 *g*, 0,02 мола), ацетамид (4,72 *g*, 4 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Цеђењем добивено је 1,55 *g* беле кристалне супстанце, а накнадним таложењем етром још 0,28 *g*, т. т. 247,5°. Принос 36 %. После три кристализације из смесе етанол-ацетон добивени игличасти кристали топе се на 250° (делимично сублимују).

2) *Добивен стапањем.* — β-Нафталинкарбоксалдехид (1 *g*, 0,006 мола) и ацетамид (1,51 *g*, 4 x 0,006 мола) загревају се 5 часова на 125°. Добивено је 0,6 *g* (36 %) сирове супстанце, т. т. 247°.

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256,29): *N*, 10.93 %.
Нађено: *N*, 11.09 %.

β-Нафтилиден-*N*,-*N*-бисбензамид (V*b*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — β-Нафталинкарбоксалдехид (3,12 *g*, 0,02 мола), бензамид (7,26 *g*, 3 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (15 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 2,39 *g* беле кристалне супстанце, т. т. 246°. Накнадним таложењем филтрата етром добива се још 2,19 *g*. Принос 59,3 %. Прекристалисан три пута из смесе метанол-ацетон бисамид, у облику белих игличастих кристала, топи се на 248°.

2) *Добивен стапањем.* — β-Нафталинкарбоксалдехид (1 *g*, 006 мола) и бензамид (2,3 *g*, 3 0,006 мола) загревају се 4,5 часа на 115-120°. Добивено је 0,5 *g* сирове супстанце, т. т. 246-247°. Принос 20,8 %.

Анализа:

Израчунато за $C_{25}H_{20}O_2N_2$ (380,41): *N*, 7.36 %.
Нађено: *N*, 7.35 %.

9-Антраценилиден-*N*,*N*-бисацетамид (III*c*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — 9-Антраценкарбоксалдехид (9) (4,12 *g*, 0,02 мола), ацетамид (4,72 *g*, 4 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (4 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. При хлађењу из реакционе смесе кристализује отворено жута супстанца, т. т. 195°*, која се одвоји цеђењем, а из филтрата се бисамид таложи етром. Добивено је 4 *g* отворено зелене кристалне супстанце, т. т. 236°. Принос 65,35 %. После четири кристализације из метанола (с додатком мале количине животињског угља), чист бисамид у облику отворено зелених плочастих призама топи се на 240—241° (с распадањем).

Кад се на исту количину алдехида и амида киселине употреби 8 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а остали услови остану непромењени, добива се 1,26 *g* (20,6 %) сирове супстанце, т. т. 220°.

* О овој супстанци биће говора у једном другом саопштењу.

Digitized by Google

Ако се време загревања скрати на 8,5 часа, исте размере алдехида и амида киселине са 4 *ml* анхидрида сирћетне киселине дају 3,2 *g* (52.3 %) сировог бисамида; повећавањем количине анхидрида сирћетне киселине на 14 *ml*, под истим условима, принос знатно опада и добива се свега 0,6 *g* (11,1 %) бисамида.

2) *Добивен стапањем.* — 9-Антраценкарбоксалдехид (1.08 *g*, 0,005 мола) и ацетамид (1,18 *g*, 4 x 005 мола) загревају се 4 часа на 125°. Добивено је 0,8 *g* сирове супстанце, т. т. 235—236°. Принос 19,6 %.

Анализа:

Израчунато за $C_{19}H_{18}O_2N_2$ (306,35): *N*, 9 15 %.
Нађено: *N*, 9.13 %.

9-Антраценилиден-*N,N*-бисбензамид (V*c*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — 9-Антраценкарбоксалдехид (4,12 *g*, 0,02 мола), бензамид (7,26 *g*, 8 x 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 8,5 часа на воденом купатилу. Из охлађене интензивно жуте реакционе смесе бисамид се таложи етром. Добивено је 8,26 *g* беле кристалне супстанце, т. т. 195°. Принос 37,9 %. После 4 кристализације из метанола (при првој кристализацији додаје се и мала количина животињског угља) бисамид се топи на 200° (с распадањем).

Када се на исту количину алдехида и амида киселине узме 20 *ml* анхидрида сирћетне киселине, после 5 часова загревања добива се 1,6 *g* (18,6 %) сирове супстанце, т. т. 195°.

2) *Добивен стапањем.* — 9-Антраценкарбоксалдехид (1,08 *g*. 0,005 мола) и бензамид (1,82 *g*, 3 x 0,005 мола) загревају се 4 часа на 125°. Добивено је 0,25 *g* (11,6 %) белог кристалног бисамида, т. т. 190°, који се после кристализације из метанола топи на 200°.

Анализа:

Израчунато за $C_{29}H_{22}O_2N_2$ (430,38): *N*, 6.51 %.
Нађено: *N*, 6.32 %.

3-Пиренилиден-*N,N*-бисацетамид (III*d*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — 3-Пиренкарбоксалдехид(10) (4,6 *g*, 0,02 мола), ацетамид (4,72 *g*, 4 x 0 02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 5,30 *g* сирове супстанце, т. т. 245°, у приносу од 80,3 %. Да би се пречистио, бисамид (0,5 *g*) је растворен у 300 *ml* пиридина загревањем на воденом купатилу, раствор је процеђен, а пиридин удаљен дестилацијом у вакуму. Добивена супстанца екстрахује се два пута са по 100 *ml* кључалог етанола, процеди и осуши у вакуму. Овако добивени кристали топе се на 256° (с распадањем).

2) *Добивен стапањем.* — 3-Пиренкарбоксалдехид (2,3 *g*, 0,01 мол) и ацетамид (2,36 *g*, 4 x 0.01 мол) загревају се 3,5 часа на 125–130°. Добивено је 1,7 *g* сирове супстанце, т. т. 230°, у приносу од 51,5 %.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330,37): *N*, 8.48 %.
Нађено: *N*, 8,49 %.

3-Пиренилиден-*N, N*-бисбензамид (V*d*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — 3-Пиренкарбоксалдехид (4,6 *g*, 0,02 мола), ацетамид (7,24 *g*, 3 x 0.02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 8 часа на воденом

Digitized by Google

купатилу. Добивено је 6,8 *g* беле кристалне супстанце, т. т. 251°, у приносу од 74,9 %. Сирови бисамид (2 *g*) раствори се у 250 *ml* пиридина и на топлоти додаје се етанол до слабог замућења, а затим се раствор стави на лед. Кристализација је поновљена још два пута, при чему се добива супстанца, т. т. 251° (с распадањем).

Када се употреби 20 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а сви остали услови остану исти, добива се 5,50 *g* (60,6 %) сирове супстанце, т. т. 251°.

2) *Добивен стапањем.* — 3-Пиренкарбоксалдехид (2,3 *g*, 0,01 мол) и бензамид (3,62 *g*, 3 x 0,01 мол) загревају се 3,5 часа на 120-125°. Добивено је 2,54 *g* сирове супстанце, т. т. 250°, у приносу од 56 %.

Анализа:

Израчунато за $C_{31}H_{22}O_2N_2$ (454,5): *N*, 6.16 %.
Нађено: *N*, 613 %.

α-Тиофенилиден-*N*, *N*-бисацетамид (III*e*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — α-Тиофенкарбоксалдехид (II) (2,24 *g*, 0,02 мола), ацетамид (4,72 *g*, 4 · 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (4 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 3,15 *g* беле кристалне супстанце, т. т. 225°. Принос 74,3 %. После три кристализације из етанола бисамид се топи на 241,5° (с распадањем).

Када се употреби 5 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а сви остали услови остану исти, добива се 1,85 *g* (43,6 %) сирове супстанце, т. т. 239°.

2) *Добивен стапањем.* — α-Тиофенкарбоксалдехид (2,24 *g*, 0,02 мола) и ацетамид (4,72 *g*, 4 · 0,02 мола) загревају се 3,5 часа на 100-105°. Добивено је 1,68 *g* (39,5 %) сирове супстанце, т. т. 235°.

Анализа:

Израчунато за $C_9H_{12}O_2N_2S$ (212,27): *N*, 13.20 %.
Нађено: *N*, 13.18 %.

α-Тиофенилиден-*N*, *N*-бисбензамид (V*e*)

1) *Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине.* — α-Тиофенкарбоксалдехид (2,24 *g*, 0,02 мола) бензамид (7,26 *g*, 3 x 02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 4,6 *g* беле кристалне супстанце, т. т. 210°, у приносу од 68,5 %. После три кристализације из смесе етанол-ацетон чист бисамид, у облику белих игличастих кристала, топи се на 217,5° (с распадањем).

Када се употреби 7 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а сви остали услови остану исти, добива се 4,40 *g* (65,4 %) сирове супстанце, т. т. 210°.

2) *Добивен стапањем.* — α-Тиофенкарбоксалдехид (2,24 *g*, 0,02 мола) и бензамид (7,26 *g* 3 x 0,02 мола) загревају се 3,5 часа на 120-125°. Добивено је 1,92 *g* сирове супстанце, т. т. 210° Принос. 28,7 %.

Анализа:

Израчунато за $C_{19}H_{16}O_2N_2S$ (336,40): *N*, 8.33 %.
Нађено: *N*, 8.03 %.

Етилиден-*N*, *N*-бисацетамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Ацеталдехид (1,76 *g*, 0,04 мола), ацетамид (9,44 *g*, 4 x 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 4 часа на воденом купатилу. Добивено је 3,8 *g* (66,7 %) сирове супстанце, т. т. 175°. Прекристалисано из етанола, т. т. 180°.

Digitized by Google

Када је смањена количина анхидрида сирћетне киселине на 5 *ml* добивено је 5,66 *g* (98,3 %) сирове супстанце, т. т. 180.

Етилиден-*N*, *N*-бисбензамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Ацеталдехид (1,76 *g*, 0,04 мола), бензамид (14,52 *g*, 3×0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 6 часова на воденом купатилу. Добивено је 5,1 *g* (47,9 %) сирове супстанце, т. т. 179°. После четири кристализације из етанола бисамид се топи на 215°.

Ако се смањи количина анхидрида сирћетне киселине на 5 *ml* реакциона смеса очвршћава већ при загревању. Цеђењем добива се 9,68 *g* (90,3 %) сирове супстанце, т. т. 170°.

Пропилиден-*N*, *N*-бисацетамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Пропионалдехид (2,32 *g*, 0,04 мола), ацетамид (9,44 *g*, 4×0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 4 часа на воденом купатилу. Охлађена реакциона смеса таложи се етром. Добивено је 8,9 *g*, (62,4 %), т. т. 189°. Прекристалисано два пута из етанола, т. т. 190,5°.

Када се употреби 5 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а остали услови остану непромењени, реакциона смеса по хлађењу кристаласто очврсне, а цеђењем се добива 4.27 *g* сировог производа. Накнадним таложењем с етром добива се још 1,17 *g*. Укупни принос у бисамиду износи 86,1 %.

При истим размерама алдехида и амида киселине са 4 *ml* анхидрида сирћетне киселине, добива се 4,5 *g* сирове супстанце, а накнадним таложењем етром још 0,25 *g*. Принос 75,8 %.

Бутилиден-*N*, *N*-бисацетамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Бутиралдехид (2,88 *g*, 0,04 мола), ацетамид (9,44 *g*, 4×0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 4 часа на воденом купатилу. Охлађена реакциона смеса таложена је етром. Добивено је 5,13 *g* (74,6 %) сирове супстанце, т. т. 185°. Прекристалисано два пута из етанола, т. т. 189°

Ако се на исту количину алдехида и амида киселине употреби само 5 *ml* анхидрида сирћетне киселине принос опада и добива се свега 4,2 *g*. (61,1 %) сирове супстанце.

Бензилиден-*N*, *N*-бисацетамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Бензалдехид (4,24 *g*, 0,04 мола), ацетамид (7,08 *g*, 3×0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 5,8 *g* (70,5 %) сирове супстанце, т. т. 244°. Прекристалисана из етанола, т. т. 245°.

Када се на исту количину алдехида и амида киселине узме 5 *ml* анхидрида сирћетне киселине, после 5 часова загревања добива се 5,4 *g* (66,2 %) сирове супстанце, т. т. 244°.

Бензилиден-*N*, *N*-бисбензамид (2)

Добивен у присуству анхидрида сирћетне киселине. — Бензалдехид (4,24 *g*, 0,04 мола), бензамид (14,52 *g*, 3×0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (10 *ml*) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Добивено је 7,70 *g* (58,9 %) сирове супстанце, т. т. 221°.

Када се употреби 5 *ml* анхидрида сирћетне киселине, а сви остали услови остану исти, добива се 11,56 *g* (87,5 %).

Digitized by Google

Иввод

Кондензацијом алдехида који у α-положају садрже кондензоване и хетероцикличне прстенове с формамидом, ацетамидом и бензамидом, добивено је једанаест нових симетричних бисамида, у приносима од 36-80 %. Употребљени су α-нафталинкарбоксалдехид, β-нафталинкарбоксалдехид, 9-антраценкарбоксалдехид, 3-пиренкарбоксалдехид и α-тиофенкарбоксалдехид.

Ови бисамиди добивени су било загревањем амида и алдехида у присуству анхидрида сирћетне киселине или директним стапањем полазних производа. Прва метода дала је у већини случајева боље приносе.

Испитиван је утицај количине анхидрида сирћетне киселине на принос бисамида и нађено је да за сваки алдехид постоји једна одређена количина анхидрида при којој се добивају оптимални приноси. Слична зависност утврђена је и за неке раније описане бисамиде, па је, на основу тога, осетно повећан принос при њиховом добивању (за 24-42 %).

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 7 јуна 1955

Хемиски институт
Београд
Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

SUMMARY

Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. I.

by

Gjorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Jelena Bojanović and Vera Vandjel

Besides alkylidene- and arylidene-N,N-bisamides only some furfurylidene-N,N-bisamides (1,2) have been so far prepared, i e. besides aliphatic aldehydes, substituted benzaldehydes and furfural, no other aldehydes have been used in the synthesis of symmetrical bisamides.

As already reported (3) we have synthesized several bisamides containing condensed, heterocyclic and alicyclic rings in the amide rest of the molecule. Continuing our studies on the preparation and properties of symmetrical bisamides and in

Digitized by Google

view of investigating their bacteriostatic and bactericidal activity, we have attempted to introduce these radicals in the aldehyde rest of the bisamides. Therefore, acetamide (II) and benzamide (IV) were condensed with α-naphthaldehyde (Ia), β-naphthaldehyde (Ib), 9-anthraldehyde (Ic), 3-pyrenealdehyde (Id) and α-thiophenealdehyde (Ie) and the following bisamides were obtained: α-naphthylidene-N,N-bisacetamide (IIIa) (63 %), β-naphthylidene-N,N-bisacetamide (IIIb) (36 %), 9-anthrylidene-N,N-bisacetamide (IIIc) (65 %), 3-pyrenylidene-N,N-bisacetamide (IIId) (80 %), α-thenylidene-N,N-bisacetamide (IIIe) (74 %), α-naphthylidene-N,N-bisbenzamide (Va) (75 %), β-naphthylidene-N,N-bisbenzamide (Vb) (59 %), 9-anthrylidene-N,N-bisbenzamide (Vc) (38 %), 3-pyrenylidene-N,N-bisbenzamide (Vd) (75 %) and α-thenylidene-N,N-bisbenzamide (Ve) (68 %). α-Naphthaldehyde was also condensed with formamide giving the corresponding bisformamide (VII) in 51 % yield.

The new bisamides were prepared in two ways: 1) by heating the aldehyde and acid amide on the water-bath in the presence of acetic anhydride (2,4), and 2) by melting the aldehyde and amide at 100-130°.

As can be seen from Table 1 the first procedure gave usually much better yields, with the exception of α-naphthylidene-N,N-bisbenzamide (Va) which was prepared in higher yield by method 2) and β-naphthylidene-N,N-bisacetamide (IIIb) which was obtained in nearly equal amounts by both procedures.

When the reaction was carried out in acetic anhydride (procedure 1), several by-products were also identified, such as acylated amides and nitriles (5). In the case of 9-anthraldehyde (Ic), a pale yellow substance melting at 195° was isolated, which is probably a reaction product of the aldehyde and acetic acid or its anhydride, and whose properties and constitution will be described in another paper.

The new bisamides have similar properties to the bisamides formerly described. With the exception of 9-anthrylidene-N,N-bisacetamide (IIIc) which is pale green, they are all colorless, crystalline solids which melt at high temperatures (above 185°), mostly with decomposition or partial sublimation. Their solubilities in various solvents are given in Table 3.

In order to obtain optimum yields in the synthesis of the bisamides just described, the dependence of yield on the amount of acetic anhydride used as solvent was investigated (Table 1, Figure 1), and it was found that in each case there exists a certain definite quantity of acetic anhydride which corresponds to the highest possible yield. By increasing the amount of anhydride the yields rapidly decrease, as clearly demonstrated by α-thenylidene-N,N-bisacetamide (Table 1, Figure 1, curve *f*) and 9-anthrylidene-N,N-bisacetamide (Table 1, Figure 1, curves *b* and *c*); even small changes in the amount of solvent produce a remarkable variation of yield. α-Thenylidene-N,N-bisbenzamide,

Digitized by Google

however, behaves somewhat differently; its yield is only slightly influenced (and in the opposite way) by increasing the amount of acetic anhydride (Table 1, Figure 3, curve *a*).

The influence of the amount of solvent upon the yield of bisamide was also studied in the case of other, previously described bisamides (2) (Table 2). It was found that, when using 0,02 mole of aldehyde for the condensation, a decrease from 5 to 2,5 ccm of acetic anhydride produced a big increase of yield in the case of ethylidene-N,N-bisacetamide (from 67 to 98%), ethylidene-N,N-bisbenzamide (from 48 to 90%), benzylidene-N,N-bisbenzamide (from 59 to 88%) and propylidene-N,N-bisacetamide (from 62 to 86%) (Table 2, Figure 2, curves *a*, *b*, *c*, *d*). By decreasing the amount of anhydride below 2,5 ccm (e. g. down to 2 ccm) the yield again decreases, as shown in the case of propylidene-N,N-bisacetamide (Table 2, Figure 3, curve *c*). By benzylidene- and butylidene-N,N-bisacetamides optimum yields are obtained by using 5 ccm of solvent; with 2,5 ccm a slight decrease in yield is observed (Table 1, Figure 3, curve *b* and *a*).

From what has been said, it follows that in the synthesis of bisamides in the presence of acetic anhydride there exists a most favorable concentration of aldehyde and acid amide in acetic anhydride, which furnishes optimum yields of bisamide. By increasing or decreasing the amount of anhydride the concentration of the starting products changes and the yield decreases. When determining the most favorable amount of solvent, the following points should be taken in consideration: the solubilities of the starting products and bisamides in acetic anhydride, the side reactions which occur in the condensation and in which acetic anhydride participates (the formation of acylated amides, nitriles etc. (5), the fact that acetic anhydride probably plays the role of a polar solvent and therefore participates itself in the mechanism of this condensation, and the fact that in the course of the condensation it reacts with water giving acetic acid. For these reasons it is readily understood why big and small amounts of acetic anhydride cause the yield of bisamide to decrease.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd
Institute of Chemistry
Beograd
Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 7, 1955

Digitized by Google

Литература

1) *Beaucourt, K.*, Monatsh., **49**, 1 (1928); *Polya, J. B., Spotswood, T. A.*, Rec. trav. chim., **70**, 269 (1951)
2) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 579 (1953)
3) *Бојановић, Ј., Ванђел, В., Михаиловић, Љ. М., Стефановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 267 (1955)
4) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952)
5) *Стефановић, Ђ., Михаиловић, Љ. М., Ванђел, В., Бојановић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 439 (1955)
6) *Pandya, K. C., Varghese, P. G.*, Proc. Indian Acad. Sci., **14A**, 25 (1941); Chem. Abstracts, **36**, 1308 (1942)
7) *Angyal, S. J., Tetaz, J. R., Wilson, J. G.*, Org. Syntheses, **30**, 67 (1950); *Price, C. C., Voong, S. T.*, J. Org. Chem., **14**, 111 (1949)
8) *Williams, J. W.*, Org. Syntheses, **23**, 63 (1943)
9) *Fieser, L. F., Hartwell, J. L., Jones, J. E.*, Org. Syntheses, **20**, 11 (1940)
10) *Vollmann, H., Becker, H., Corell, M., Streeck, H.*, Ann., **531**, 35, 107 (1937)
11) *Weston, A. W., Michaels, R. J.*, Org. Syntheses, **31**, 108 (1951); J. Am. Chem. Soc., **72**, 1422 (1950)

Digitized by Google

Digitized by Google

Споредни производи добивени при синтези бисамида кондензацијом алдехида и амида киселина у анхидриду сирћетне киселине

од

Ђорђа Стефановића, Михаила Љ. Михаиловића, Вере Ванђел и Јелене Бојановић

При кондензацији 9-антраценкарбоксалдехида с бензамидом у анхидриду сирћетне киселине загревањем на око 100° (1), према већ раније описаној методи (2, 3), примећено је да поред одговарајућег бисамида постају и неке друге супстанце у мањим количинама. Тако је нађено да се, под условима наведеним у таблици 1, гради ацетил-бензамид (тачке топљења 117°), у приносу од 9-19%. Нађена је и једна жута кристална супстанца, тачке топљења 195°, која претставља реакциони производ 9-антраценкарбоксалдехида и анхидрида сирћетне киселине.*

Да би се утврдило да ли се слична једињења граде и при кондензацији других алдехида и амида киселина или је ово само изолован случај, испитивани су реакциони производи при кондензацији неколиких алдехида и амида киселина (таблица 2), и то од алдехида: бензалдехид, α-тиофенкарбоксалдехид, 3-пиренкарбоксалдехид, а од амида: ацетамид и бензамид.** У свим случајевима нађено је да се граде диацил-имини, и то у приносима од 6-14%. Међутим, једињења која би претстављала реакциони производ алдехида и анхидрида сирћетне киселине, као у случају 9-антраценкарбоксалдехида, нису нађена.

Поставља се питање да ли диацил-имини постају као интермедијарна једињења при добивању бисамида када се ради у присуству анхидрида сирћетне киселине, или су производи споредних реакција. Претпоставка да су диацил-имини интермедијарна једињења није вероватна јер, као што је утврђено (4), код моносупституисаних амида водоник на азоту

---

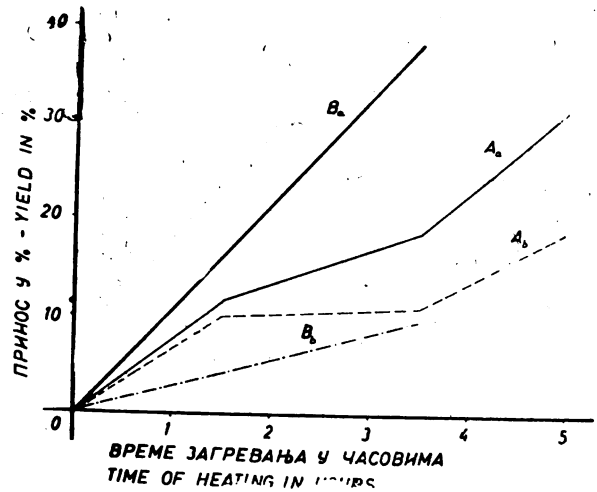
* О структури и особинама овог једињења биће говора у посебном саопштењу.

** Податке о бисамидима који постају при овим кондензацијама видети у литератури под (1).

Digitized by Google

није толико реактиван да би реаговао с кисеоником алдехидне групе. Да је то тако и код диацил-имина потврђено је огледом; ацетил-бензамид и бензалдехид узети у односу 2:1, у присуству анхидрида сирћетне киселине, нису уопште реаговали на око 100°.

Да би се утврдило који фактори утичу на принос диацил-имина, као и да ли принос у бисамиду зависи од



Слика 1 Figure

A. Кондензације 9-антраценкарбоксалдехида и бензамида у анхидриду сирћетне киселине
Condensation of 9-anthraldehyde with benzamide in acetic anhydride
a) Бисамид
Bisamide
b) Ацетил-бензамид
Acetylbenzamide

B. Кондензације као под *A* само са мањом количином анхидрида сирћетне киселине
Condensation of the same products using less acetic anhydride
a) Бисамид
Bisamide
b) Ацетил-бензамид
Acetylbenzamide

количине награђеног диацил-имина, испитиване су кондензације алдехида и амида у анхидриду сирћетне киселине под различитим експерименталним условима; исто тако проучавана је и реакција самог амида и анхидрида сирћетне киселине под истим условима.

Као што се може видети из таблице 1 и сл. 1, при кондензацији 9-антраценкарбоксалдехида и бензамида, с трајањем

Digitized by Google

загревања приноси се повећавају, како у бисамиду тако и у ацетил-бензамиду (криве *A, a* и *A, b*). Смањење количине анхидрида сирћетне киселине код 9-антраценкарбоксалдехида повољно утиче на брзину реакције грађења бисамида, али приноси у ацетил-бензамиду при тим условима се донекле

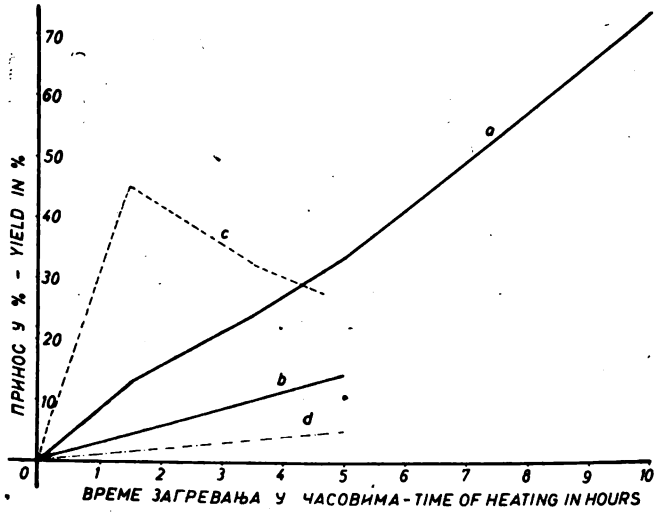
Таблица 1 Table

Алдехид Aldehyde	Амид Amide	Анхидрид сирћетне киселине Acetic anhydride	Време загревања Period of heating	9-Антраценилиден-*N,N*-бисбензамид 9-Anthracenylidene-*N,N*-bisbenzamide	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide	Супстанца тачке топљења 195° Compound m. p. 195°	Смеса алдехида и супстанце, т.т. 195° Mixture of aldehyde and compound m. p. 195°
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,01 мол - mole	Бензамид Benzamide 3 × 0,01 мола moles	10 ccm	1,5 час hour	0,5 g 11,6%	0,49 g 10%	2,89 g	0,77 g
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,01 мол - mole	Бензамид Benzamide 3×0,01 мола moles	10 ccm	3,5 часа hours	0,8 g 18,6%	0,54 g 11%	1,2 g	2,1 g
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,02 мол - mole	Бензамид Benzamide 3×0,02 мола moles	10 ccm	3,5 часа hours	3,26 g 37,9%	0,94 g 9,6%	2,8 g	1,78 g
9-Антраценкарбоксалдехид 9-Anthraldehyde 0,01 мол - mole	Бензамид Benzamide 3×0,01 мола moles	10 ccm	5 часова hours	1,34 g 31,2%	0,91 g 18,6%	0,1 g	2,32 g

смањују (праве *B, a* и *B, b*). С друге стране, трајање загревања и већа количина анхидрида сирћетне киселине повећавају приносе ацетил-бензамида из самог бензамида и анхидрида сирћетне киселине (таблица 3, сл. 2, крива *a*, права *b*). На вишој температури повећава се брзина реакције грађења ацетил-бензамида; тако на 140—145°, после један и по час

Digitized by Google

загревања принос у ацетил-бензамиду износи 45%. Међутим, дужим загревањем на овој температури принос брзо опада (таблица 4, сл. 2, крива *c*), вероватно услед распадања награђеног ацилованог амида. При овим температурама, у свим случајевима, употребљени бензамид после реакције није могао више да се докаже.



Слика 2 Figure

Диацил-имини добивени из амида и анхидрида сирћетне киселине
Acylated amides obtained from the corresponding acid amides and acetic anhydride

a) Ацетил-бензамид
Acetylbenzamide

b) Ацетил-бензамид добивен с мањом количином анхидрида сирћетне киселине
Acetylbenzamide, using less acetic anhydride

c) Ацетил-бензамид добивен на температури од 140—145°
Acetylbenzamide formed at 140 – 145°

d) Диацетимид
Diacetimide

Упоређујући криву приноса ацетил-бензамида који постаје при добивању 9-антраценилиден-*N,N*-бисбензамида (слика 1, крива *A*, *b*) с кривом постајања ацетил-бензамида из бензамида и анхидрида сирћетне киселине, под сличним условима (сл. 2, крива *a*), види се да је принос ацетил-бензамида, у отсуству 9-антраценкарбоксалдехида, знатно виши. Из овога се може закључити да реакција при којој постаје бисамид омета односно смањује брзину грађења ацилованог бензамида. Исти је случај и при кондензацији бензалдехида

Digitized by Google

и бензамида (таблица 2, сл. 3, криве *B, a* и *B, b*) где постоје слични односи у приносима између ацетил-бензамида и бисамида, с једне стране, и ацетил-бензамида који постаје у

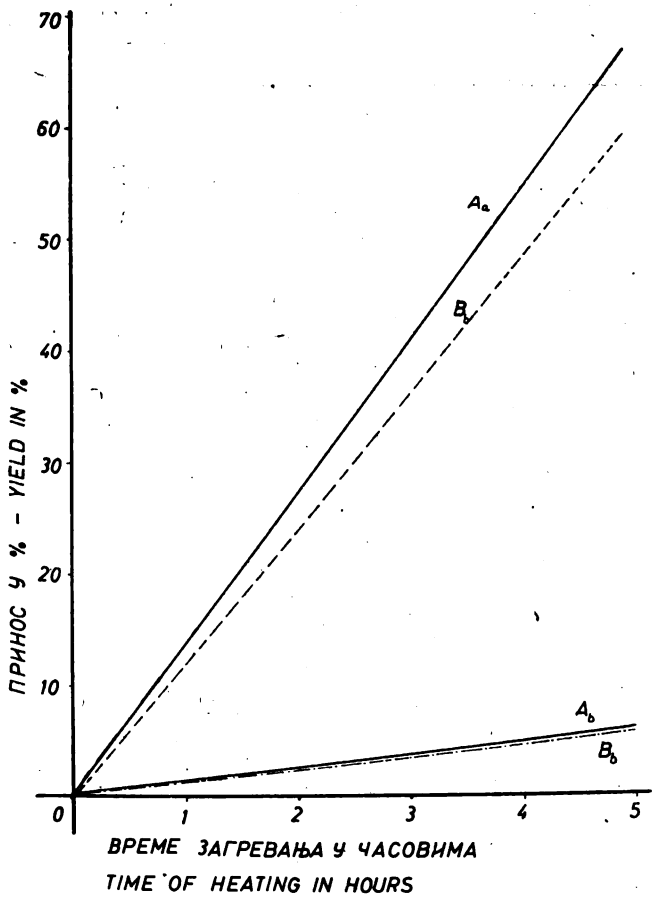
Таблица 2 Table

Алдехид Aldehyde	Амид Amide	Анхидрид сирћетне киселине Acetic anhydride	Време загревања Period of heating	Бисамид Bisamide	Диацил-имин Diacylimine	Нитрил Nitrile
Бензалдехид Benzaldehyde 0,04 мола - mole	Ацетамид Acetamide 3×0,04 мола moles	10 ccm	5 часова hours	Бензилиден-*N,N*-бисацетамид Benzylidene-*N,N*-bisacetamide 5,42 g 66,4 %	Диацетимид Diacetimide 0,72 g 5,9 %	—
Бензалдехид Benzaldehyde 0,04 мола - mole	Бензамид Benzamide 3×0,04 мола moles	10 ccm	5 часова hours	Бензилиден-*N,N*-бисбезамид Benzylidene-*N,N*-bisbenzamide 7,7 g 58,9 %	Ацетилбензамид Acetylbenzamide 1,15 g 5,9 %	Бензонитрил Benzonitrile 1,3g 10 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,04 мола - mole	Бензамид Benzamide 3×0,04 мола moles	20 ccm	5 часова hours	—	—	Бензонитрил Benzonitrile 1,8 g 14,5 %
α-Тиофенкарбоксалдехид α-Thiophenealdehyde 0,02 мола - mole	Бензамид Benzamide 3×0,02 мола moles	7 ccm	5 часова hours	α-Тиофенилиден-*N,N*-бисбензамид α-Thiophenylidene-*N,N*-bisbenzamide 4,4 g 65,5 %	Ацетилбензамид Acetylbenzamide 1,32 g 13,5 %	—
3-Пиренкарбоксалдехид Pyrene-3-aldehyde 0,005 мола - mole	Бензамид Benzamide 3×0,005 мола moles	5 ccm	3 часа hours	3-Пиренилиден-*N,N*-бисбензамид 3-Pyrenylidene-*NN*-bisbenzamide 1,37 g 60,4 %	Ацетилбензамид Acetylbenzamide 0,19 g 11,9 %	—

отсуству алдехида, с друге стране. Међутим, количине диацетимида награђене при добивању бензилиден-*N,N*-бисацетамида (таблица 2, сл. 3, крива *A, b*) и при загревању самог ацетамида у анхидриду сирћетне киселине (таблица 3, сл. 2, крива *d*) практично су исте. Према томе, на основу изложеног може

Digitized by Google

се закључити да је главна реакција постајање бисамида а да, после успостављања равнотеже (алдехид ⇄ амид ⇄



Слика 3 Figure

A. Кондензације бензалдехида и ацетамида у присуству анхидрида сирћетне киселине
Condensation of benzaldehyde with acetamide in acetic anhydride
a) Бисамид — Bisamide
b) Диацетимид — Diacetimide

B. Кондензације бензалдехида и бензамида у присуству анхидрида сирћетне киселине
Condensation of benzaldehyde and benzamide in acetic anhydride
a) Бисамид — Bisamide
b) Ацетил-бензамид — Acetylbenzamide

Digitized by Google

бисамид), постају диацил-имини из амида који није ступио у реакцију и анхидрида сирћетне киселине.

Поред овога запажено је да се при добивању бисамида граде и нитрили који су доказани и који постају из вишка

Таблица 3 Table

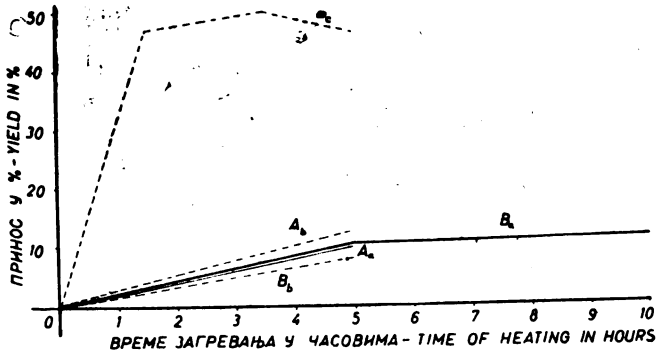
Амид Amide	Анхидрид сирћетне киселине Acetic anhydride	Време загревања Period of heating	Диацил-имин Diacylimine	Нитрил Nitrile
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	1,5 час - hour	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide 1,3 g 13,3 %	—
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	3,5 часа - hours	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide 2,37 g 24,2 %	—
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	5 часова hours	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide 3,29 g 33,6 %	Бензо-нитрил Benzonitrile 0,62-0,7 g 10-11,3 %
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	5 ccm	5 часова hours	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide 1,44 g 14,7 %	Бензо-нитрил Benzonitrile 0,47-0,52 g 7,7-8,4 %
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	10 часова hours	Ацетил-бензамид Acetylbenzamide 7,25 g 74,1 %	Бензо-нитрил Benzonitrile 0,7 g 11,3 %
Ацетамид Acetamide 0,12 мола - mole	10 ccm	5 часова hours	Диацетимид Diacetimide 0,67 g 5,5 %	—

амида киселине и анхидрида сирћетне киселине. Количина нитрила не стоји ни у каквом односу с другим супстанцама које у овој реакцији постају. Као што се види из таблица 2 и 3 и сл. 4, при добивању бензилиден-*N*,*N*-бисбензамида као и при загревању самог бензамида и анхидрида сирћетне киселине, бензо-нитрил постаје у готово истим количинама.

Утврђено је да брзина ове реакције зависи врло мало од трајања загревања (таблица 3, сл. 4, крива *B*, *a*); вредности добивене после пет часова практично су исте с вредностима добивеним после десет часова загревања. Количина награђеног нитрила зависи од температуре, тако да се на 140-145°, за иста времена загревања, принос петоструко повећава (таблица 4, сл. 4, крива *B*, *c*). Количина анхидрида сирћетне киселине је без већег утицаја на принос нитрила; с вишком анхидрида

Digitized by Google

количина нитрила се само мало повећава (таблица 2, сл. 4, праве A, a и A, b ; таблица 3, сл. 4, крива B, a и права B, b).



Слика 4 Figure

A. Нитрил добивен из бензамида и анхидрида сирћетне киселине у присуству бензалдехида
Nitrile formed in the condensation of benzaldehyde with benzamide in the presence of acetic anhydride
a) Са уобичајеном количином анхидрида сирћетне киселине
With the usual amount of acetic anhydride
b) Са већом количином анхидрида сирћетне киселине
With an excess of acetic anhydride

B. Нитрил добивен из бензамида и анхидрида сирћетне киселине
Nitrile obtained from benzamide alone in acetic anhydride
a) Са уобичајеном количином анхидрида сирћетне киселине
With the usual amount of acetic anhydride
b) Са мањом количином анхидрида сирћетне киселине
With a smaller quantity of acetic anhydride
c) На температури од 140—145°
At 140—145°

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1. Изоловање диацил-имина из реакционе смесе при добивању бисамида

1) *Изоловање ацетил-бензамида*

Алдехид, бензамид и анхидрид сирћетне киселине, у односима назначеним у таблици 2, загревају се на воденом купатилу у балону с усправним кондензатором заштићеним од влаге калцијумхлоридном цеви. Време загревања наведено је такође у поменутој таблици. По завршеном загревању реакциона смеса охлади се на леду при чему бисамид делимично кристализује. Кристали се оцеде на пумпи и изаперу етром. Филтрату се дода још 200—300 *ml* етра и смеса остави на хладноћи (око 5°) за неколико часова при чему се издваја још нешто бисамида. Из филтрата се етар удаљи дестилацијом, а анхидрид сирћетне киселине дестилацијом у вакуму на воденом купатилу. Заостаје

чврста кристална маса која се спраши, суспендује у око 100 *ml* воде и загреје на воденом купатилу. Раствор се одвоји од нерастворног дела цеђењем, а цедило заједно с нерастворним остатком у облику уљасте вискозне масе (*A*) поново се третира водом на воденом купатилу и процеди. Оба филтрата се споје (филтрат *B*) и охладе до обичне температуре, При хлађењу брзо се издвајају плочасти кристали бензамида који се одмах цеђењем одвоје од раствора (филтрат *C*). Овако добивени бензамид има тачку топљења 126° (с бензамидом тачке топљења 129° не даје депресију) и није потребно даље га екстраховати. Међутим, ако је тачка топљења нижа, што се догађа при дужем стајању раствора *B*, при чему с бензамидом кристалише и ациловани амид, онда се, после сушења и ситњења, екстрахује нечисти бензамид неколико пута са по 10 *ml* етра, да би се издвојио примешани ацетил-бензамид, тачке топљења око 88—91°, који се после кристализације из воде топи на 115—116°.

Таблица 4 Table

Амид Amide	Анхидрид сирћетне киселине Acetic anhydride	Температура Temperature	Време загревања Period of heating	Ацетил-бензамид Acetyl-benzamide	Бензонитрил Benzonitrile
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	140-145°	1,5 час - hour	4,42 g 45,2 %	2,9 g 46,9 %
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	140-145°	3,5 часа - hours	3,19 g 32,6 %	3,1 g 50,2 %
Бензамид Benzamide 0,06 мола - mole	10 ccm	140-145°	5 часова - hours	2,59 g 26,5 %	2,9 g 46,9 %

Филтрат *C* екстрахује се три пута етром и етарски раствори, сваки засебно, испаре до суха на воденом купатилу.

a) Прва фракција садржи обично само ацетил-бензамид, тачке топљења око 88-96°, који прекристалисан једанпут из воде има тачку топљења 115-116°.

b) Друга фракција се такође састоји од ацетил-бензамида, али садржи обично и нешто примешаног бензамида. Да би се овај отстранио, спрашена супстанца сукцесивно се екстрахује малим количинама етра (по 10-20 *ml*), при чему ацетил-бензамид прелази у раствор, па се сваки екстракт одмах испари до суха и одреди тачка топљења. Екстракција се врши све дотле док последњи екстракт и нерастворни остатак не садрже само бензамид, тачке топљења 125-126°. Два претпоследња екстракта обично садрже поред ацетил-бензамида и нешто бензамида, те се после испаравања етра спраше и поново екстрахују малом количином етра, чиме се постиже њихово раздвајање. Тако добивени кристали ацетил-бензамида топе се око 88-96°. Прекристалисани једанпут из воде имају тачку топљења 112-116°.

c) Трећа фракција састоји се углавном од бензамида, а уколико садржи и ацетил-бензамида (што се познаје по нижој тачки топљења), поступа се као под *b*).

Digitized by Google

Очврсла маса *A* претставља остатак бисамида који се кристализацијом из алкохола добива у чистом стању.

У свим случајевима добивени ацетил-бензамид има тачку топљења 115-116° и не даје депресију када се помеша с чистим ацетил-бензамидом добивеним на начин који су описали *J. B. Polya* и *T. M. Spotswood* (5). Његова структура доказана је и сапонификацијом помоћу натријумхидроксида. Ацетил-бензамид (0,82 *g* 0,005 мола) и 10% водени раствор натријумхидроксида (20 *ml*) загревају се пола часа до кључања при чему се ослобађа амонијак. На крају се загрева 3-4 минута без кондензатора да би се амонијак потпуно истерао. Раствор се охлади у леденој води и дода 25% раствор сумпорне киселине до јако киселе реакције, при чему се издваја бензоева киселина, која после једне кристализације из воде има тачку топљења 122° (мешовита тачка топљења с бензоевом киселином не даје депресију). Филтрат се дестилује све док течност која прелази показује киселу реакцију, затим се дестилат тачно неутрализује 10% раствором натријумхидроксида и раствор испари досува на воденом купатилу. На крају се дода мало 96% алкохола да би остатак био потпуно сув, талог се спраши и загрева 45 минута са 0,6 *g* анилина у уљаном купатилу на 140-150°. Реакциона смеса се третира са 8 *ml* 10% раствора хлороводоничне киселине, процеди и талог прекристалише из разблаженог алкохола. Добивени ацетил-анилин топи се на на 114° (6), и не показује депресију када се помеша с истим дериватом чисте сирћетне киселине.

2) *Изоловање диацетимида*

Бензалдехид, ацетамид и анхидрид сирћетне киселине, у односима назначеним у таблици 2, загревају се 5 часова на воденом купатилу у балону с усправним кондензатором заштићеним од влаге калцијумхлоридном цеви. По завршеном загревању смеса се охлади на леду и издвојени бисамид оцеди на пумпи. Филтрат се испари у вакуму на воденом купатилу да би се удаљио анхидрид сирћетне киселине. Заостало жуто уље, после стајања на хладноћи, очврсне и топи се око 75°. Кристална маса добро се иситни и екстрахује три пута (по 50 *ml*) петролетром. Неекстраховани део *A* одвоји се цеђењем од филтрата *B*, из кога се после удаљавања петролетра добива диацетимид, тачке топљења 47-51°. Прекристалисан једанпут из етра топи се на 75°. Нерастворни део *A* третира са апсолутним етром и у овај раствор уводи се суви хлороводоник, при чему се таложи хлорхидрат ацетамида (7), а затим се смеса остави да стоји неколико часова. Оцеђени раствор неутрализује се сукцесивним третирањем с баријумкарбонатом и анхидрованим калијумкарбонатом (по три пута), а затим се удаљавањем етра добива диацетимид, тачка топљења 75°. Мешовита тачка топљења с диацетимидом добивеним према подацима из литературе (7) не показује депресију.

3) *Изоловање ацетил-бензамида и супстанце тачке топљења 195° из реакционе смесе при добивању 9-антраценилиден-N,N-бисбензамида*

У таблици 1 наведене количине 9-антраценкарбоксалдехида, бензамида и анхидрида сирћетне киселине загревају се на воденом купатилу, у балону с усправним кондензатором снабдевеним калцијумхлоридном цеви, за време које је такође назначено у таблици 1. По завршеном загревању реакциона смеса се остави на леду. У случајевима када је употребљена мања количина анхидрида сирћетне киселине (на 0,04 мола алдехида 10 *ml* анхидрида сирћетне киселине), при хлађењу се издваја жута кристална супстанца, тачке топљења 175°. Прекристалисана два пута из етил-алкохола и осушена на ваздуху топи се на 195°.* Цеђењем добивен филтрат *A* таложи се етром, при чему се издваја само бисамид. Из филтрата *B* прво се удаљи етар, затим анхидрид сирћетне киселине дестилацијом у вакуму на воденом купатилу. Добивена жута кристална маса загрева се са 150-200 *ml* воде на воденом купатилу и цеди. Ова

*) О овом једињењу биће говора у једном посебном саопштењу.

Digitized by Google

екстракција се понови са 50-100 *ml* воде. Филтрати се споје (*C*), и даље поступа као што је наведено под 1), за филтрате *B* и *C*, при чему се добива ацетил-бензамид и отстрани неизреаговани бензамид.

Чврсти остатак после екстракције водом осуши се и екстрахује етром. Нерастворни део је бисамид, а у етру се налазе још извесне количине супстанце тачке топљења 195° и неизреаговани алдехид, који се одвајају на основу лакше растворљивости алдехида у етру, те се сукцесивном екстракцијом смесе малом количином етра добива остатак супстанце тачке топљења 195°.

II. Добивање диацил-имина из амида и анхидрида сирћетне киселине

1) *Добивање диацетимида*

Ацетамид и анхидрид сирћетне киселине, узети у односима наведеним у таблици 3, загревају се на воденом купатилу 5 часова, у балону с усправним кондензатором који је снабдевен калцијумхлоридном цеви. По завршеном загревању отстрани се анхидрид сирћетне киселине дестилацијом у вакуму. Заостала чврста бела кристална маса добро се иситни и екстрахује са 150 *ml* анхидрованог етра. Нерастворни део је ацетамид (т. т. 79°). У етарски екстракт уводи се суви хлороводоник да би се удаљиле мале количине раствореног ацетамида, при чему се таложи хлорхидрат ацетамида (7), који се после неколико часова оцеди. Филтрат се неутрализује сукцесивним третирањем с баријумкарбонатом и анхидрованим калијумкарбонатом (по три пута) и после цеђења и испаравања добива се диацетимид, тачке топљења 75°. Мешовита тачка топљења с диацетимидом добивеним према подацима из литературе (7) не показује депресију.

2) *Добивање ацетил-бензамида*

a) У таблици 3 наведене су количине бензамида и анхидрида сирћетне киселине које се узимају за кондензацију. Загревање је вршено на воденом купатилу, као што је горе изложено, а за време назначено у истој таблици. По завршеном загревању анхидрид сирћетне киселине predестилује се у вакуму на воденом купатилу, а заостала бела кристална маса екстрахује се 5-10 пута с малим количинама етра (10-15 *ml*), па се етар удаљи на воденом купатилу. Добивена бела кристална супстанца, сиров ацетил-бензамид, има тачку топљења око 88-96°. Прекристалисан једанпут из воде топи се на 115-116°; мешовита тачка топљења с ацетил-бензамидом (5) не показује депресију.

Потпуно одвајање бензамида од ацетил-бензамида помоћу екстракције врши се као под 1, 1).

b) У таблици 4 дати су подаци за услове под којима се врши кондензација бензамида и анхидрида сирћетне киселине на температури од 140-145°. После завршеног загревања, анхидрид сирћетне киселине се удаљи дестилацијом у вакуму (температура уљаног купатила до 140°) а остатак је сирови ацетил-бензамид, т.т. 105-110°. Прекристалисан из воде топи се на 116°.

III. Изоловање бензо-нитрила

1) *Из бензамида и анхидрида сирћетне киселине*

a) Бензамид и анхидрид сирћетне киселине, у количинама наведеним у таблици 3, загревају се 5-10 часова на воденом купатилу, па се смеса дестилује у вакуму (температура уљаног купатила до 140°), при чему прелазе испарљиви производи. Дестилат се затим фракционо дестилује на обичном притиску. Прво прелазе сирћетна киселина и њен анхидрид, а затим бензонитрил у интервалу од 185-193°. Нитрил је доказан на уобичајен начин, тј. претварањем у бензоеву киселину помоћу воденог раствора натријумхидроксида.

Digitized by Google

b) Изоловање нитрила добивеног загревањем бензамида и анхидрида сирћетне киселине на температури од 140-145°, у односима наведеним у таблици 4, врши се на исти начин.

2) *Из реакционе смесе при добивању бисамида*

a) Бензамид, анхидрид сирћетне киселине и бензалдехид, у количинама означеним у таблици 2, третирају се као што је описано под 1), с том разликом што се, после дестилације у вакуму, бисамид екстрахује једанпут анхидрованим етром (10 *ml*) и етарски раствор се дода дестилату, па се све заједно дестилује под обичним притиском.

b) Бензамид, анхидрид сирћетне киселине и алдехид загревају се на воденом купатилу, па се охлађена смеса (у леду) процеди у вакуму. Талог се пренесе у чашу, добро измућка с анхидрованим етром (25 *ml*) и процеди. Ово се понови два пута, сви филтрати се споје и дода се још 150 *ml* анхидр ваног етра да би се сталожио сав бисамид. После стајања на 5° (8-10 часова), уколико је потребно, смеса се процеди, етар отера на воденом купатилу а остатак дестилује у вакуму (температура уљаног купатила до 140°). Дестилат се затим фракционо дестилује на обичном притиску, при чему бензонитрил прелази у интервалу од 185-198°.

Закључак

При кондензацијама алдехида и амида киселина у присуству анхидрида сирћетне киселине, загревањем на око 100°, нађено је да се поред бисамида граде још и одговарајући диацил-имини (у приносима од 5 - 19%) и нитрил одговарајућег амида (у приносу од 10 – 15%).

Диацил-имини и нитрил су производи споредне реакције при добивању бисамида.

Приноси диацил-имина и нитрила независни су од приноса бисамида; количина награђеног диацил имина зависи од количине употребљеног анхидрида сирћетне киселине, од трајања загревања и температуре, а нитрила углавном од температуре и, само у малој мери, од количине анхидрида сирћетне киселине.

При кондензазији 9-антраценкарбоксалдехида с амидима киселина у анхидриду сирћетне киселине, поред горе наведених једињења, постаје и једна супстанца, тачке топљења 195°, која претставља реакциони производ алдехида и анхидрида сирћетне киселине.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 7 маја 1955.

Хемиски институт
Београд

Digitized by Google

SUMMARY

By-Products Formed in the Synthesis of Bisamides by the Condensation of Aldehydes and Acid Amides in Acetic Anhydride

by

Gjorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Vera Vandel and Jelena Bojanović

By condensing 9-anthraldehyde with benzamide in acetic anhydride at 100°, by a method previously described (2, 3), besides the corresponding bisamide other products are formed in smaller yields, such as acetylbenzamide (yield 9-19%) (Fig. 1, curves *A, b* and *B, b*) and a pale yellow substance melting at 195° (Table 1), which is a reaction product of the aldehyde and acetic anhydride and whose properties and constitution will be described in another paper.

By condensing other aldehydes, such as benzaldehyde, α-thiophenealdehyde and pyrene-3-aldehyde, with benzamide or acetamide in acetic anhydride, it was found that acylated amides (acetylbenzamide and diacetimide) were again formed, in various yields (5-14%) (Table 2; for benzaldehyde see also Fig. 3, curves *A, b* and *B, b*), but reaction products of the aldehyde with acetic anhydride were not isolated in these cases.

That acylated amides thus formed are not intermediate products in the synthesis of bisamides was proved by heating acetylbenzamide and benzaldehyde (ratio 2:1) in acetic anhydride at 100°; the compounds did not react and no bisamide could be isolated. Such a behavior could be inferred from the fact, previously established (4), that monosubstituted acid amides will not react with aldehydes in acetic anhydride.

The same acylated amides (acetylbenzamide and diacetimide) are obtained by heating the corresponding acid amides alone in acetic anhydride at 100°, in yields ranging from 6-74% (Table 3; Fig. 2). This fact constitutes a further proof that the formation of acylated amides is independent from the mechanism of formation of bisamides. It should be noted, however, that the reaction between aldehydes and acid amides in the synthesis of bisamides inhibits to a certain degree the formation of acylated amides, and the yields of acetylbenzamide are higher when the reaction is carried out under the same experimental conditions, in the absence of aldehydes, with amides alone in acetic anhydride (compare Tables 1 and 2 and Figs. 1 and 3 with Table 3 and Fig. 2). Various experimental conditions have been tried and it was found, in general, that in both reactions (i. e. aldehyde-amide-acetic anhydride and amide-acetic anhydride) the yields of acylated amides are increased by increasing the amount of acetic anhydride and by prolonged

Digitized by Google

heating (compare Tables 1 and 2 and Figs. 1 and 3 with Table 3 and Fig. 2). Higher temperatures also favor the formation of secondary amides; at 140-145°, after 1,5 hour of heating, benzamide and acetic anhydride gave 45% of acetylbenzamide. However, prolonged heating at the same temperature decreases the yield of acylated amide (Table 4; Fig. 2, curve *c*), probably as a result of the decomposition of this compound. In all these cases, at 140-145°, benzamide could not be detected after the reaction.

Besides acylated amides, in the synthesis of bisamides, nitriles are also formed as by-products (10-15%). Their yields are almost independent from the nature and amounts of the reacting compounds and reaction products, as can be seen by comparing the formation of benzonitrile in the synthesis of benzylidene-N,N-bisamide from benzaldehyde and benzamide in acetic anhydride and the formation of the same nitrile from benzamide alone and acetic anhydride (8-11%), under similar experimental conditions (Tables 2 and 3; Fig. 4, curves *A*, *a A*, *b* and *B*, *a*, *B*, *b*). The yield of nitrile is only slightly affected by the period of heating (Fig. 4, curve *B*, *a*), but is greatly increased by raising the temperature (at 140-145° the yield of benzonitrile obtained from benzamide and acetic anhydride amounted to 47-50%) (Table 4; Fig. 4, curve *B*,*c*).

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd
Institute of Chemistry
Beograd

Received May 7, 1955

Литература

1) *Стефановић, Б., Михаиловић, М. Љ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 417 (1955)

2) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952)

3) *Стефановић, Б., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 579 (1953)

4) *Бојановић, Ј., Ванђел, В., Михаиловић, М. Љ., Стефановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 267 (1955)

5) *Polya, J. B. Spotswood, T. M.*, Rec. trav. chim., **67**, 927 (1948)

6) *Vogel, A. J.*, Practical Organic Chemistry, Second Edition, Longmans Green and Co, London, 1951, p. 361

7) *Polya, J. B., Tardrew, P. L.*, J. Chem. Soc., **1948**, 1081

Digitized by Google

Прилог познавању улоге аспарагина у биљном свету

од

Александра Ф. Даманског и Милке М. Миленковић-Беначек

Проучавање динамике биохемиских реакција у биљном свету, која је и циљ наших испитивања, своди се у овоме раду на упознавање односа између аспарагина, аспарагинске киселине и тоталног азота. Проучени су само асимилациони процеси, док је проучавање дисимилационих процеса само додирнуто, имајући у виду опште поставке *Darwins*-а о формирању виших облика живота. Те поставке се своде у ширем смислу на раст и репродукцију, као и променљивост тих облика у директној или индиректној зависности од услова живота. Полазимо такође од претпоставке да је организам посебан облик јединства дела и целине, тј. сваки биохемиски процес треба да се проучава у свеобухватној вези са животном активношћу биљке као такве, бар у току једне целе вегетационе периоде.

Како аспарагин претставља значајно једињење у биљном свету, (понекад се среће и у вредности од 70 % у односу на тоталан растворан азот) (1), то смо сматрали да и у изучавању динамике биосинтезе беланчевина улога аспарагина треба да заузме важно место и да буде што детаљније расветљена. Нарочито нас је на то наводила, поред високог садржаја аспарагина у односу на друге амино-киселине, и његова повезаност са биосинтезом неких амино-киселина (2), као и неких азотних једињења (3).

Проучавању аспарагина као хемиског једињења приступљено је још 1806 године (4), те су се даље њим бавили *Liebig* (5), *Kolbe* (6), *Piutti* (7), *Fischer* (8), *Koenigs* (9) и *Virtanen* (10). Овако дугим и свестраним проучавањем расветљен је аспарагин као хемиско једињење, и његова хемиска веза са аспарагинском киселином. Та студија нам даје детаљан увид у физичко-хемиске особине аспарагина, и упознаје нас са његовим реакцијама *in vitro*.

Улога аспарагина у биосинтези неких амино-киселина *in vivo* путем трансаминације, у присуству α-кето-киселина,

Digitized by Google

донекле је разјашњена дејством ензима јетриног екстракта *in vitro*, чији су резултирајући производи амонијак, оксалосирћетна киселина и одговарајућа амино-киселина (11).

У литератури постоји низ података о садржају аспарагина и аспарагинске киселине у материјалу биљног порекла. Границе су веома широке, и ми нисмо нашли објашњења за тај велики распон у садржају аспарагина и аспарагинске киселине. То је био такође један од разлога за проучавање целе вегетационе периоде.

Проучавању улоге аспарагина у биљном свету пришли смо путем континуелне студије његовог садржаја у кајсији у току целе вегетационе периоде, у разним деловима биљке, имајући у виду поред горе наведених чињеница и појаву, на коју су указали *Bıserte* и *Scriban* да се хидролиза и синтеза беланчевина *in vivo* одвија веома брзо и да је веома тешко досећи њихове интермедијерне облике три- тетра- и хексапептиде (12).

Ову студију динамике слободних амино-киселина започели смо још 1952 године (13), а затим смо у току 1953, 1954 и пролећа 1955 године те огледе проширили на слободне и везане амино-киселине.

Експериментални део

Узорци за анализу су узимани на исти начин, као и у претходном раду (13). Екстракција слободних амино-киселина је вршена на већ описани начин, док је кисела хидролиза вршена у хермегички затвореним ампулама у присуству 6*nHCl* и чистог калаја у току 20 часова на температури од 108°.

Узорци добијени било екстракцијом, било хидролизом су затим обрађивани хроматографском методом, и то на хартији, дводимензионалним поступком, где су нам мобилне фазе биле:

1) фенол засићен водом и
2) *n*-бутилалкохол, сирћетна киселина и вода.

Елуирање из хартије и колориметрисање су вршени методом *Boissonas*-а (14), која претставља интересантну модификацију основне *Awaperin*-е методе (15) Ипак и овој методи дали смо извесне наше модификације и на тај начин добили приступачну методу за квантитативан, сериски рад на одређивању садржаја амино-киселина у нашем материјалу.

Садржај амино-киселина је дат у *mg* % рачунато на 100 *g* суве супстанце, док је садржај азота дат у % на суву супстанцу.

Резултати

Као што се види из таблица 1 и 2 садржај аспарагина смо пратили у току целе активне вегетационе периоде, почев од фебруара па до краја јула, тј. од појаве првих трагова хлорофила испод биљне коре, па до опадања плодова са стабла, јер га је једино и било у овом раздобљу.

Садржај аспарагинске киселине, како слободне тако и везане одређиван је у току целе активне и пасивне вегетационе периоде али се овде задржавамо само на резултатима

Digitized by Google

из периода фебруар-јули, јер нас засада интересују у упоређењу на садржај аспарагина у биљци који нестаје опадањем плодова са дрвета.

Ако посматрамо садржај аспарагина у иницијалној фази вегетационе периоде и то на цветним пупољцима и гранчицама, онда запажамо да се и у гранчици и у пупољку садржај аспарагина удвостручује у периоду фебруар-март. Постајањем плодића из цветног пупољка и његовим даљим развојем, садржај аспарагина осетно расте и достиже свој максимум у првој половини јуна у меснатом делу плода. У тој фази је плод достигао своју максималну запремину, управо завршено је његово растење. Споља је зелен, сасвим тврд, семенка је окоштала.

У самом плоду смо разликовали два дела — други део је била семенка, те је садржај аспарагина и у њој одређиван од маја, тј. од времена њеног јасног одвајања од меснатог дела плода. Садржај аспарагина у семенци је највећи (14200 *mg* %) и његов максимум је такође у првој половини јуна. (Суви остатак у семенки је у тој фази око 35 %, мада у смежураној, презрелој кајсији достиже и 70 %. Треба напоменути да је почетком маја садржај суве супстанце у пихтијастој семенки само 8 %). Већ у другој половини јуна и у семенци и у меснатом делу плода долази до осетног пада садржаја аспарагина, тако да му је минимални садржај крајем јула, тј. у фази опадања презрелог плода са стабла.

У лиснатим деловима стабла кајсије садржај аспарагина почиње са максимумом у току априла у лисним пупољцима и младим листићима, а затим тај садржај у мају нагло опада, да би јуна достигао известан други максимум, који је једна трећина првог. Овај садржај аспарагина се односи на мезофил листа, док у нерватури имамо у току маја и прве половине јуна мање-више равномеран садржај, да би у другој половини јуна и јула спао на половину. После овог периода у лиснатим деловима стабла кајсије не среће се више аспарагин, све до појаве лисних пупољака, наредног пролећа.

Да бисмо могли доћи до бољег увида у ове варијације у садржају аспарагина у разним фазама вегетационе периоде, морали смо истовремено да пратимо садржај слободне и везане аспарагинске киселине. Садржај слободне аспарагинске киселине је знатно нижи од одговарајућег садржаја аспарагина, тако да, нарочито у семенки у њеној пуној активности растења (прва половина јуна), однос аспарагина према слободној аспарагинској киселини је 19:1. Двапут нижи однос је у току априла 10:1, а 2:1 и често 1:1 на крају вегетационе периоде плода, тј. крајем јула.

Максимални садржај слободне аспарагинске киселине је у првој половини јуна у свим деловима биљке, те се временски поклапа са максималним садржајем аспарагина. Минимални садржај слободне аспарагинске киселине је крајем јула (завршна фаза сазревања плодова).

Digitized by Google

Таблица 1 Tableau

Део биљке (partie de la plante)	Тоталан азот (Azot total) месеци (mois)						Аспарагин (Asparagine) месеци (mois)						Слободна аспараг. кисел. (Ac. aspartique libre) месеци (mois)						Везана аспарагин. кисел. (Ac. aspartique lié) месеци (mois)					
	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII
Пупољак и цвет плода (bourgeons et fleurs)	2,13	3,05	3,73	–	–	–	1262	2004	2541	–	–	–	660	240	220	–	–	–	1390 810	1568	1726 2159	–	–	–
Меснати део плода (la pulpe du fruit)	–	–	1,49	1,79	2,92	1,58	–	–	2519 4774	5600 7566	9580 1320	465 235	–	–	249	425 547	835 358	205 182	–	–	1844 2083	2869 2585	3349 1103	1291 1115
Семенка плода (noyau du fruit)	–	–	–	4,09	4,87	4,92	–	–	–	4415 6860	14200 2160	476 132	–	–	–	398 568	771 354	119 115	–	–	–	833 7581	4194 3154	5132

Таблица 2 Tableau

Део биљке (partie de la plante)	Тоталан азот Azot total месеци (mois)						Аспарагин (Asparagine) месеци (mois)						Слободна аспараг кисел. (Ac. aspartique libre) месеци (mois)						Везана аспарагинска кис. (Ac. aspartique lié) месеци (mois)					
	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII	II	III	IV	V	VI	VII
Пупољак листа (bourgeon de la feuille)	–	–	3,82	–	–	–	–	–	2290	–	–	–	–	–	256	–	–	–	–	–	1014	–	–	–
Мезофил листа (mesophyle de la feuille)	–	–	–	3,62	3,58	3,04	–	–	2780	540 775	788	428	–	–	690	283 531	517 425	274 162	–	–	754	556 2788	3972 1752	1814 2229
Нерватура листа (nervure de la feuille)	–	–	–	2,88	2,65	2,43	–	–	–	865 891	892 571	413	–	–	–	136	487 218	198	–	–	–	1177 1647	1752 2543	2904

Објашњење: први број у рубрици односи се на прву половину месеца, други број у рубрици односи се на другу половину месеца.

Remarque: le premier chiffre dans la rubrique represente le taux dans la première moitié du mois; le second chiffre dans la rubrique represente le taux dans la seconde moitié du mois.

Digitized by Google

Веома интересантан за проучавање је и садржај везане аспарагинске киселине. У семенки тај садржај је знатно виши него у меснатом делу плода у одговарајућој фази вегетационе периоде, тако да је у зрелим плодовима тај однос 4:1 у корист семенке. Највећи садржај везане аспарагинске киселине, како у плоду тако и у семенки, је у фази коначног оформљења плода (достизања максималне запремине). Овај садржај се током зрења нагло смањује, али је интересантно напоменути да се тоталан азот семенке не смањује у току зрења, док у меснатом делу плода опада скоро за половину максималне вредности.

Везана аспарагинска киселина у мезофилу листа достиже максималан садржај у првој половини јуна, а затим до фазе презрелих плодова на дрвету њен садржај опада. Када се на дрвету налазе презрели и трули плодови, долази до повећања садржаја везане аспарагинске киселине у мезофилу листа.

Садржај у нерватури је константно у лаганом порасту и максимални садржај је крајем јула.

Уочава се одређен однос између везане аспарагинске киселине и аспарагина у одређеним фазама вегетационе периоде. Ако се посматра плод, онда у фази отвореног и већ оплођеног цвета однос аспарагин : везана аспарагинска киселина је 3:1. У меснатом делу плода, на завршетку фазе његовог растења тај однос је такође 3:1, да би већ у другој половини јуна спао на 1:1. У току зрења, као и у презрелим плодовима, овај однос константно опада и достиже вредности од 1:3, односно 1:5.

У семенки, у фази коначног оформљења плода однос је 3,5:1, да би у семенки презрелог плода опао на вредност 1:40. Дакле, однос аспарагина и везане аспарагинске киселине у плоду и семенки константно опада од престанка растења плодова и достиже миниимум у завршној фази сазревања.

У лиснатим деловима стабла тај однос је највиши у младом листу, 3,5:1, а затим осетно опада те у јулу, у мезофилу, износи 1:5.

Дискусија

У вези нађених резултата уочавају се извесне чињенице, о којима би требало дискутовати.

Искористљивост азота аспарагина. — У семенки потпуно формираног плода нађен је највећи садржај аспарагина — 14,2 %. У тој фази и тоталан азот семенке достиже свој максимум од 4,87 % што значи да 61 % тоталног азота припада аспарагину. Почев од ове фазе па све до сазревања плодова садржај тоталног азота у семенки практично се не мења. У презрелом плоду семенка садржи само 0,1 % аспарагина, што значи да свега 0,4 % тоталног азота припада аспарагину. Уочљива је чињеница да је азот аспарагина

Digitized by Google

сачињавао велики проценат тоталног азота у фази формирања семенке и нагомилавања суве материје. Када је та фаза завршена, тј. у периоду презрелог плода, када је постигнут максимални проценат суве материје, азот аспарагина сачињава минимални део тоталног азота. Из ове чињенице произлази да је практично 100 % азота аспарагина искоришћено за грађење других азотних супстанци у самој семенки, те се овако посматрана улога аспарагина своди на улогу *донатора амино-групе*.

Искористљивост угљеника, водоника и кисеоника аспарагина

Имајући у виду укупан садржај аспарагина, слободне и везане аспарагинске киселине у семенки зрелог плода, затим максималан садржај аспарагина у семенки потпуно формираног плода, као и однос аспарагина и везане аспарагинске киселине, произлази да је 62 %, односно две трећине угљеника, водоника и кисеоника из аспарагина искоришћено за грађење других органских супстанци семенке, што значи да је аспарагин не само донатор азота, већ и *донатор: угљеника, водоника и кисеоника*, односно служи као структурална база за синтезу других органских једињења.

Обе ове констатације нам потврђују и односи у меснатом делу плода. У периоду максималног садржаја аспарагина и азота у меснатом делу плода (половина јуна), азот аспарагина сачињава око 65 % тоталног азота. После тога максимума, тј. после коначног формирања плода, тај проценат азота аспарагина у односу на тотални азот опада, тако да у зрелом плоду азот аспарагина сачињава свега 3 % тоталног азота. У зрелом плоду садржај тоталног азота у односу на максимални садржај смањен је скоро за половину (46 %). И из ових чињеница произлазе две констатације: да је азот аспарагина служио за постајање других азотних једињења меснатог дела плода, као и то да је један део аспарагина *мигрирао у семенку*. Као и у случају семенке угљеник, водоник и кисеоник аспарагина послужили су такође за синтезу других органских једињења, и то у границама око 84 %, односно у границама око 40 % под претпоставком да је аспарагин мигрирао у семенку плода.

Улога и разградња везане аспарагинске киселине

Садржај везане аспарагинске киселине у меснатом делу плода у фази оформљења плода је три пута већи од садржаја у фази презрелог плода, што нам указује на чињеницу да се аспарагинска киселина *разграђује из везаног облика*.

Међутим, садржај везане аспарагинске киселине у семенки после формирања плода практично је константан, а то би могло значити да се улога аспарагинске киселине у семенки своди на *улогу резервног материјала*, док је у меснатом делу плода њена *улога динамична*.

Digitized by Google

Улога и настајање слободне аспарагинске киселине

У вези садржаја и динамике слободне аспарагинске киселине могло би се сматрати да се њена биосинтеза врши у мезофилу листа, а затим да она преко нерватуре листа прелази у плод и семенку, пошто њена концентрација у плоду и нерватури листа одговара концентрацијама у мезофилу листа. До ове констатације долазимо чињеницом да слободне аспарагинске киселине нема ни у гранчицама, ни у зимским пупољцима у току децембра и јануара, дакле у периоду када на стаблу нема лишћа. Прва појава слободне аспарагинске киселине везана је у презимелим пупољцима за протеолизу беланчевина из пупољака (пад везане аспарагинске киселине уз појаву слободне киселине, која се поклапа са губитком везане аспарагинске киселине). Појавом лисних пупољака и младих листића почетком априла почиње интензивно повећање садржаја слободне аспарагинске киселине у свим деловима биљке који у тој фази вегетационе периоде постоје на стаблу.

Извод

Одређивани су: аспарагин, слободна и везана аспарагинска киселина, као и тоталнн азот у плоду (меснати део и семенка), у цветном пупољку и цвету, у лисном пупољку, мезофилу и нерватури листа, као и у гранчицама кајсије у току активне вегетационе периоде од фебруара до августа.

Садржај тоталног азота варира у следећим границама:

а) У лиснатим деловима стабла кајсије највећи садржај тоталног азота је у пупољку листа, док у мезофилу и нерватури постепено опада.

б) У цветном пупољку тотални азот се константно повећава и достиже максимум у отвореном цвету. Највећи садржај тоталног азота у меснатом делу плода је у фази када је плод потпуно формиран, док у семенки плода постоји повећање садржаја азота до краја вегетационе периоде.

За аспарагин је карактеристично да се јавља углавном у периоду од фебруара до краја јула, и да опадањем плодова са дрвета аспарагин нестаје из свих делова стабла изузев новонасталих зимских пупољака (корен није обрађиван). Највећи садржај аспарагина је у семенки потпуно формираног плода. У семенки презрелог плода садржај аспарагина је рапидно опао.

Проучаван је садржај слободне и везане аспарагинске киселине, њихови међусобни односи, као и односи аспарагина и везане аспарагинске киселине.

Ова проучавања динамике аспарагина и аспарагинске киселине у оба облика, као и њиховог односа према тоталном азоту и садржају суве супстанце расветлиле су нам у извесној мери важност аспарагина и аспарагинске киселине у

Digitized by Google

биохемиским процесима стварања материје семенке, плода и листа. Према добијеним резултатима

а) аспарагин је не само донатор амино групе и резервног азотног материјала биљке, већ и донатор угљеника, водоника и кисеоника, односно служи као структурална база за синтезу других органских једињења, те му се према томе поред улоге резервног материјала може приписати и улога пластичног материјала;

б) аспарагинска киселина у семенки плода служи пре свега као резервни материјал, док се у меснатом делу плода оцртава поред тога њена динамичност.

Хемиски институт
Београд

Примљено 25 јуна 1955

RÉSUMÉ

Contribution à la connaissance du rôle de l'asparagine dans le monde végétal

par

Aleksandar F. Damanski et Milka Milenković-Benaček

On a étudié le contenu de l'asparagine, de l'acide aspartique et de l'azote total sur l'abricotier au cours de la période de végétation par application de la méthode de chromatographie sur papier en deux dimensions.

En relation avec les resultats obtenus (Tableau No. 1 et 2) on remarque des faits qu'on doit discuter.

Utilisation de l'azote d'asparagine

Dans le noyau du fruit complétement formé on a trouvé que le taux maximum d'asparagine est de 14,2 p. 100. Dans cette phase l'azote total du noyau atteint son maximum de 4,87 p. 100, ce qui signifie que 61 p. 100 de l'azote total appartient à l'asparagine. De cette phase jusqu'à la maturation des fruits le taux de l'azote total dans le noyau pratiquement ne change pas. Dans le fruit trop mûr le noyau ne contient que 0,1 p. 100 d'asparagine, ce qui signifie que seulement 0,4 p. 100 de l'azote total appartient à l'asparagine. C'est à remarquer que l'azote de l'asparagine présente un grand pourcentage d'azote total dans la phase de formation du noyau et d'accumulation de la matière sèche. A la fin de cette phase, c'est à dire dans la période du fruit trop mûr, lorsqu'à été atteint le pourcentage maximum de la matière sèche, l'azote d'asparagine présente la partie minimale d'azote total. De ce fait il ressort que 100 p. 100 de l'azote d'asparagine a été pratiquement utilisé pour la formation d'autres substances azotées dans le noyau même, et le rôle de l'aspa-

Digitized by Google

ragine, considéré de cette manière, se limit au rôle de donateur du groupe aminé.

Utilisation du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène d'asparagine

Ayant en vue le taux global d'asparagine, d'acide aspartique libre et lié dans le noyau du fruit mûr, ensuite le taux maximum d'asparagine dans le noyau du fruit complétement formé, ainsi que le rapport entre l'asparagine et l'acide aspartique lié, il ressort que 62 p. 100, c'est à dire deux tiers de carbone, d'hydrogène et d'oxygène d'asparagine ont été utilisés pour la formation d'autres substances organiques du noyau, ce qui signifie que l'asparagine n'est pas seulement donateur d'azote, mais aussi donateur de carbone, d'hydrogène et d'oxygène respectivement qu'elle sert de base de structure pour la synthèse d'autres composés organiques du noyau.

Ces deux constatations sont confirmées, d'ailleurs, par les rapports dans la pulpe du fruit. Dans la période des taux maxima d'asparagine et d'azote dans la pulpe du fruit (mi-juin), l'azote d'asparagine présente 65 p. 100 environ d'azote total. Après ce maximum, c'est à dire après la formation finale du fruit, ce pourcentage d'azote d'asparagine par rapport à l'azote total diminue de manière que dans le fruit mûr l'azote d'asparagine ne présente que 3 p. 100 d'azote total. Dans le fruit mûr le taux d'azote total par rapport au taux maximum est réduit presq' à la moitié (46 p. 100). De ces faits ressortent également deux constatations: que l'azote d'asparagine sert pour la formation d'autres composés azotés de la pulpe du fruit, et qu'une partie d'asparagine, probablement, est passée dans le noyau. Comme dans le cas du noyau le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ont servi aussi pour la synthèse d'autres composés organiques, et cela dans les limites de 84 p. 100 environ, respectivement dans les limites de 40 p. 100, en supposant que l'asparagine soit passée dans le noyau du fruit.

Rôle et décomposition de l'acide aspartique lié

Le taux d'acide aspartique lié dans la pulpe du fruit dans la phase de sa formation est trois fois supérieur au taux dans la phase du fruit trop mûr, ce qui nous fait remarquer le fait que l'acide aspartique se décompose déjà dans sa forme lié.

Cependant, le taux d'acide aspartique lié dans le noyau, après la formation du fruit pratiquement est constant, ce qui pourrait signifier que le rôle d'acide aspartique dans le noyau se limit au rôle de matériel de réserve, tandis que dans la pulpe du fruit son rôle est dynamique.

Rôle et formation de l'acide aspartique libre

En ce qui concerne le taux et la dynamique de l'acide aspartique libre, on pourrait considérer que sa biosyntèse se fait dans le mésophyle de la feuille, et qu'ensuite il passe par la nervure de la feuille dans le fruit et dans le noyau, étant

Digitized by Google

donné que sa concentration dans le fruit et dans la nervure de la feuille corresponde aux concentrations dans le mésophyle de la feuille.

A cette constatation nous sommes menés par le fait, que l'acide aspartique libre ne se trouve ni dans les branchettes, ni dans les bourgeons d'hiver au cours de décembre et de janvier, c'est à dire pendant la période quand l'arbre est dégarni de feuilles.

La première apparition de l'acide aspartique libre dans les bourgeons d'hiver est lié avec la protéolyse des protéines provenants des bourgeons (la chute du taux d'acide aspartique lié avec l apparition d'acide aspartique libre, qi coincide avec la perte d'acide aspartique lié).

Avec l'apparition des bourgeons de la feuille et des feuilles jeunes au début d'avril, commence une augmentation intense du taux d'acide aspartique libre dans toutes les parties qui se trouvent sur l' arbre dans cette phase de la période de végétation.

En relation avec les observations ci-exposées notre explication du rôle d'asparagine dans le monde végétale est la suivante:

1) On a déterminé l'asparagine, l'acide aspartique libre et lié ainsi que l'azote total: dans le fruit (dans la pulpe et dans le noyau), dans le bourgeon de la fleur et dans la fleur, dans le bourgeon de la feuille, dans le mésophyle et dans la nervure de la feuille, ainsi que dans les branchettes d'abricotier au cours de la période de végetation active — de février jusqu'en août.

2) Le taux d' zote total varie dans les limites suivants:

a) dans les parties de la feuille d'abricotier le plus grand taux d'azote total se trouve dans le bourgeon de la feuille, tandis qu'il décroit successivement dans le mésophyle et dans la nervure;

b) dans le bourgeon de la fleur l'azote total augmente constamment et atteint son maximum dans la fleur ouverte. Le plus grand taux d'azote total dans la pulpe du fruit se trouve dans la phase où le fruit est complétement formé, tandis que dans le noyau du fruit le taux d'azote augmente jusqu'à la fin de la période de végétation.

3) C'est caractéristique pour l'asparagine, qu'elle apparait seulement dans la période de février jusqu'à la fin de juillet et qu'avec la chute des fruits elle disparait de toutes les parties de l'arbre excepté les bourgeons d'hiver (on n'a pas examiné la racine). Le plus grand taux d'asparagine se trouve dans le noyau du fruit complétement formé. Dans le noyau du fruit trop mûr le taux d'asparagine baisse rapidement.

4) On a étudié le taux d'acide aspartique libre et lié et leurs rapports réciproques, ainsi que les rapports entre l'asparagine et l'acide aspartique lié.

5) Ces études de la dynamique d'asparagine et des acides aspartiques dans toutes les deux formes, ainsi que de leur rapport

Digitized by Google

à l' azote total et aux taux de la substance sèche nous ont éclairci, dans une certaine mésure, l'importance de l'asparagine et de l'acide aspartique dans les procès biochimiques de la formation de la matière du noyau, du fruit et de la feuille. D'après les résultats obtenus:

a) l'asparagine n'est pas seulement donateur du groupe aminé et matériel de réserve de la plante, mais elle est aussi donateur du carhone, de l'hydrogène et de l'oxygène, c'est à dire elle sert comme base de structure pour la synthèse d'autres composés organiques-et par consequence on peut lui attribuer, en dehors du rôle de matériel de réserve, aussi le rôle de matériel plastique;

b) l'acide aspartique sert avant tout dans le noyau du fruit comme matériel de réserve, tandis que dans la pulpe du fruit se manifeste, en plus, sa capacité dynamique.

Institut de Chimie
Beograd

Reçu le 29 juin 1955

Литература

1) *Hulme, E., Artington, G.*, Nature, **165**, 716 (1950)
2) *Abelson, P. H.*, Jour. Biol. Chem., **206**, 335 (1954)
Abelson, P. H., Bolton, E. T., Jour. Biol. Chem., **198**, 173 (1952)
Davis, B. D., Nature, **169**, 534 (1952)
3) *Крицкий, Г. А.*, Биохимиа, **20** (2), 158 (1955)
4) *Vauquelin, P., Robiquet, E.*, Ann. Chim. Phys., **57**, 88, 93 (1806)
5) *Liebig, J.*, Liebig Ann., **7**, 146 (1833)
6) *Kolbe, F.*, Liebig Ann., **121**, 232 (1862)
7) *Piutti F.*, Gazz. Chim. Ital., **18**, 457 (1888)
8) *Fischer, E., Koenigs, M.*, Ber., **35**, 1106 (1902); **37**, 4599 (1904)
9) *Fischer, E.*, Ber., **37**, 4587 (1904)
10) *Virtanen, I.*, Biochem. Zeitschr., **250**, 133 (1932)
11) *Meister, A. E., Sober, H. A., Tice, S. V.*, Jour. Biol. Chem., **197**, 819 (1952)
12) *Biserte, A., Scriban, L.*, Bull. de Soc. Chim. Biol., **32**, 959 (1950)
13) *Damanski, A. F., Milenković-Benčček, M. M.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **19**, 119 (1954)
14) *Boissonas, R. A.*, Helv. Chim. Acta, **33**, 1975 (1950)
15) *Awapara, J.*, Jour. Biol. Chem., **178**, 113 (1949)

Digitized by Google

Digitized by Google

Одређивање злата из раствора поред бакра и кадмијума*

од

Властимира Ивковића и Србислава Шауле

Познато је да је пирометалуршки начин одређивања злата најпоузданији, па се у пракси највише примењује, и да је одређивање злата, кад се оно налази у раствору поред других метала, на пример бакра, кадмијума и других, врло несигурно и да се може из раствора тачно одредити само кад се поред њега не налазе други метали.

Зашто се злато досада није могло одређивати из раствора кад се налази поред других метала, а нарочито поред бакра и кадмијума**, имало је више узрока. Ако се изостави могућност електрохемиског одређивања злата из раствора када се оно налази поред бакра и кадмијума и посматрају само волуметриске и гравиметриске методе, види се да већина волуметриских метода претставља временске реакције, или се ове могу применити само кад се тиче одређивања злата без пратиоца.

Тако *Weber* (1) предлаже познату реакцију редукције злата калијумоксалатом, *Franceschi* (2) редукцију оксалном киселином. Мана ових реакција је што редукције трају дуго и захтевају знатан вишак редукционог средства. *Gooch* и *Morley* (3) предлажу јодометриску методу, али се она не може применити ако се поред злата налази и бакар. *Rupp* (4) предлаже редукцију злата арсенастом киселином у присуству натријумбикарбоната и одређивање вишка арсенасте киселине јодом. Ни ова се метода не може применити ако је бакар присутан. Као редукциона средства предложене су мрављa и сумпораста киселина, формалдехид, станохлорид, феросулфат и др., а исто тако и водоникпероксид у алкалној средини. За одвајање злата од племенитих метала *Mylius* (5) екстрахује аурихлороводоничну киселину етром. Из етарског раствора злато се редукује погодним редукционим средством.

---

* Саопштено на III Саветовању хемичара Н. Р. Србије, јануара 1954

** Међу легурама злата које се најчешће употребљавају највећу улогу играју оне које поред сребра садрже бакра и кадмијума.

Digitized by Google

По *Drawe*-у (6) злато се може одвојити од свих метала који граде у води нерастворне хидроксиде (бакар, кадмијум, гвожђе и др.) на тај начин, што се раствор алкалише при чему се таложе хидроксиди метала, а злато остаје у раствору. Овај начин не даје добре резултате, пошто хидроксиди метала атсорбују знатне количине злата.

Метода одређивања злата по *Vanino*-у и *Seemann*-у (7) састоји се у редукцији злата водоникпероксидом у алкалној средини. Ова је метода врло добра за одређивање злата из раствора кад се поред њега не налазе метали као бакар, кадмијум и др. који дају нерастворне хидроксиде са калијумхидроксидом. Од платине и иридијума злато се може одвојити овом методом. Ми смо ипак ову методу изабрали за таложење злата и онда када се оно налази поред бакра и кадмијума, сматрајући да ће се оксид бакра и кадмијума растворити у разблаженој киселини, а злато не, иако се налази у фино диспергованом стању. Али су огледи показали да то под наведеним условима не успева.

Ради изналажења подесних услова полазили смо увек од чистог злата* узимајући за сваки оглед ако 0.1 *g* злата. Анализа употребљеног злата извршена је по методи *Vanino*-а и *Seemann*-а. Резултати девет независних одређивања дали су средњу вредност од 99.80 %; просечно отступање од појединог одређивања 0.044 %; просечно отступање од средње вредности 0.014 %.

Као полазна супстанца за бакар служио је раствор $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ коме је одређен титар тиосулфатом.

Као полазна супстанца за кадмијум служио је $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ који је вишеструким испаравањем са хлороводоничном киселином преведен у хлорид и од овог направљен раствор чији је титар одређен гравиметриски као сулфат.

Најпре смо испитали услове одређивања злата када се оно налази поред бакра у односу 1 : 1. Ово је рађено на тај начин што је за сваки оглед измерено око 0.1 *g* злата. Оно је растворено у 4 *ml* царске воде, а затим вишеструким испаравањем са конц. хлороводоничном киселином уклоњен вишак азотне киселине, после чега је разблаживано са 200 *ml* дестилисане воде. Овим растворима додавано је 20 *ml* раствора куприхлорида, што је одговарало количини од 0.1 *g* бакра. У загрејани раствор додали смо 6 — 8 *ml* 10% ног раствора калијумхидроксида, па затим, кап по кап, око 5 *ml* 3%-ног водоникпероксида, при чему се издвајао талог боје чоколаде.

Овако сталожено злато држано је на пешчаном купатилу око 3 часа, да би се разорио вишак водониксупероксида. После тога додавана је 2*n* хлороводонична киселина, да би

---

* Злато је било пореклом из Народне банке; ми смо га растварали у царској води, испаравали два пута са *HCl* ради истеривања вишка HNO_3, испарили вишак *HCl*, тако да је при разблаживању водом у раствору било око 1 % *HCl* поред $H(AuCl_4)$. Пошто је одвојен *AgCl* додато је H_2SO_4 и уз загревање злато таложено оксалном киселином. Талог злата испран је разблаженом *HCl* и водом, па исти поступак поновљен још једном.

Digitized by Google

се растворио оксид бакра, а да злато коагулише, па је после 24 часа вршено цеђење, прање и жарење талога. Резултати су изнети у таблици 1. Из резултата се види да се при растварању оксида бакра растварало и злато. Просечан губитак износи 36.43 %.

Затим су изведена још четири огледа у свему као и раније, само је као растварач употребљена 1*n* хлороводонична киселина. Просечан губитак злата износио је 31.74 % (таблица 2).

Таблица 1 Table

Au : Cu = 1 : 1

Растварач 2*n*HCl

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.1031	0.0706	68.47
0.1044	0.0778	61.52
0.1015	0.0691	67.92
0.1017	0.0543	53.39

Таблица 2 Table

Au : Cu = 1 : 1

Растварач 1*n*HCl

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.1039	0.0689	67.08
0.1010	0.0893	88.41
0.1005	0.0551	55.04
0.1003	0.0627	62.51

Кад смо употребили као растварач 0.1 *n*-HCl просечан губитак у злату износио је 24.34 %, као што се види из таблице 3.

Таблице 1, 2 и 3 показују да губитак у злату опада са смањивањем концентрације хлороводоничне киселине, али да су резултати још увек и сувише ниски. Сумња да губитку у злату није узрок евентуално заостали вишак пероксида или накнадно створени пероксид бакра отпада, јер пероксид није могао бити доказан ни са титансулфатом, ни са калијумхроматом*.

Покушали смо да уместо хлороводоничне киселине употребимо сумпорну киселину. Добивени резултати дати су у таблици 4, из које се види да просечни губитак у злату износи 37.45 %.

Таблица 3 Table

Au : Cu = 1 : 1

Растварач 0,1*n*HCl

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.0994	0.0618	63.62
0.1010	0.0775	76.78
0.1022	0.0749	78.85
0.1012	0.0799	78.85

Таблица 4 Table

Au : Cu = 1 : 1

Растварач 2*n*H_2SO_4

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.0997	0.0768	77 03
0.1003	0.0686	68.39
0.1003	0.0550	54 88
0.1003	0.6560	54.83
0.1018	0.0541	53.14

* Вршена је контрола осетљивости ових реакција под даним условима, па је утврђено да се са $Ti(SO_4)_2$ може доказати $4.23 \cdot 10^{-2}$ *mgr* H_2O_2, а са H_2CrO_4 $21.15 \cdot 10^{-2}$ *mgr* H_2O_2.

Digitized by Google

Из таблица 1, 2, 3 и 4 види се да ни сона ни сумпорна киселина нису погодне за одвајање злата, па смо прешли на сумпорасту киселину. Она раствара оксид бакра, а уједно редукује злато. Њу су као редукционо средство употребили *Hoffmann* и *Krüss* (8).

Незгоде које се при томе јављају састоје се, како наводе аутори, у томе што се стварају суспензије веома ситних кристала злата које пролазе кроз хартију за цеђење. У присуству врло концентроване соне киселине таложење није потпуно. При редукцији злата повећава се количина сумпорне киселине. Ако се у раствору налази платина, и она се редукује.

Како се у нашем случају не ради о таложењу злата већ о растварању оксида бакра и хидроксида кадмијума сматрали смо да ће сумпораста киселина у којој се растварају ови оксиди, својим редукционим особинама онемогућити растварање злата.

Са 6%-ном сумпорастом киселином, а при односу *Au*: *Cu* = 1 : 1 добили смо ове резултате:

Таблица 5 Table

Измер. кол. Au у *g*	0.1026	0.1005	0.1021	0.1011	0.1023
Нађена кол. Au у *g*	0.0946	0.0901	0.0976	0.0985	0.0960
„ „ „ „ %	92.20	89.60	95.91	97.42	93.84

Као што се из таблице 5 види просечан губитак износи 6.29 %.

Ако се место бакра у раствору налази кадмијум поред злата, онда су при истом начину рада губици у злату много мањи, као што показују таблице 6 и 7, из којих се види, да ако је за растварач узета 2*n* сона киселина губитак износи просечно 6.97 %, а ако се растварање хидроксида кадмијума врши сумпорастом киселином, онда просечни губитак износи 3.78 %.

Таблица 6 Table

Au : Cu = 1 : 1

Растварач 2*n HCl*

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.1004	0.0953	95.11
0.1025	0.0903	88.09
0.1007	0.0977	97.01
0.1027	0.0936	91.13

Таблица 7 Table

Au : Cd = 1 : 1

Растварач 6%-на H_2SO_3

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	Au нађено Au found %
0.1013	0.0983	97.92
0.1012	0.0978	96.64
0.1009	0.0953	94.44
0.1018	0.1007	97.14
0.1017	0.0971	95.47

Ово се да лако разумети када се има на уму оксидациона способност купри-соли. По *Mylius*-у (5) купри-хлорид делује на издвојено злато према једначини:

Digitized by Google

$$CuCl_2 + Au = CuCl + AuCl$$

а према *McGaughey*-у (9) купри-хлорид развија хлор, који раствара злато:

$$2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2;$$

купрохлорид се ваздушним кисеоником поново оксидише у куприхлорид. Овде је интересантно навести да су *Hanriot* и *Raoult* (10) утврдили, да се злато не раствара у пушљивој хлороводоничној киселини, ако је изоловано од утицаја светлости и ваздуха, иначе се приметно раствара.

За губитке злата када је као растварач употребљена сумпораста киселина треба тражити други разлог, јер су, с једне стране, губици различити, а с друге стране, реакција се обавља у изразито редукционој средини, па се не може говорити о оксидацији злата куприсолима. Ипак и у овом случају губици са бакром су већи (6.21 %, таблица 5) него са кадмијумом (3.68 %, таблица 7).

Ови се губици могу објаснити на тај начин, што се злато у тренутку редукције атсорбује на површини бакровог и кадмијумовог талога, који су настали нешто раније и то атсорбовано злато нема могућности да се коагулише у крупније честице. При растварању талога те честице злата као врло фино дисперговане пролазе кроз цедило.

Да би се ово спречило требало би за растварање талога узети киселину која ствара редукциону средину, а у исто време врши коагулацију. *Treadwell* (11) при цитирању методе *Vanino*-а и *Seemann*-а наводи да се по овој методи из врло разблажених раствора (који поред злата не садрже друге метале изузев платине) добија злато у тако ситном облику да не може добро да се цеди, па предлаже да се раствор кува док се потпуно не разори вишак водоникпероксида и тада закисели соном киселином, при чему се добија злато у облику који се даје лако цедити. Стога смо ми после растварања оксида бакра, одн. хидроксида кадмијума у сумпорастој киселини додавали по 1 *ml* концентроване соне киселине ради коагулисања злата. Међутим радећи тако, добијали смо више талога него што је то одговарало узетој количини злата, јер је сад злато оклудирало оксид бакра, одн. хидроксид кадмијума и спречило њихово растварање. Тражећи подесне услове за добивање тачних резултата утврдили смо да важну улогу при овом одређивању злата игра количински однос злата према бакру одн. према кадмијуму, што се може видети из таблица 8, 9, 10 и 11. У свим овим одређивањима злата за растварање оксида бакра одн. хидроксида кадмијума употребљена је 6%-на сумпораста киселина којој је додато по 1 *ml* концентроване соне киселине у сваком огледу.

Digitized by Google

Таблица 8 Table

Au : Cu = 1 : 1

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.1024	0.1045	102.05	0 03
0.1003	0.1026	102.29	0.27
0.1005	0.1022	101.69	0.82
0 1003	0.1022	101.89	0.13
0.1021	0.1044	102.25	0.23
0.1002	0.1022	101.99	0.03

Средња вредност 102.02 %
Просечно отступање од појединог одређивања 0.701 %
Просечно отступање од средње вредности 0.071 %
Количина оклудираног бакра износи 2.02±0.07 %
Издвојено злато било је после жарења тамно обојено.

Таблица 9 Table

Au : Cu = 1 : 2

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.0997	0.1012	101.55	0.43
0.1003	0.1013	100.99	0.13
0.1004	0.1015	101.11	0.01
0.1005	0.1018	100.79	0.33
0.0997	0 1008	101.15	0.03
0.1012	0.1024	101.22	0.10
0.1009	0.1020	101.04	0.08

Средња вредност 101.12 %
Просечно отступање од појединог одређивања 0.158 %
Просечно отступање од средње вредности 0.06 %
Количина оклудираног бакра износи 1.12±0.06 %
Ижарено злато је нешто светлије боје но оно из таблице 8.

Напомена. У једном случају раствор је садржавао 0.1002 *g* бакра. По одвајању злата нашли смо у раствору 0.0987 *g* бакра, дакле 0.0015 *g* било је оклудирано од стране злата. Укупна количина злата и бакра треба да износи 0.1018 *g*, а ми смо нашли 0.1022 *g*.

Таблица 10 Table

Au : Cu = 1 : 3

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.1003	0.1006	100.29	0.11
0.1003	0.1012	100.79	0.39
0.1003	0.1010	100 69	0.29
0.1008	0.1010	100.19	0.21
0.1003	0.1005	100.19	0.21
0.1002	0.1005	100.29	0.11

Средња вредност 100.40 %
Просечно отступање од појединог одређивања 0.22 %
Просечно отступање од средње вредности 0.09 %
Ижарено злато било је светложуте боје.

Таблица 11 Table

Au : Cu = 1 : 4

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.1031	0.1030	99.90	0.04
0.1000	0.1001	100.10	0.16
0.1005	0.1004	99 90	0 14
0.1011	0.1003	99.80	0.14
0.1003	0.1003	100.00	0.06

Средња вредност 99.94 %
Просечно отступање од појединог одређивања 0.088 %
Просечно отступање од средње вредности 0.04 %

Напомена. Тек при односу Au : Cu = 1 : 4 добивају се тачни резултати.

Digitized by Google

Ако се на сличан начин изврши одређивање злата у присуству кадмијума, онда се такође потврђује чињеница, да однос количина ова два метала игра пресудну улогу као што се види из таблица 12, 13 и 14.

Таблица 12 Table

Au : Cd = 1 : 1

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.1012	0.1020	100.82	0.05
0.0998	0.1008	101.01	0.14
0.1002	0.1011	100.94	0.07
0.1000	0.1007	100.70	0.05
0.1005	0.1016	101.12	0.25
0.1009	0.1016	100.79	0.08
0.1015	0.1022	100.72	0.12
Средња вредност		100.87 %	
Просечно отступање од појединог одређивања		0.14 %	
Просечно отступање од средње вредности		0.052 %	

Таблица 13 Table

Au : Cd = 1 : 2

Au измерено Au weighed g	Au нађено Au found g	%	d %
0.1009	0.1014	100.49	0.19
0.1000	0.1002	100.20	0.10
0.1018	0.1021	100.29	0.01
0.0998	0.1000	100.20	0.10
0.1004	0.1011	100.69	0.89
0.1004	0.1007	100.29	0.01
0.1001	0.1004	100.29	0.01
0.1005	0.1003	100.00	0.30
Средња вредност		100.30 %	
Просечно отступање од појединог одређивања		0.138 %	
Просечно отступање од средње вредности		0.05 %	

Напомена. У једном случају раствор је садржавао 0.2035 *g* кадмијума, а у филтрату је после одвајања злата нађено 0.2033 *g*. Тежина талога требало је да буде: 0.1018 *g Au* + 0.0002 *g Cd*. Нађено је 0.1021 г.

Таблица 14 Table

Au : Cd = 1 : 3

Измерена кол. Au у *g*	0.0999	0.1011	0.1004	0.1009	0.1014
Нађена кол. Au у *g*	0.1001	0.1012	0.1004	0.1008	0.1015
Нађена кол. Au у %	100 20	100.09	100.00	99.99	100.09
Отступање (d)	0 15	0.04	0.05	0.15	0.04

Средња вредност = 100.05 %. Просечно отступање од појединог одређивања = 0.086 %. Просечно отступање од средње вредности = 0.04 %. Жарено злато било је сјајно жуте боје.

Из резултата извршених огледа види се да је за квантитативно одвајање злата од кадмијума потребно да однос метала буде 1 : 3.

Најзад смо извршили огледе са растворима у којима су се поред злата налазили и бакар и кадмијум у разним односима. И овде се показао однос $Au : (Cu + Cd) = 1 : 4\ (2+2)$ као потребан да би одвајање било квантитативно. Резултати су дати у таблицама 15, 16, 17 и 18.

Digitized by Google

Таблица 15 Table

Au : (Cu+Cd) = 1 : ($^1/_2$+$^1/_2$)

Au измерено Au weighed g	Au најдено Au found g	%	d %
0.1006	0.1024	101.79	0.27
0.1006	0.1026	101.99	0.07
0.1003	0.1024	102.09	0.03
0.1002	0.1024	102.19	0.18
0.1003	0.1022	101.99	0.07
0.1003	0.1024	102.09	0.03
0.1002	0.1025	102.08	0.02
0.1008	0.1029	102.08	0.02

Средња вредност 102.06%
Просечно отступање од појединог одређивања 0.106%
Просечно отступање од средње вредности 0.04%

Таблица 16 Table

Au : Cu+Cd) = 1 : (1+1)

Au измерено Au weighed g	Au најдено Au found g	%	d %
0.1003	0.1011	100.79	0.25
0.1000	0.1011	101.10	0.06
0.0999	0.1013	101.40	0.36
0.1002	0.1013	101.09	0.05
0.1002	0.1012	100.99	0.07
0.1003	0.1012	100.89	0.15

Средња вредност 101.04%
Просечно отступање од појединог одређивања 0.153%
Просечно отступање од средње вредности 0.06%

Таблица 17 Table

Au : (Cu+Cd) = 1 : (1.5+1.5)

Au измерено Au weighed g	Au најдено Au found g	%	d %
0.1006	0.1007	100.09	0.11
0.1003	0.1005	100.19	0.01
0.1006	0.1010	100.39	0.19
0.1003	0.1006	100.29	0.09
0.1006	0.1008	100.19	0.01
0.1006	0.1007	100.09	0.11

Средња вредност 100.20%
Просечно отступање од појединог одређивања 0.086%
Просечно отступање од средње вредности 0.03%
Жарени талог био је светло жут.

Таблица 18 Table

Au : (Cu+Cd) = 1 : (2+2)

Au измерено Au weighed g	Au најдено Au found g	%	d %
0.1002	0.1001	99.90	0.04
0.1002	0.1003	100.09	0.15
0.1003	0.1003	100.00	0.06
0.1005	0.1004	99.80	0.14
0.1007	0.1006	99.90	0.04
0.1008	0.1008	100.00	0.06

Средња вредност 99.96%
Просечно отступање од појединог одређивања 0.081%
Просечно отступање од средње вредности 0.03%

Извод

Одређени су услови под којима се злато, када се налази у раствору заједно са бакром или кадмијумом, или истовремено и са бакром и са кадмијумом, може квантитативно одредити редукцијом водоникпероксидом. Ова се редукција врши по пропису који су дали *Vanino* и *L. Seemann* (6). Издвојени бакар и кадмијум растварају се у 6%-ној сумпорастој киселини којој је додат 1 *ml* конц. хлороводоничне киселине на ону количину која је узета за растварање. Да би

Digitized by Google

одвајање било квантитативно потребно је да постоји одређен однос између количине злата и количине других метала. Тај однос треба да буде 1:4. Ако не постоји тај однос, он се мора, слично као при квартирању, успоставити додавањем бакра одн. кадмијума.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 30 марта 1955

SUMMARY

Gold Determination in Presence of Copper and Cadmium

by

Vlastimir Ivković and Srbislav Šaula

If the gold is in solution together with the salts of copper and cadmium, its determination cannot be carried out by simple reduction.

If the hydrogen superoxide is taken as reducing agent in alcaline medium (method of Vanino and Seemann) only about 64 per cent of gold is precipitated, the rest remaining in the solution, when the ratio Au: Cu is equal to 1 and the 2n—HCl solution is used for dissolving the copper oxide. With the more dilute hydrochloric acid (n—HCl, 0,1—HCl) about 68 and 76, respectively, per cent of gold is obtained. With the sulphuric acid the results are similar. For preventing the oxidation we have employed sulphorous acid (6 per cent) to dissolve the copper oxide. If the ratio Au:Cu is equal to 1, about 94 per cent is obtained as reduced gold. As we found, the loss of gold arised from the incomplete coagulation. Therefore we have added conc. HCl as coagulant to sulphurous acid. But in this case the precipitate weighed more tha then amount of gold was present in the solution. The coagulated gold has occluded the copper. By examination this phenomen we found that the adsorption of copper depends from the ratio Au:Cu. By a ratio of 1:2 one obtains 101 per cent of gold, by a ratio of 1:3 we have obtained 100.4 per cent of gold, and finally, by ratio of 1:4 the result was 99,9 per cent.

In the case of cadmium by ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 we obtained 100.9, 100.3, 100.95 per cent of gold, repsectively. If both, copper and cadmium, are present the same ratio must be established.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received March 30, 1955

Digitized by Google

Литература

1) *Weber, H.*, Z. anal. Chem., **41**, 301 (1901)
2) *Franceschi, A. B.*, Z. anal. Chem., **41**, 806 (1902).
3) *Gooch, F. A., Morley F. H.*, Chem. Zbl., **1899**, II, 847
4) *Rupp, L.*, Chem. Zbl., **1904**, II, 217
5) *Mylius*, Z. anorg. Chem., **70**, 205 (1911)
6) *Drawe, P.*, Z angew. Chem., **33**, 272 (1920)
7) *Vanino, L., Seemann L.*, Ber., **32**, 1968 (1899).
8) *Hoffmann, L., Krüss, G.*, Ann., **238**, 66 (1887)
9) *McCaughey, J.*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 1261 (1909)
10) *Hanriot, M., Raoult, F.*, Compt. rend., **155**, 1085 (1912)
11) *Treadwell, F. P.*, Lehrbuch, Bd. II, XI Auflage, 1941, S. 213

Digitized by Google

Утицај дебљине пробног штапа на чврстоћу на затезање, издужење и контракцију челика

од

Бранка И. Божића

У литератури нема података о утицају дебљине пробног штапа на чврстоћу на затезање. Због тога смо извршили таква испитивања да би се добили оријентациони подаци, пошто смо претпоставили да такав утицај постоји, јер долази до изражаја и код других механичких особина.

Као материјал за испитивање одабрали смо обичан угљенични челик и челик за шине израђен у базној Siemens-Martin-овој пећи.

Пробе смо узимали према стандардним условима тј. никад не из средине челичне гредице, већ приближно на 2/3 удаљености од њеног центра. Код шина су пробе израђене из глава шина, а такође ексцентрично.

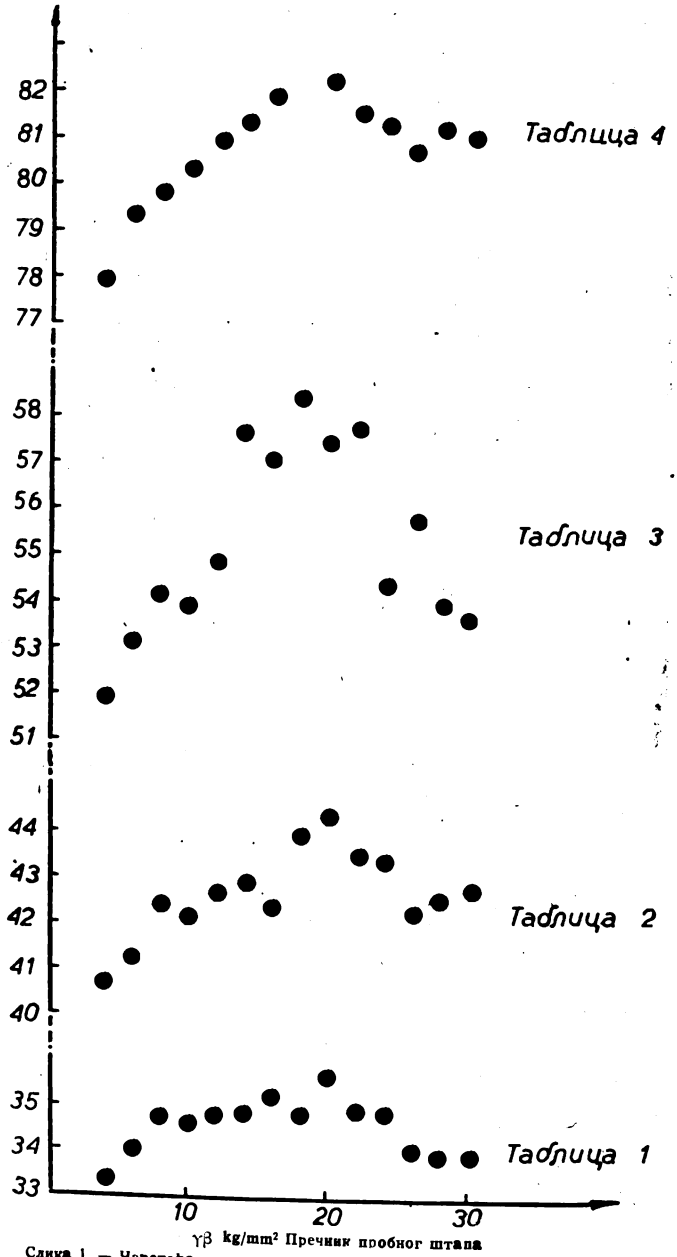
Испитивања смо вршили са дужим округлим пропорционалним штаповима ($l = 10\,d = 11{,}3\,\sqrt{F_0}$), почев од штапа са пречником $d = 4\,mm$, па до штапа са $d = 30\,mm$. Облик штапа био је цилиндричан са конусним прелазима према предлогу *A* 125 (*DVM* за испитивање). Мерна дужина штапа била је брушена и полирана. Сви остали услови били су према стандардима (брзина кидања мања од 1 килограма на mm^2 на секунд, собна температура, реперне тачке означене бојом, димензије пресека $\pm 0{,}05\,mm$).

Пробе са пречником од $10\,mm$ испитиване су на универзалној машини од 5 тона фирме Mohr & Federhaff, а са већим пречником на универзалној машини од 60 тона фирме Losenhausenwerk. Машине су пре опита биле баждарене од стране стручњака фирме Losenhausenwerk и одговарале су прописима (атесту).

Од сваког пречника, код свих врста испитиваних челика, израђена су по три пробна штапа, а добијени резултати као и њихове просечне вредности приказане су у таблицама 1, 2, 3, 4 и 5.

При испитивању смо нашли, и поред једнаких услова рада, да дебљина пробног штапа утиче на чврстоћу на

Digitized by Google



Слика 1. — Чврстоћа на затезање у зависности од дебљине пробног штапа.
Abbildung 1. — Die Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Probendicke.

Digitized by Google

затезање. Код свих врста испитиваних челика чврстоћа на затезање расте у зависности од дебљине пробног штапа и достиже максимум у подручју око ∅ 20 *mm*, као што се види

Таблица 1 Tabelle

Анализа челика: 0,065 % *C*; 0,49 % *Mn*; 0,085 % *S*; 0,030 % *P*
Пробе изваљане, нормализоване 3 часа на 920° и охлађене на ваздуху

Пречник у *mm*	I испитивање			II испитивање			III испитивање			Просечна вредност		
	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ
4	34,2	34,7	78,6	33,7	30,1	72,2	32,1	34,0	74,9	33,3	32,9	78,6
6	34,4	34,0	75,0	33,9	30,4	71,8	33,7	34,0	75,6	34,0	32,8	74,0
8	35,1	39,8	75,7	34,5	34,6	71,5	34,4	33,3	75,6	34,7	35,7	74,3
10	35,1	36,2	75,0	34,5	35,8	71,5	34,2	33,2	75,0	34,6	35,1	73,8
12	35,5	34,0	75,7	34,9	30,9	71,0	33,9	33,7	73,6	34,8	32,9	73,4
14	35,5	18,0*)	74,0*)	35,1	31,3	71,2	33,9	32,6	75,0	34,8	32,0	73,1
16	35,4	34,0	75,1	35,2	27,8*)	70,5*)	35,0	32 8	71,5	35,2	33,4	73,8
18	35,3	33,3	73,6	34,4	30,6	75,6	34,7	34,0	70,3	34,8	32,6	75,2
20	35,1	34,6	71,5	35,9	33,3	74,3	35,9	36,0	73,6	35,6	34,6	73,1
22	34,3	36,0	73,7	35,4	30,2	70,7	35,1	33,8	71,5	34,9	33,3	72.0
24	34 8	36,8	74,3	34,1	31,4	72,9	35,5	31,3	71,5	34,8	33,2	72,9
26	34,0	36,3	73,4	33,7	28,7*)	6 ,3*)	34,3	33,0	72,2	34 0	34,7	72,8
28	34,3	34,7	74,7	33,9	32,0	73,6	33,4	34,6	76,9	33,9	33,8	75,1
30	34,4	33 8	72,9	33,6	86,5	71,5	33,8	35,3	74,3	33,9	35,0	72,9

из слике 1, у коју су унете просечне вредности од по 3 испитивања. Тај пораст код разних врста челика износи 6-12 %. Граница великих издужења (ω_S), изгледа, да се понаша

Таблица 2 Tabelle

Анализа челика: 0,10 % *C*; 0,63 % *Mn*; 0,055 % *S*; 0,042 % *P*
Пробе изваљане, нормализоване 3 часа на 880° и охлађене на ваздуху

Пречник у *mm*	I испитивање			II испитивање			III испитивање			просечна вредност		
	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ
4	41,3	29,8	63,7	40,1	29,7	70,1	40,6	28.0	68,1	40,7	29,2	67,8
6	42,5	31,6	64,5	40,5	32,5	67,2	40,6	30,5	66.7	41,2	31,5	66,1
8	43,5	32,0	66,3	41,3	29,9	67,7	42,5	29,5	62,5	42,4	30,5	65,5
10	43,7	28,8	66.4	40,5	27,0.	62,3	42,0	30,0	62,3	42,1	28,6	63,7
12	43,2	29,7	63,7	41,7	28,0	56,5	42,8	26,2	59,6	42,6	28,0	59,9
14	44,1	28.1	57,8	41,5	27,9	52,3	42.7	26,8	58,5	42,8	27,6	56,2
16	45,4	29,3	62,3	38,5	31,4	65,2	43,0	27,5	60,1	42,8	29,4	62,5
18	45.2	30,1	72,6	42,9	29,4	56,2	43,7	25,0	54,5	43,9	28.2	61,1
20	46,1	30.6	53,1	43,2	31,9	64,3	43,5	29,8	62 3	44 8	30,8	59,9
22	43,8	28,6	68,1	42,5	27 *)	43 *)	45 0	22,5	57,5	43,4	25,6	62,8
24	44,3	28,9	59,3	41,5	28,8	56,5	43,0	29,3	57,7	43,3	29,0	58.0
26	42,5	28,7	64,1	41,5	30,5	66,2	42,5	30,0	70,1	42,2	29,7	66,8
28	43,6	27,4	52,3	41,5	30,0	59,7	42,5	25,0	57,8	42,5	27,5	56,6
30	44,3	29,3	65,1	41,0	29,2	58,3	42,6	32,0	64,5	42,6	30,2	62,9

* није исправно прекинуто

Digitized by Google

слично као и чврстоћа на затезање (таблица 5), али смо извршили свега једну серију испитивања, па се то не може са сигурношћу тврдити. Међутим, издужење као и контракција

Таблица 3 Tabelle

Анализа челика: 0,27% *C*; 0,73% *Mn*; 0,12% *Si*; 0,035% *S*; 0,034% *P*
Пробе изваљане, нормализоване 3 часа на 850° и хлађене на ваздуху

Пречник у *mm*	I испитивање			II испитивање			III испитивање			просечна вредност		
	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ
4	52,3	22,5	58,8	53,0	23,7	60,7	50,4	30 7	59,6	51,9	25,6	59,7
6	53,8	26,7	59,9	53,1	19,2*)	67,9*)	52,3	25,0	66,6	53,1	25,9	63,3
8	54,5	25,0	57,7	55,7	21,7	64,0	52,1	25,0	65,3	54,1	23,9	62,3
10	55,2	25,0	66,0	52,2	25,8	68,8	54,2	25,0	55,5	53,9	25,3	63,4
12	55,3	26,7	63,0	51,7	25,8	66,0	57,3	23,8	64,9	54,8	25.4	64.6
14	55,3	26,7	55,5	59,2	18,8*)	63,0*)	58.3	24.0	63,7	57,6	25,4	59,6
16	56,4	23,3	60,9	55,3	25,8	63,0	29,2	23,1	64,0	57,0	24,1	62,6
18	59,6	23,3	60,9	57,5	20,8	62,0	58,2	24,0	64,0	58,4	22,7	62,3
20	59,6	21,7	61,9	55,3	25,0	64 0	57,3	23,8	64,9	57,4	23,5	63,6
22	59,8	24,2	56,7	55,3	27,5	66,0	57,9	25,4	54,5	57,7	25,7	59,1
24	57,9	25,0	49,2	51,6	22,5	67,9	52,4	25,0	58,7	54.3	24,2	58,3
26	55,9	22,5	50,1	53,5	24,2	67,2	57,8	20,7	51,0	55,7	22.5	56.1
28	54,8	23,0	61,5	53,1	20,0	64,0	53,9	26,4	63,2	53,9	23,1	62,9
30	—**)	—**)	—**)	54,1	25,8	66,0	53,0	23,0	61,5	53 6	24,4	63,8

показује правилно опадање са дебљином пробног штапа само код челика са већим процентом угљеника, иако се и код осталих челика то опадање може наслутити.

Таблица 4 Tabelle

Анализа челика: 0,58% *C*; 0,90% *Mn*; 0,16% *Si*; 0,037% *S*; 0,043% *P*
Пробе изваљане, нормализоване 3 часа на 800° и хлађене на ваздуху

Пречник у *mm*	I испитивање			II испитивање			III испитивање			просечна вредност		
	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ	σ_B	δ_{10}	ψ
4	—**	—**	—**	78,0	15,0	33,2	77,8	15,2	33,8	77,9	15,1	33,5
6	78,9	15,0	24,8	79,9	15 0	33,2	79,1	15,0	28,1	79,	15,0	28,7
8	79,6	15,0	21,7	80,0	— **)	33,9	79,7	15,0	26,5	79 8	15,0	27,2
10	79,8	13,0	19 2	81,0	15,0	32,8	80,2	14,3	26.1	80,3	14,1	26,0
12	80,4	10 1	10,1	81,5	15,0	30,6	80,8	13,1	22,4	80,9	12,7	21,0
14	80,9	10,7	12,3	81,8	13,6	27,7	81,1	13,3	18,7	81,3	12,5	19,6
16	81,4	10,0	9 5	82,2	14,4	23,5	82,0	12,0	17,8	81,9	12,1	16,9
20	82,2	9 8	11,0	82,2	14,0	25,2	82,2	10,3	18.6	82,2	11,4	18,3
22	81,0	6,8	6,6	81,3	14,1	17,4	81,2	8,4	13,4	81,5	9,8	12,5
24	80,9	7,7	7,5	81,8	12,9	15.2	81,1	8,7	13,5	81,3	9,8	12 1
26	80,6	7,5	7,1	80,6	11,9	12,6	80,8	7,7	11.8	80,7	9,0	10,3
28	80,5	5,3	5,0	82 3	8,2	8.4	80.7	6,4	7.9	81,2	6,6	7,1
30	81,3	7,3	—**)	81,5	10,3	12,3	80,1	8,6	7,5	81,0	8,7	9,9

*није исправно прекинуто **није се тачно могло да измери

Digitized by Google

Таблица 5 Tabelle

Анализа челика као у таблици 3, исто и термичка обрада

Пречник у *mm*		4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Испитивање	I	34,7	34,1	38,5	35,4	37,1	42,3	37,7	37,7	36,3	38,9	35,6	38,7	38,2	—*)
	II	32,4	37,1	40,7	38,9	37,1	44,3	44,3	41 6	44,3	40,7	40 2	40,7	39,3	41,1
	III	29,2	37,7	37,7	40,8	36,4	39,2	36,1	38 5	36,4	40,8	34,8	35,8	35,2	36,4
Просечна вредност		32,1	36,3	39,0	38,4	36,9	41,9	39,4	39,3	39,0	40,1	36,9	38,4	37,6	38,8

За ове чињенице, а особито за појаву максимума при одређивању чврстоће на затезање, засада не можемо наћи неко задовољавајуће објашњење. Међутим, из добијених резултата јасно се види, да стандарди по којима се данас одређују и означују механичке особине метала нису довољно спецификовани. Због тога би убудуће и те чињенице требало узети у обзир, а исто тако и испитати са тог гледишта и друге метале и легуре.

Ивод

При испитивањима пробних штапова истих челика, али разне дебљине (4 до 30 *mm* пречника) на механичке особине, нашли смо да се и поред једнаких услова рада механичке особине разликују. Код свих врста испитиваних челика чврстоћа на затезање расте и достиже максимум у подручју око ∅ 20 *mm*. Тај пораст износи 6-12%. Граница великих издужења изгледа да се понаша слично као и чврстоћа на затезање. Међутим, издужења и контракције показују правилно опадање са дебљином пробног штапа само код челика са већим процентом угљеника.

Технолошки факултет
Завод за металургију
Београд

Примљено 24 јануара 1955

Digitized by Google

ZUSAMMENFASSUNG

Einfluss der Probendicke auf die Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Brucheinschnürrung des Stahles

von

Branko I. Božić

Bei den Untersuchungen des Einflusses des Probendurchmessers (von ø 4 bis 30 *mm*) auf die mechanischen Eigenschaften derselben Stähle wurden, unter gleichen Versuchsbedingungen, bemerkenswerte Unterschiede gefunden. Bei allen untersuchten Stahlsorten wächst die Zugfestigkeit bis zu einem Maximum bei ungefähr ø 20 *mm*. Dieser Zuwachs beträgt von 6 bis 12 %. Die bei einer Stahlsorte gemessene Streckgrenze bewegt sich ähnlich wie die Zugfestigkeit. Die Bruchdehnung und Querschnittsverminderung zeigen nur bei der härtesten Stahlsorte eine ausgesprochene Verminderung mit dem Probenstabdurchmesser.

Technologische Fakultät
Metallurgisches Institut
Beograd

Eingegangen den 24. Januar 1955

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Djorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Jelena Bojanović and *Vera Vandjel:* Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. I. 434

Djorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Vera Vandjel and *Jelena Bojanović:* By-Products Formed in the Synthesis of Bisamides by the Condensation of Aldehydes and Acid Amides in Acetic Anhydride 451

Aleksandar F. Damanski et *Milka Milenković-Benaček:* Contribution à la connaissance du rôle de l'asparagine dans le monde végétale 460

Vlastimir Ivković and *Srbislav Šaula*: Gold Determination in Presence of Copper and Cadmium 473

Branko I. Božić: Einfluss der Probendicke auf die Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Brucheinschnürrung des Stahles 480

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *Pavle Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 8

SCIENCE
THE JOHN CREAR LIBRARY
FEB 13 1956

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1 9 5 5

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић*: Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне и фосфорне киселине са естрима и лактонима 481

Панта С. Тутунџић, Милица Лилер и *Ђура Косановић*: Дијаграми стања и особине течне фазе бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и бензоилхлоридом 497

Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић и *Вера Ванђел:* О реакционим способностима бисамида. VIII. Кондензације *para*-супституисаних бисамида с једињењима с активном метиленском групом 511

Персида Беркеш-Томашевић и *Мајда Калпакцијан*: Електрофореза и хроматографија неких алкалоида 523

Александар Косицки: Количина сумпора у мешаном гасу добивеном од неких домаћих горива 529

Бранко И. Божић: Добијање феромангана и Hadfield-овог челика из домаће манганове руде у железарама 585

Ћирило Јелачић: Испитивање утицаја хлорирајуће агломерације на састав полетине при преради цинковог концентрата из Межица 541

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Тршинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
Књига 20 Volume 1955 Свеска 8 No.

Вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне и фосфорне киселине са естрима и лактонима

од

Панте С. Тутунџића. Милице Лилер и Ђуре Косановића

Естри у сумпорној киселини јонизују углавном на два начина. Први тип јонизације открио је *Hantzsch* (1) и он претставља просту јонизацију:

$$RCOOR' + H_2SO_4 \rightleftarrows RCOOR'H^+ + HSO_4^- \qquad (I)$$

Други тип јонизације открили су *Treffers* и *Hammett* (2). Ова тзв. комплексна јонизација доводи до стварања ацил јона по једначини:

$$RCOOR' + 3\,H_2SO_4 \rightleftarrows RCO^+ + H_3O^+ + R'OSO_3H + 2\,HSO_4^- \qquad (II)$$

Ова два типа јонизације откривена су на основу криоскопских мерења и разликују се по вредности *Van't Hoff*-овог фактора *i*, који за први тип износи 2, а за други 5. Према *Kuhn*-у и *Korwin*-у (3) могућа је код овог другог типа комбинација ацил јона са HSO_4^--јоном према једначини:

$$RCOOR' + 3\,H_2SO_4 \rightleftarrows RCOOSO_3H + H_3O^+ + R'OSO_3H + HSO_4^- \qquad (III)$$

која доводи до вредности $i = 4$. Преглед понашања естара, који показују комплексну јонизацију дали су *Audrieth* и *Kleinberg* (4).

Први тип јонизације, тзв. нормалну или просту јонизацију, показују етилацетат и етилбензоат (3). Како су сва наша досадашња испитивања бинарних система органских кисеоничних једињења са сумпорном и фосфорном киселином (5) уствари била испитивања таквих смеша у којима долази само до стварања адиционих једињења без даљих секундарних

Digitized by Google

реакција, то смо и за испитивање понашања естара у смешама са сумпорном и фосфорном киселином узели ове естре, који само адирају протон. Испитали смо вискозитет, електричну проводљивост, индекс преламања и густину смеша сумпорне киселине са етилацетатом, етилбензоатом и кумарином на 25 и 40°. Дијаграмом стања сумпорне киселине са кумарином (6) доказано је да ове компоненте граде једињење 1:1 тачке топљења 35,5°, тј. да и кумарин поред адиције протона не трпи никакве друге промене у сумпорној киселини.

Молекулска једињења фосфорне киселине са естрима испитивали су *Raikow* (7) и *Raikow* и *Schtarbanow* (8) Они нису успели да добију у кристалном стању једињења фосфорне киселине са алифатским естрима, али су добили у кристалном стању једињење метилбензоат—фосфорна киселина 1:1 (8). Са вишим естрима бензоеве киселине такође нису успели да искристалишу једињења. Ми смо испитивали бинарне течне смеше фосфорне киселине са етилацетатом, без обзира на то што се у кристалном стању између њих није могло добити једињење, јер то не значи да у течној фази не долази до равнотеже:

$$RCOOR' + H_3PO_4 \rightleftharpoons RCOOR'H + H_2PO_4^- \qquad (IV)$$

Испитали смо вискозитет, електричну проводљивост, индекс преламања и густину овога система на две температуре, 25 и 40°, и на основу тих особина доказали постојање ове равнотеже у течној фази.

Сумпорна киселина је справљана како је раније описано (5a) и имала је тачку топљења 10,48°.

Фосфорна киселина је добијана као и раније (5d) и после фракционе кристализације добијен је производ тачке топљења 41,2° (чистоћа приближно 98 мол %).

Етилацетат је био „Ciba", purum. Пречишћен је дестилацијом и добијен је производ са особинама, које су сагласне са литературом: $d_{4^0}^{25^0} = 0{,}8944$ (9,11), $\eta_{25^0} = 0{,}004238$ (10), $n_D^{25^0} = 1{,}37007$ (11) и $\varkappa_{25^0} < 1 \cdot 10^{-7}$. (10).

Етилбензоат је био производ E. de Haën. Дестилисан је два пута у вакуму и добијен је продукт са особинама које се слажу са литературним подацима: $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}0428$ (12), $\eta_{25^0} = 0{,}02013$ (13), $n_D^{25^0} = 1{,}50360$ (14, 15) и $\varkappa_{25^0} < 1 \cdot 10^{-7}$.

Кумарин је био производ J. D. Riedel — E. de Haën, тачке топљења 68,5°, која је виша од података из литературе (*Beilstein* наводи 67–67,5°). Стога супстанца није пречишћавана.

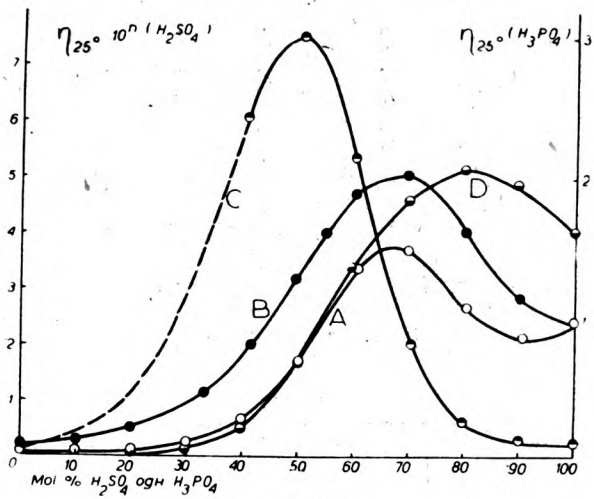
Смеше су прављене по тежини у бочицама са брушеним запушачем. Све смеше биле су потпуно безбојне.

Мерења су вршена раније описаним методама (5a). Особине свих смеша биле су потпуно константне и нису се мењале у току 24 часа, изузев проводљивости смеша сумпорна киселина — етилбензоат са садржајем етилбензоата до 30 мол %, која је опадала у току 24 часа за 6—7 % на собној температури. *Kuhn* и *Corwin* (8) су код раствора етилбензоата у сумпорној киселини запазили пораст снижења тачке топљења са временом, а *Gillespie* и *Leisten* (16) наводе да се етилацетат, метил- и етилбензоат лагано солволизују у сумпорној киселини

на собној температури. Ми смо стога мерења на 25° вршили у року од 20 мин. после справљања смеша и добијали вредности које се у току даљих 10 мин. нису мењале, а затим смо вршили мерења на 40° после темперирања од 20 мин., тј. после 40—50 мин. од справљања смеше. На 40° у току даљих 10 мин. отпор је растао за 1 %. Треба напоменути да су варијације у температурном коефицијенту проводљивости код свих овде испитаних система веће него у нашим ранијим радовима (5), што указује на мању стабилност смеша вероватно услед ове лагане солволизе.

Резултати и дискусија

Резултати су дати у таблицама 1—12 и на сликама 1—4. Вискозитети сва три система са сумпорном киселином



Слика 1 Figure

A. Сумпорна киселина — етилацетат ($n=1$)
Sulfuric acid — ethyl acetate ($n=1$)
B. Сумпорна киселина — етилбензоат ($n=1$)
Sulfuric acid — ethyl benzoate ($n=1$)
C. Сумпорна киселина — кумарин ($n=0$)
Sulfuric acid — coumarine ($n=0$)
D. Фосфорна киселина — етилацетат
Phosphoric acid — ethyl acetate

(сл. 1, табл. 1, 2 и 3) показују заобљене максимуме, који су последица настајања равнотежа (I). У систему са етилацетатом максимум се на 25° налази на 66 5 мол % киселине, у систему са етилбензоатом на 68 мол % на истој температури, и по вредности је виши од максимума у систему са етилацетатом, а максимум вискозитета у систему са кумарином налази се на 25° на 50 мол % а на 40° на 52 мол %, и по вредности је 15 пута виши од максимума у систему са етилбензоатом. При поређењу система са етилацетатом и са

Digitized by Google

етилбензоатом видимо да је максимум у систему са етилбензоатом и поред веће вредности више померен на страну вискозније сумпорне киселине, што значи да је једињење у овом систему више дисоцирано на компоненте. С обзиром

Таблица 1

Вискозитет система сумпорна киселина-етилацетат

Мол % H_2SO_4	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25°}} \cdot 10^3$
0	0,00424	0,00365	0,92
10,95	0,00692	0 00575	1,13
19,90	0,0115	0,00926	1,29
29,79	0,0246	0,0184	1,70
39,75	0,0648	0,0437	2 17
49,89	0,1729	0,1049	2,62
60,86	0,3357	0,1886	2,92
69,64	0,3707	0.2152	2,81
80,35	0,2662	0,1681	2,46
90,54	0,2129	0,1382	2,34
100,00	0,2419	0,1480	2,59

на негативни утицај бензоловог језгра овај резултат се могао и очекивати. Појава овако великог вискозитета у систему са кумарином показује од колико је великог утицаја бицикличка структура кумарина на вискозитет једињења 1:1 са

Таблица 2

Вискозитет система сумпорна киселина-етилбензоат

Мол % H_2SO_4	$\eta_{25°}$	$\eta_{40°}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25°}} \cdot 10^2$
0	0,02013	0,01531	1,60
10,13	0,02846	0,02183	1,55
19,67	0,04912	0,03385	2 05
33,08	0,1130	0,06886	2,61
41 61	0,1976	0,1143	2.81
49 48	0,3140	0,1740	2,97
54,89	0,3 97	0,2161	3,06
60,26	0,4701	0,2505	3,11
69,36	0,5029	0,2745	3,02
69,67	0,5037	0,2763	3,01
80,24	0,4036	0,2396	2,71
89,98	0,2842	0,1780	2,49
100,00	0,2419	0,1480	2,59

сумпорном киселином. Иако је и једињење између сумпорне киселине и кумарина свакако делимично дисоцирано на компоненте, што се види према дијаграму стања и према облини максимума вискозитета, ипак се максимум не помера на

Digitized by Google

страну вискозније компоненте, јер је вредност вискозитета самога једињења тако велика, а разлика у вискозитету компонената мала због релативно великог вискозитета кумарина. Вискозитет прехлађеног кумарина нашли смо рачунски на основу мерених вредности вискозитета и густина на 70 и 85°

Таблица 3

Вискозитет система сумпорна киселина-кумарин

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	η_{40^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
40,44	6,059	1,740	4,75
50,28	(7,52)	2,426	(4,52)
60,09	5,334	1,993	4,17
70,38	2,033	0 9718	3,48
79,98	0,6246	0,3619	2,80
89,97	0,2938	0,1818	2,50
100,00	0,2419	0,1480	2,59

(η_{70^0} = 0,0314, η_{85^0} = 0,0231, $d_{4^0}^{70^0}$ = 1,197, $d_{4^0}^{85^0}$ = 1,183) применом једначине *Andrade*-а: $\eta^{v^{1/3}} = Ae^{c/vT}$ (η_{25^0} = 0,0947, η_{40^0} = = 0,0633, $d_{4^0}^{25^0}$ = 1,239, $d_{4^0}^{40^0}$ = 1,225). У поређењу са системом са етилбензоатом тешко би било рећи на основу вискозитета,

Таблица 4

Вискозитет система фосфорна киселина - етилацетат

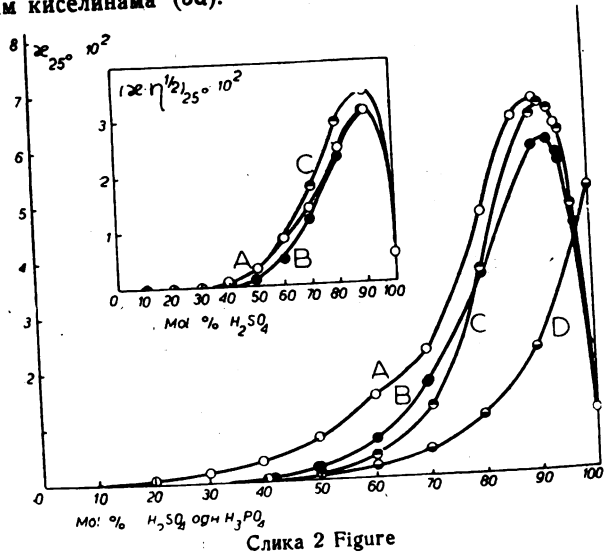
Мол % H_3PO_4	$\eta_{25^0} \cdot 10^2$	$\eta_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$
0	0,00424	0,00365	0,92
10,01	0,00761	0,00635	1,11
19,88	0,01753	0,01363	1,48
29,68	0,05166	0,03628	1,98
39,74	0,2009	0,1215	2,64
49,69	0,6592	0,3401	3,28
59,62	1,348	0,6409	3,64
69,74	1,842	0,8668	3,58
79,80	2,062	0,9817	3,49
89,44	1,955	0,9685	3,36
100,00	1,679	0,8629	3,24

које је од ових два једињења са сумпорном киселином више дисоцирано на компоненте. Запажа се да су вредности вискозитета смеша у системима са естрима (изузев кумарина), као и у системима са етрима (5е) знатно ниже од вредности у системима са масним киселинама (5а, b). Могуће је да је ова чињеница у вези са тиме што су масне киселине асоциране, а етри и естри нису, па ова особина утиче и на асоцијацију њихових једињења 1:1 са сумпорном киселином.

Вискозитет система фосфорна киселина-етилацетат (табл. 4, сл. 1) такође има максимум, који је померен од састава

Digitized by Google

једињења 1:1 чак на 80 мол% H_3PO_4, што значи да је једињење знатно дисоцирано на компоненте (IV)). Иначе се код система фосфорне киселине са етилегром (5e) и са етилацетатом не запажа ниска вредност вискозитета смеша као у одговарајућим системима са сумпорном киселином, већ су вредности вискозитета у овим системима упоредиве са вредностима вискозитета система фосфорне киселине са нижим масним киселинама (5d).



Слика 2 Figure

A. Сумпорна киселина — етилацетат
Sulfuric acid — ethyl acetate
B. Сумпорна киселина — етилбензоат
Sulfuric acid — ethyl benzoate
C. Сумпорна кисел на — кумарин
Sulfuric acid — coumarine
D. Фосфорна киселина — етилацетат
Phosphoric acid — ethyl acetate

Криве електричне проводљивости система сумпорне киселине са етилацетатом, етилбензоатом и кумарином (сл. 2, табл. 5, 6 и 7) су већ познатог типа (5). Максимална вредност у систему са етилбензоатом је више померена према сумпорној киселини него у систему са егилацетатом, као што је и обично био случај код система са наглијим порастом вискозитега у тој области (5). Систем са кумарином не чини изузетак у томе погледу, јер је максимум електричне проводљивости на истом моларном проценту као и у систему са етилбензоатом, а ни вискозитет у овој области није већи. Криве производа $\varkappa \cdot \eta$ за ове системе показују да је на овај начин коригована проводљивост најмања у систему са

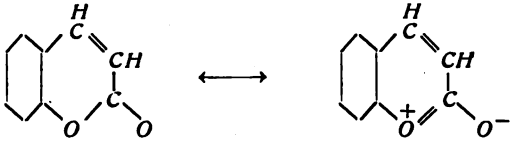
етилацетатом, затим већа у систему са етилбензоатом, а врло велика у систему са кумарином. Ако бисмо на основу овога закључивали о стабилности једињења дошли бисмо у противречност са досадашњим знањима о киселом одн. базном карактеру органских једињења. Стога смо покушали и коригование проводљивости за промене вискозитета множењем са $\eta^{1/2}$, које је код система са алдехидима и кетонима дало релативно логичне резултате (5f) Ове криве су дате на сл. 2. Види се да крива овако кориговане проводљивости за систем

Таблица 5

Електрична проводљивост система сумпорна киселина-етилацетат

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$<1 \cdot 10^{-7}$		
9,87	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$4,36 \cdot 10^{-3}$	0,36
19,90	$4,99 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$	1,08
29,79	0,168	0,218	2,06
39,75	0 382	0.457	2,51
49,89	0,746	1,097	3,18
60,36	1,478	2,161	3,08
69,64	2,221	3,319	3,80
80.85	4,657	6,435	2,55
86,48	6,848	8,712	2,50
90,54	6,683	9,147	2,46
94,06	6,200	8,710	2,70
100,00	1,06	1,72	4,29

са етилбензоатом иде испод криве за систем са етилацетатом, али да крива за систем са кумарином иде још увек изнад прве две. Ово се може схватити као индикација да је стабилност једињења сумпорне киселине са кумарином већа од стабилности једињења сумпорне киселине са друга два естра (мада је максимална контракција у систему са кумарином већа једино од максималне контракције у систему са етилбензоатом). Јача базност кумарина могла би се схватити као последица резонанце:

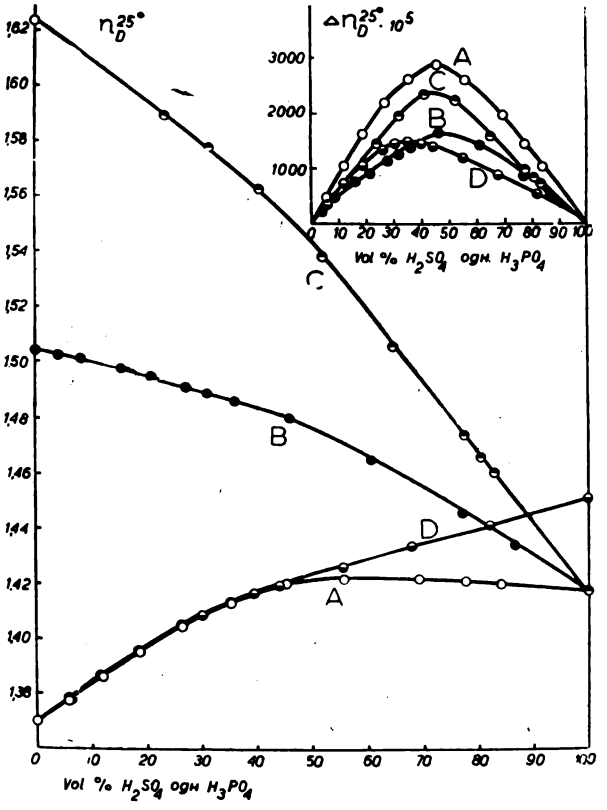


која даје већу електронску густину на карбонилном кисеонику на који се врши адиција протона. Овакво понашање кумарина анологно је понашању диметил-γ-пирона, који је познат као једна од најјачих кисеоничних база (17)*.

* Захваљујемо проф. Ђ. Димитријевићу на сугестији оваквог тумачења понашања кумарина.

Digitized by Google

Проводљивост система фосфорна киселина — етилацетат (табл. 8, сл. 2) има такође већ познати ток опадања од вредности проводљивости фосфорне киселине до вредности за другу компоненту (5 d, e, f). Ако се упореди са провод-



Слика 8 Figure

A. Сумпорна — киселина етилацетат
Sulfuric acid — ethyl acetate
B. Сумпорна киселина — етилбензоат
Sulfuric acid — ethyl benzoate
C. Сумпорна киселина — кумарин
Sulfuric acid — coumarine
D. Фосфорна киселина — етилацетат
Sulfuric acid — ethyl acetate

љивошћу система фосфорна киселина — сирћетна киселина (5d) види се да су вредности за овај последњи систем знатно више и поред већих вредности вискозитета.

Digitized by Google

Индекси преламања ових система (табл. 9, 10, 11 и 12) претстављени су на сл. 3 у односу на запремински проценат компонената. Отступања од адитивности израчуната су за

Таблица 6

Електрична проводљивост
система сумпорна киселина - етилбензоат

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{55^0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$<1 \cdot 10^{-5}$		
10,13	$4{,}76 \cdot 10^{-4}$	$5{,}62 \cdot 10^{-4}$	1,20
19,67	$2.37\ 10^{-3}$	$3.47\ 10^{-3}$	3,08
33,08	0,0169	0,0259	3,53
41,44	0,0573	0,0905	3,86
41,61	0,0576	0,0910	3,86
49,48	0,1942	0,2972	3,54
50,28	0,2148	0,3297	3,57
60,36	0,6802	1,080	3,48
69 36	1,598	2,361	3,17
69,67	1,661	2,436	3,11
80,24	3,568	4,986	2,66
89,98	5,796	7,804	2,31
93,05	5,915	7,962	2,31
94,49	5,658	7,662	2,37
94,66	5.550	7,538	2,39
97,06	4,381	5,998	2,46
100,0	1,07	1,74	4,29

сва четири система. За систем са кумарином за ту сврху било је потребно наћи вредност индекса преламања чистог кума-

Таблица 7

Елекрича проводљивост
система сумпорна киселина - кумарин

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^2$	$\varkappa_{40^0}\ 10^2$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
40,44	0,0336	0,0822	9,64
50,28	0,1078	0,2391	8,12
60,09	0,3642	0,6950	6,06
70,38	1,222	2,003	4,26
79,98	3,637	5,276	3,01
89,97	6,357	8,856	2,62
91,24	6,562	9.126	2,61
92,96	6.450	8,984	2,62
94,89	6,052	8,429	2,62
96,92	4,719	6,575	2,62
100,00	1,04	1,71	4,29

рина у прехлађеном стању. Ово је постигнуто линеарним продужењем криве индекса преламања на основу последњих двеју тачака са најнижим садржајем сумпорне киселине.

Digitized by Google

Вредност која је на тај начин добијена рачунски и графички износи $n_D^{25'} = 1{,}62320$. Из слике 3 се види да су отступања индекса преламања од адитивности у свим овим системима позитивна и то да су највећа у систему сумпорна киселина

Таблица 8

Електрична проводљивост
система фосфорна киселина - етил ацетат

Мол % H_3PO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^3$	$\varkappa_{40^0} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^2$
0	$< 1 \cdot 10^{-5}$		
10,01	$5{,}51 \cdot 10^{-4}$	$7{,}16 \cdot 10^{-4}$	1,99
19,88	$3{,}60 \cdot 10^{-3}$	$5{,}24 \cdot 10^{-3}$	3,04
29,68	$1{,}43 \cdot 10^{-2}$	$2{,}28 \cdot 10^{-2}$	4,00
39,74	$4{,}53 \cdot 10^{-2}$	$7{,}78 \cdot 10^{-2}$	4,78
49,69	0,0995	0,1850	5,73
59,99	0,2030	0,3925	5,85
69,74	0,4677	0,8674	5,70
79,80	1,030	1,858	5,33
89,44	2,206	3,846	4,95
100,00	5,041	8,394	4,48

— етилацетат, мања у систему сумпорна киселина кумарин, а најмања у систему сумпорна киселина — етилбензоат. Према томе и индекс преламања, као и коригована проводљивост, указује на већу стабилност једињења између кумарина и сумпорне

Таблица 9

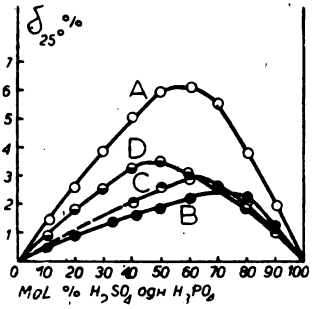
Индекс преламања система сумпорна киселина - етилацетат

Мол % H_2SO_4	Запр. % H_2SO_4	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25'} \cdot 10^5$	$n_D^{40^0}$
0	0	1,37007	0	1,36215
9,87	5,74	1,37750	475	1,37110
10,95	6,28	1,37808	503	1,37184
19,90	11,92	1,38603	1039	1,37945
29,79	18 77	1,39498	1604	1,38867
39,75	26,44	1,40420	2177	1,39858
49,89	35,17	1,41248	2598	1,40751
60,36	45,34	1,41924	2876	1,41464
69,64	5?,55	1,42188	2585	1,41798
80,35	69.02	1,42178	1946	1,41808
86,43	77,59	1,42077	1444	1,41727
90,54	83,91	1,41964	1036	1,41629
100,00	100,00	1,41680	0	1,41355

киселине него између етилбензоата и сумпорне киселине. Отступања индекса преламања у систему фосфорна киселина — етилацетат знатно су мања од отступања у одговарајућем систему са сумпорном киселином, потврђујући закључак који

Digitized by Google

се изводи на основу вискозитета овога система да је једињење у систему са фосфорном киселином мање стабилно. При поређењу отступања индекса преламања у овим системима са етилацетатом са отступањима индекса преламања у



Слика 4 Figure

A. Сумпорна киселина — етилацетат
Sulfuric acid — ethyl acetate
B. Сумпорна киселина — етилбензоат
Sulfuric acid — ethyl benzoate
C. Сумпорна киселина — кумарин
Sulfuric acid — coumarine
D. Фосфорна киселина — етилацетат
Phosphoric acid — ethyl acetate

Таблица 10

Индекс преламања система сумпорна киселина - етилбензоат

Мол % H_2SO_4	Запр. % H_2SO_4	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$
0	0	1,50360	0	1,49800
10,13	4,03	1,50234	224	1,49699
19,67	8,36	1,50102	468	1,49576
28,08	15,56	1,49761	752	1,49048
41,61	20,98	1,49455	916	1,48960
50,28	27,87	1,49100	1116	1,48630
54,89	31,20	1,48900	1248	1,48440
60,26	36,11	1,48621	1395	1,48154
69.67	46,12	1,47990	1633	1,47546
80.49	60,59	1,46514	1413	1,46308
89,98	77,00	1,44553	877	1,44218
94,49	86.47	1,43360	506	1,44030
100,00	100,00	1,41680	0	1,41365

системима са сирћетном киселином (5a, d) види се да су отступања у системима са етилацетатом мања.

Густине у свим овим системима показују позитивна отступања од адитивности када се претставе у односу на

Digitized by Google

запремински проценат компонената. На основу њих израчунате су контракције запремина приликом мешања ових компонената (сл. 4). Ред опадања контракција у системима са сумпорном киселином је следећи: етилацетат, кумарин и

Таблица 11

Индекс преламања система сумпорна киселина - кумарин

Мол % H_2SO_4	Запр. % H_2SO_4	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$
0	0	1,62320	0	—
40,44	23,61	1,58904	1457	1,58408
50,28	31,52	1,57760	1946	1,57300
60,09	40,66	1,56257	2329	1,55800
70,38	51,96	1,53832	2237	1,53387
79,98	64,52	1,50583	1580	1,50200
88,25	77,36	1,47340	987	1,46980
89,97	80,32	1,46576	834	1,46203
91,24	82,85	1,46000	725	1,45690
100,00	100,00	1,41680	0	1,41365

етилбензоат. На основу контракција такође произлази да је једињење сумпорне киселине са кумарином мало стабилније од једињења сумпорне киселине са етилбензоатом. Контракције у систему етилацетат — фосфорна киселина мање су него у одговарајућем систему са сумпорном киселином, због мање стабилности једињења.

Таблица 12

Индекс преламања
система фосфорна киселина - етилацетат

Мол % H_3PO_4	Запр. % H_3PO_4	$n_D^{25°}$	$\Delta n_D^{25°} \cdot 10^5$	$n_D^{40°}$
0	0	1,37007	0	1,36215
10,01	5,61	1,37794	336	1,37222
19,88	11,71	1,38660	712	1,38080
29,68	18,40	1,39520	1035	1,38890
39,74	26,05	1,40440	1340	1 39860
44,59	30,06	1,40850	1428	1,40271
49,99	34,82	1,41274	1470	1,40740
55,13	39,63	1,41635	1445	1,41140
59,62	44,10	1,41939	1389	1,41519
69,74	55,18	1,42607	1167	1,42227
79,80	67,85	1,43340	883	1,43040
89,44	81,90	1,44104	518	1,43824
100,00	100,00	1,45040	0	1,44776

Из поређења понашања естара које смо овде испитали, са понашањем одговарајућих киселина, сирћетне (5a,d) и бензоеве (5 c) према сумпорној и фосфорној киселини уопште се може рећи да су вредности максималних вискозитета у системима

Digitized by Google

са естрима мање и више померене на страну вискознијих киселина, да су електричне проводљивости мање (изузев електричне проводљивости етилбензоата у сумпорној киселини, која је нешто већа од електричне проводљивости бензоеве киселине при мањем вискозитету смеша), да су отступања индекса преламања од адитивности у односу на запремински проценат компонената мања и да су контракције запремина такође мање. Из свега тога се може извући једино закључак да су једињења између сумпорне и фосфорне киселине и естара мање стабилна од једињења са одговарајућим киселинама, тј. да је базност естара у односу на базност одговарајућих киселина слабија. Пошто међутим етил група везана за кисеоник повећава електронску густину на кисеонику више него водоник, то овакав резултат вероватно треба објаснити стеричком сметњом етил групе, која је знатно већа од стеричке сметње водоника.

Пошто у естрима, као и у киселинама, постоје два кисеоника, која оба могу имати базне особине, а ова једињења међутим иако јонизују у сумпорној киселини просто или граде са њом адициона једињења 1:1, може се поставити питање на који се од ова два кисеоника врши адиција протона. *Hammett* (18) износи мишљење да се протон у киселинама адира на карбонилни кисеоник због ослобађања енергије резонанце симетричне структуре јона који настаје, али доцније разматрајући механизам распадања оксалне киселине у сумпорној киселини узима да се адиција врши прво на етарски кисеоник, а затим на карбонилни. Неки аутори сматрају да се код естара адиција протона врши такође на етарски кисеоник (4), изузев у специјалном случају естара изопропил- и *t*-бутилалкохола, који се распадају у сумпорној киселини (19). Ипак у последње време се опет јавља и супротно мишљење, које дају *Gillespie* и *Leisten* (16) према којима се у естрима адиција протона у првом реду врши вероватно на карбонилни кисеоник, те се ово питање може сматрати још увек отвореним.

Увод

Испитани су вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне киселине са етилацетатом, етилбензоатом и кумарином и фосфорне киселине са етилацетатом, на 25 и 40°. На основу појаве максимума вискозитета, контракција запремине и позитивних отступања индекса преламања од адитивности закључено је да у овим смешама долази до стварања адиционих једињења у односу 1:1. Криве електричне проводљивости система са сумпорном киселином показују максимуме у области сумпорне киселине, а кориговане су за промене вискозитета множењем са $\eta^{1/2}$. Све испитане особине указују на то да је једињење

Digitized by Google

стабилније у систему сумпорна киселина – етилацетат, него у систему сумпорна киселина – етилбензоат, а да је у систему сумпорна киселина – кумарин такође стабилније него у овом другом систему, захваљујући резонанци у молекулу кумарина. Једињење у систему фосфорна киселина – етилацетат је мање стабилно него у одговарајућем систему са сумпорном киселином због слабије киселог карактера фосфорне киселине. Поређење са раније испитиваним сирћетне (5a, d) и бензоеве киселине (5c) у смешама са сумпорном и фосфорном киселином показало је да су естри слабије базе од одговарајућих киселина, вероватно услед стеричких утицаја алкохолног остатка.

Хемиски институт
Бео рад
Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 17 јануара 1955

SUMMARY

Viscosity, Electrical Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Esters and Lactones

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Đura Kosanović

Viscosity, electrical conductivity, refractive index and density of binary liquid systems of sulfuric acid with ethyl acetate, ethyl benzoate and coumarine respectively and of orthophosphoric acid with ethyl acetate have been measured at 25 and 40°. On the basis of viscosity maximums, volume contractions and positive deviations of refractive indexes from additivity it was conculed that addition compound equilibriums of the type 1:1 were present in these mixtures. Electrical conductivity curves of the systems with sulfuric acid show maximum values in the region of sulfuric acid. They have been corrected for viscosity changes by multiplication with $\eta^{1/2}$. All the properties of the liquid phase indicate that the compound in the system sulfuric acid – ethyl acetate is more stable than the compound in system ethyl benzoate and that the compound in the system sulfuric acid – coumarine is aslo more stable than in the latter system, owing to the resonance in the molecule of coumarine. The compound in the system phosphoric acid - ethyl acetate is less stable than the corresponding compound with sulfuric acid because of the weaker acidity of phosphoric acid The comparison of these results with earlier investigations of the mixtures of acetic

Digitized by Google

(5a, d) and benzoic acids (5c, b) with sulfuric and phosphoric acids respectiwely has shown that esters were weaher bases than the corresponding acids probably because of the steric effects of the alcoholic chain.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Technology
Institute of Physical
Chemistry and Electrochemistry
Beograd

Received January 17, 1955

Литература

1) *Hantzsch, A.*, Z. physik. Chem., **61**, 257 (1908)
2) *Hammett, L. P., Treffers, H. P.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1708 (1937)
3) *Kuhn, L. P., Corwin, A. H.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3370 (1948)
4) *Audrieth, L. F., Kleinberg, J.*, „Non-aqueous Solvents", New York, London, 1935, p. 185
5) *Тушунић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), a) **18**, 521, 541 (1953) b) **19**, 277 (1954), c) **19**, 549 (1954), d) **20**, 1 (955) c) **20**, 849 (1955,) f) **20**, 863 (1955)
6) *Kendall, J., Carpenter, C. D.*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 2498 (1914)
7) *Raikow, P. N.*, Chem. Ztg., **24**, 367 (1900)
8) *Raikow, P. N., Schtarbanow, P.*, Chem. Ztg., **25**, 1134 (1901)
9) *Wade, J., Merriman, R. W.*, J. Chem. Soc., **101**, 2429 (1912)
10) *Kendall, J., Brakeley, E.*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1826 (1921)
11) *Dreisbach, R. R., Martin, R. A.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2875 (1949)
12) *Perkin, W. H.*, J. Chem. Soc., **69**, 1174 (1896)
13) *Kendall, J., Wright, A. H.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1776 (1920)
14) *Landolt — Börnstein*, „Physikalisch-chemische Tabellen", II, Berlin, 1923, S. 980
15) *Lumsden, J. S.*, J. Chem. Soc., **87**, 94 (1905)
16) *Gillespie, R. J., Leisten, J. A.*, Quart. Revs. (London), **8**, 40—66 (1954)
17) *Hückel, W.*, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", 1. Bd., Zweite Auflage, Leipzig, 1934, S. 92—6.
18) *Hammett, L. P.*, „Physical Organic Chemistry", New York and London 1940, pp 59, 284
19) *Kuhn, L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1575 (1949)

Digitized by Google

Digitized by Google

Дијаграми стања и особине течне фазе бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и бензоилхлоридом

од

Пантe С. Тутунџића, Милице Лилер и Ђурe Косановића

Испитивање бинарних система ацетилхлорида и бензоилхлорида са сумпорном киселином важно је са тачке гледишта реакција ацетилирања и бензоилирања у којима се сумпорна киселина јавља као катализатор.

Постојање молекулског једињења између сумпорне киселине и ацетилхлорида помиње први пут *van Peski* (1), наводећи да је *Aschan* (2) успео да изолује овако једињење у кристалном стању. У цитираном раду *Aschan*, међутим, саопштава да су испитиване смеше сумпоре киселине и ацетилхлорида у погледу развијања хлороводоника и то еквимолекулске смеше уз хлађење, али се нигде не помиње да је притоме кристалисало једињење.

Молекулско једињење између бензоилхлорида и сумпорне киселине успели су да добију из раствора у хлороформу *Bergmann* и *Radt* (3), који за ово једињење наводе тачку топљења 52—53°.

У оквиру наших испитивања понашања органских киселина и њихових функционалних деривата у бинарним системима са сумпорном киселином досада смо испитали поред сирћетне киселине и њених хомолога (4, 5) такође и њене деривате етилацетат (6) и ацетамид (7). Ацетилхлорид према томе претставља још један функционални дериват сирћетне киселине, чију смо базност на основу његовог понашања према сумпорној киселини желели да упоредимо са базношћу сирћетне киселине На основу понашања бинарних течних смеша сирћетне киселине и ацетилхлорида и понашања ових супстанци према индикатору метил-виолет *Усановић* и *Васиљева* (8) дошли су до закључка да је ацетилхлорид јача киселина од сирћетне киселине, иако киселина друге врсте, која не дисоцира протон, тзв. *Lewis*-ова киселина. Испитивање понашања ацетилхлорида у бинарним смешама са сумпорном киселином дало нам је могућност да добијемо још

Digitized by Google

података о релативној јачини ових двеју киселина. Бензоилхлорид смо испитивали као још једно једињење са истом функционалном групом, које би према својој структури морало бити јача киселина односно слабија база од ацетилхлорида, а чије смо понашање према сумпорној киселини такође могли упоредити са понашањем бензоеве киселине (9).

Наша испитивања ових бинарних система обухватила су израду дијаграма стања, затим испитивање особина течне фазе, вискозитета, електричне проводљивости, индекса преламања и густине. Сва ова одређивања вршена су за систем са ацетилхлоридом само на 25°, а за систем са бензоилхлоридом на 55° због високе тачке топљења једињења 1 : 1, док се индекс преламања и за овај систем могао одредити на 25°. Покушали смо да у истом смислу испитамо и фталилхлорид, али се показало да он бурно реагује са сумпорном киселином уз развијање хлороводоника. Испитивање бинарних смеша фосфорне киселине са ацетилхлоридом такође није било могуће због немешљивости.

Сумпорна киселина је справљана како је описано раније (4). Имала је тачку топљења 10,45°, а остале особине су дате у таблицама.

Ацетилхлорид је био производ „Merck", р. а. Пречишћаван је проветравањем азотом, а затим дестилацијом. Имао је тачку кључања 50 до 51° и остале особине које се добро слажу са подацима из литературе: $\varkappa_{25°} = 1 \cdot 10^{-6}$ (10), $n_{25°} = 0{,}00387$ (11), $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}098$ (12) и $n_D^{25^0} = 1{,}38700$ (12).

Бензоилхлорид је био производ B. D. H. Дестилисан је у вакуму и имао је тачку кључања 87° при 17 *mm Hg*, а тачка топљења добијеног производа је била — 0,4°. Остале особине биле су: $d_{4^0}^{25^0} = 1{,}2068$, $n_{25°} = 0{,}0187$ и $n_D^{25^0} = 1{,}55120$, такође све у доброј сагласности са литературом (18).

Смеше су справљане уз хлађење, јер се при мешању развија топлота, а приликом загревања ацетилхлорид и бензоилхлорид са сумпорном киселином развијају хлороводоник дајући ацетилсумпорну и бензоилсумпорну киселину, које даљим загревањем прелазе у сулфосирћетну и сулфобензоеву киселину (14, 15). На обичној температури хлороводоник се не развија из ових смеша, али трагови влаге изазивају бурно развијање гаса. Развијање хлороводоника почиње у смешама са ацетилхлоридом већ на 40°, те су стога одређивања особина течне фазе вршена само на 25°. Смеше са бензоилхлоридом не развијају хлороводоник ни на 55°, а мерења су вршена на овој температури због високе тачке топљења једињења 1 : 1 (58,6°). Одређивања на 25° за овај систем вршена су све до концентрације засићења сумпорне киселине у односу на једињење 1 : 1, да би се подаци електричне проводљивости и вискозитета раствора бензоилхлорида у сумпорној киселини могли упоредити са подацима за растворе ацетилхлорида на истој температури. Пажљивим потхлађивањем индекс преламања је могао бити одређен за читав систем на овој температури.

У смешама са ацетилхлоридом јавља се наранџаста до црвена боја, нарочито при садржају сумпорне киселине мањем од 50 мол %, а у смешама са бензоилхлоридом такође се јавља жућкаста до светло мрка боја, са зеленим преливима.

Израда дијаграма стања вршена је у стакленој затвореној апаратури са живином мешалицом, а једна је компонента додавана у мерену количину друге из бирете мерене по тежини. Одређивање су температуре појаве првих и ишчезавања последњих кристала, као и криве хлађења при одређивању еутектичких температура. Рађене су серије

Digitized by Google

независних мерења, које су се међусобно врло добро слагале. Тачност одређивања је ± 0,5°, док су саме температуре кристализације једињења одређене и на + 0,2°. Еутектичке температуре у систему са ацетилхлоридом нису биле достигнуте.

Таблица 1

Дијаграм стања сумпорна киселина - ацетилхлорид

Мол % H_2SO_4	Тачка топљења °C	Примедба
6,86	−21,5	Еутектикум није достигнут
10,95	−15,5	
13,84	−13,0	
16,04	−11,0	
20,71	−8,5	
20,77	−8,5	
24,66	−5,5	
25,69	−5,0	
27,81	−3 0	
29,03	−2,5	
30,47	−1,2	
33,71	+1,8	
34,58	+2,2	
34,70	+3,0	
34,81	+2,5	
37,82	+6,0	Застој на 0,0. Једињење 1:2
38,59	+7,0	
42,02	+11,0	
46,51	+16,0	
49,29	+17,9	
49,54	+18,1	Једињење 1:1
50,43	+17,8	
53,71	+18,7	
57,50	+5,0	
59,43	−0,5	
64,05	−22,0	
67,63	−50,0	Еутектикум није достигнут. Хлађено до −55°
79,55	−31,5	
85,22	−21,0	
87,01	−11,0	
88,59	−7,5	
91,75	−2,0	
94,21	+1,7	
96,92	+6,0	
100,00	+10,4	

Одређивање вискозитета, електричне проводљивости, индекса преламања и густине вршено је на исти начин као и раније (4a, b). Густине код ових система нису могле бити одређене на четири децимала, већ свега на три, због тога што трагови влаге, који могу доспети у капиларни затварач пикнометра, изазивају појаву гаса који избацује течност из капиларе и отежава мерење густине. У смешама са вишим садржајем киселине одређивања су у овоме погледу лакша.

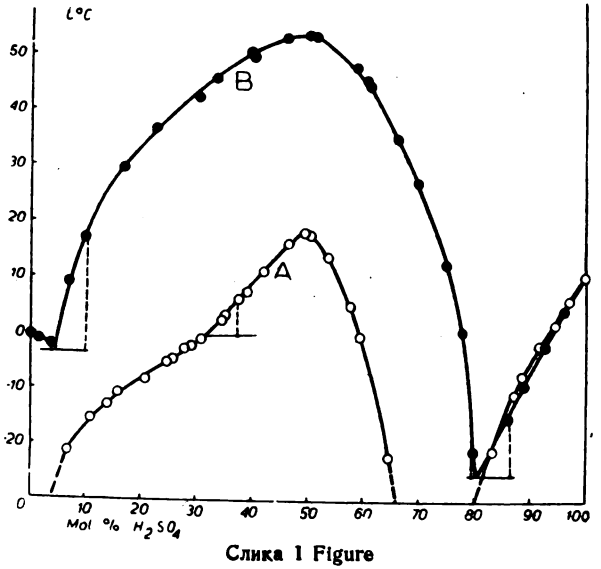
Резултати и дискусија

Дијаграм стања система сумпорна киселина - ацетилхлорид (табл. 1, сл. 1) показује да ове две компоненте граде

Digitized by Google

међусобно два једињења: једињење 1:1 стабилно, које се топи готово без дисоцијације на компоненте на температури 18,1 ± 0,2° и једињење $1\,H_2SO_4 \cdot 2\,AcCl$ нестабилно, са скривеним максимумом тачке топљења 0,0 ± 0,5°.

Из дијаграма стања система сумпорна киселина - бензоилхлорид (табл. 2, сл. 1) види се да се такође гради једињење 1:1, које међутим дисоцира на компоненте приликом топљења. Тачка топљења овога једињења износи 53,6°, што се добро слаже са вредношћу коју наводе *Bergmann* и *Radt* (3).



Слика 1 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетилхлорид
Sulfuric acid — acetyl chloride

B. Сумпорна киселина — бензоилхлорид
Sulfuric acid — benzoyl chloride

На основу дијаграма стања може се закључити, да се у течној фази ових бинарних смеша успостављају следеће равнотеже:

$$RCOCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons RCOClH^+ + HSO_4^- \qquad (I)$$

$$2\,RCOCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,RCOClH^+ + SO_4^{--} \qquad (II)$$

од којих је друга у повољном положају за кристализацију једињења само у систему са ацетилхлоридом. Постојање једињења 1:1 дошло је до изражаја и на особинама течне фазе, док се друга равнотежа на особинама течне фазе не манифестује.

Digitized by Google

Крива вискозитета система ацетилхлорид — сумпорна киселина (табл. 3, сл. 2) има максимум, који је врло изразит и померен на 54,5 мол % сумпорне киселине, тј. на страну вискозније компоненте. Иако на основу дијаграма стања произлази да једињење 1:1 није диссцирано на компоненте на 18°, на 25° се види да дисопијација већ постоји Вискозитет система сумпорна киселина — бензоилхлорид (табл. 5, сл. 2) такође има максимум и то на 64 мол % сумпорне киселине на 55°, температури која је само за 1,4° виша од тем-

Таблица 2

Дијаграм стања система сумпорна киселина - бензоилхлорид

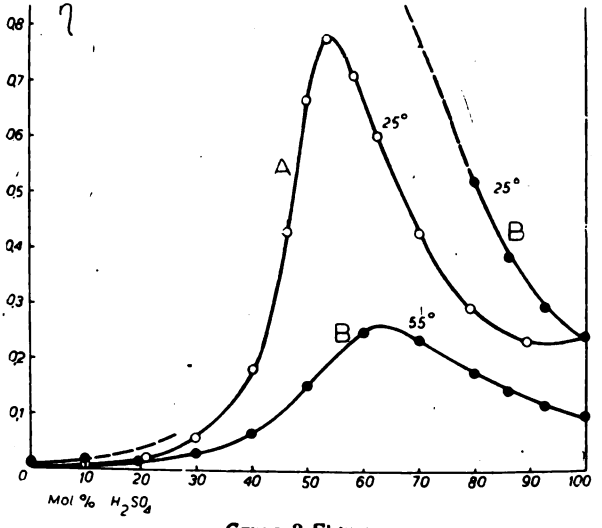
Мол % H_2SO_4	Тачка топљења °C	Еутектикум
0	—0,5	
1,41	—1,2	
8,88	—2,8	—3,2
6,91	+9,0	
9,77	+16,8	—3,2
16,83	+29,5	
22,47	+36,5	
30,20	+42,5	
33,27	+45,5	
39,68	+50,5	
39,97	+49,5	
46,08	+53,0	
49,42	+53,4	
50,00	+53,6	
51,33	+53,0	
58,36	+47,8	
60,51	+45,5	
60,92	+44,5	
66,09	+35,0	
69,75	+27,0	
74,78	+12,5	
77,81	+0,5	
79,85	—21,0	—25,2
86,09	—15,0	—25,0
88,88	—9,3	
92,75	2,8	
96,13	+3,6	
100,00	+10,4	

пературе кристализације једињења. Ово значи да се и на основу вискозитета, као и на основу самог дијаграма стања, може закључити да једињење на овим температурама делимично дисоцира на компоненте. У поређењу са вискозитетом бинарног система са сирћетном киселином (4а) вискозитет система са ацетилхлоридом је знатно мањи док раствори бензоилхлорида имају скоро исти вискозитет као и раствори бензоеве киселине (9). Чињеница да вискозитет раствора бензоилхлорида расте наглије од вискозитета раствора

Digitized by Google

ацетилхлорида последица је веће сложености молекула бензоилхлорида, због које је и вискозитет чистог бензоилхлорида виши од вискозитета ацетилхлорида.

Електрична проводљивост система ацетилхлорид — сумпорна киселина (табл. 3, сл. 3) има два максимума (при 30 и при 90 мол % H_2SO_4) и један минимум (при 54 мол % H_2SO_4). Ако се ова крива упореди са кривом за систем сирћетна киселина — сумпорна киселина (4а) види се да су сличне, само је максимум у области сумпорне киселине знатно нижи у систему са ацетилхлоридом, а такође је и минимум нижи, једино је максимум у области ацетилхлорида готово исте



Слика 2 Figure

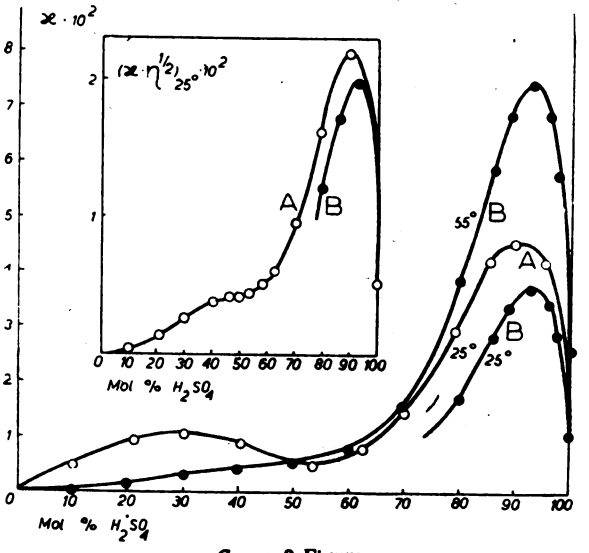
A. Сумпорна киселина — ацетилхлорид
Sulfuric acid — acetyl chloride
B. Сумпорна киселина — бензоилхлорид
Sulfuric acid — benzoyl chloride

висине као и максимум у области сирћетне киселине. Да би се ово схватило треба узети у обзир да је ацетилхлорид супстанца са релативно високом константом диелектрицитета $\varepsilon_{20°} = 15{,}9$ (10), док константа диелектрицитета сирћетне киселине износи свега $\varepsilon_{20°} = 6{,}4$.

И на основу вискозитета, који је мањи него у систему са сирћетном киселином, као и на основу мање електричне проводљивости, може се закључити да је узајамно дејство сумпорне киселине и ацетилхлорида слабије него са сирћетном киселином, тј. да је базни карактер ацетилхлорида слабији.

Digitized by Google

Ако је ацетилхлорид слабија база од сирћетне киселине, онда је јача киселина, те ови наши резултати потврђују закључак *Усановича* и *Васиљеве* (8).



Слика 8 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетилхлорид
Sulfuric acid — acetyl chloride

B. Сумпорна киселина – бензоилхлорид
Sulfuric acid — benzoyl chloride

Таблица 3

Вискозитет, електрична проводљивост и густина система сумпорна киселина — ацетилхлорид

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	$\kappa_{25} \cdot 10^2$	d_4^{25}	δ_{25} %
0	0,00367	$1 \cdot 10^{-4}$	1,098	0
9,93	0,00776	0,4643	1,189	2.99
21,02	0,02055	0,9208	1,278	4,21
29,89	0,05843	1.030	1,363	6,44
40,28	0,1834	0,8834	1,447	7,16
46,32	0,4304	0,6293	1,500	
49,80	0,6667	0,5108	1,529	7,82
53,22	0,7767	0.4985	1,558	
58,85	0.7122	0,5875	1,5854	7,15
62,48	0,6018	0,7736	1,6096	
70.02	0,4284	1,448	1,6544	5,53
79,22	0,2968	2,966	1,7100	4,16
85,45	—	4,225	—	
89,61	0,2323	4,560	1,7662	2,04
95,17	—	4,221	—	
100,00	0,2419	1,09	1,8280	0

Digitized by Google

Електрична проводљивост раствора бензоилхлорида у сумпорној киселини (табл. 6, сл. 3) мања је него у случају раствора ацетилхлорида, али је истовремено вискозитет ових раствора већи. Такође је проводљивост ових раствора мања и од проводљивости раствора бензоеве киселине при иначе истом вискозитету (9). Ово наводи на закључак да је стабилност једињења бензоилхлорида са сумпорном киселином мања од стабилности једињења бензоеве киселине са сумпорном киселином, тј. да је бензоилхлорид слабија база.

Таблица 4

Индекс преламања
система сумпорна киселина-ацетилхлорид

Мол % H_2SO_4	Запр % H_2SO_4	n_D^{25}	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$
0	0	1,38700	0
10,11	7,78	1,39907	975
17,18	13,47	1,40804	1703
24,33	19,44	1,41670	2391
33,54	27,47	1,42807	3288
40,28	33,61	1,43680	3978
46,32	39,30	1,44237	4366
49,54	42,42	1,44424	4460
53,22	46,05	1,44376	4304
58,35	51,25	1,44240	4013
62,48	55,55	1,44003	3648
70,02	63,67	1,43560	2963
79,22	74,09	1,43047	2139
85,45	81,50	1,42667	1538
89,61	86,61	1,42407	1126
100,00	109,00	1,41680	0

Таблица 5

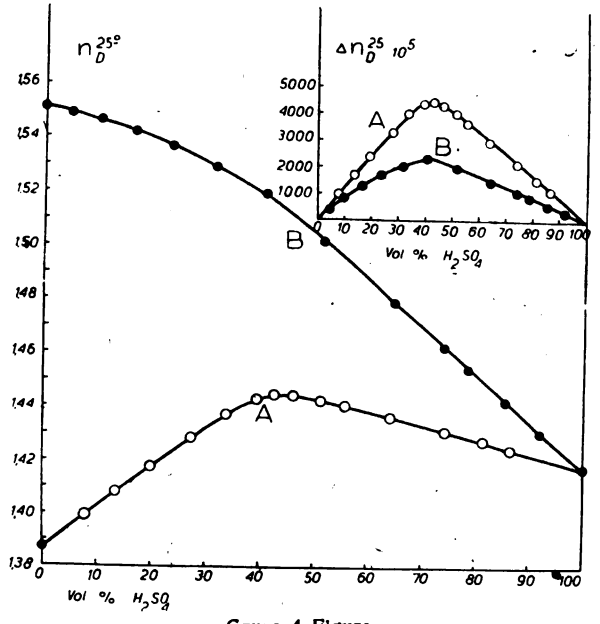
Вискозитет система сумпорна киселина - бензоилхлорид

Мол % H_2SO_4	η_{25^0}	η_{55^0}	$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\eta_{25^0}} \cdot 10^2$	$d_{4^0}^{55^0}$
0	0,01372	0,00909	1,12	1,1765
9,88	0,01908	0,0 203	1,23	1,2098
19,70	—	0,01648	—	1,242
30,12	—	0,03043	—	1,294
39,78	—	0,06333	—	1,349
50,00	—	0,1483	—	1,406
59,89	—	0,240	—	1,474
69,75	—	0,2278	—	1,532
79,85	0,4994	0,1725	2,18	1,605
86,09	0,3708	0,1403	2,07	1,658
9 ,75	0,2830	0,1134	2,00	1,720
100,00	0,2419	0,0968	2,00	1,7997

Ради међусобног упоређења електричне проводљивости раствора ацетилхлорида и бензоилхлорида мора се извршити корекција проводљивости за различит вискозитет ових рас-

Digitized by Google

твора. Стога је образован производ $\varkappa \cdot \eta$ и нађено је да су вредности овога производа за раствор бензоилхлорида у сумпорној киселини на 25° више од истих вредности за растворе ацетилхлорида. Међутим, наше искуство са поређењем понашања алифатских и ароматских једињења у овом погледу (6) показало је да је исправније употребити производ $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$, који су предложили *Gillespie* и *Wasif* (16). Овај производ (сл. 3) показује веће вредности за растворе ацетилхлорида него за растворе бензоилхлорида. Ако се ова



Слика 4 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетилхлорид
Sulfuric acid — acetyl chloride

B. Сумпорна киселина - бензоилхлорид
Sulfuric acid — benzoyl chloride

чињеница протумачи већом стабилношћу једињења ацетилхлорида са сумпорном киселином, овакав резултат је логичан с обзиром да утицај бензоловог језгра свакако изазива слабљење базних особина бензоилхлорида у односу на базне особине ацетилхлорида. Производ $\varkappa \cdot \eta \cdot V^2$ (V – моларна запремина), који предлаже *Brun* (17), дао би у случају ових раствора исти резултат као и производ $\varkappa \cdot \eta$.

Индекси преламања ових система дати су на сл. 4 и у таблицама 4 и 7. Максимално отступање индекса преламања од адитивности у систему са ацетилхлоридом је врло изразито

Digitized by Google

и налази се на 42 запр. % односно на 50 мол % H_2SO_4. Интересантно је да су отступања у овом систему већа него у систему са сирћетном киселином (5). Ово би могло да значи

Таблица 6

Електрична проводљивост
система сумпорна киселина-бензоилхлорид

Мол % H_2SO_4	$\varkappa_{25^0} \cdot 10^3$	$\varkappa_{55^0} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}$	$\frac{1}{\varkappa_{25^0}} \cdot 10^3$
9,88	0,00594	0,00977		2,15
19,70	—	0,1299		—
30,12	—	0,2890		—
39,78	—	0,4210		—
50,00	—	0,5276		—
59,89	—	0,7929		—
69.75	—	1,665		—
79,85	1,719	3,870		4,17
86,09	2,831	5,874		3,58
88.88	3,373	6,867		3,45
92,75	3,735	7,448		3,31
96,13	3,465	6,869		3,28
97,54	2,894	5,792		3,84
100,00	1,04	2,60		5,0

да је једињење стабилније, али може да значи и да у систему са сирћетном киселином известан утицај врши распадање асоцијата сирћетне киселине на снижавање индекса прела-

Таблица 7

Индекс преламања
система сумпорна киселина — бензоилхлорид

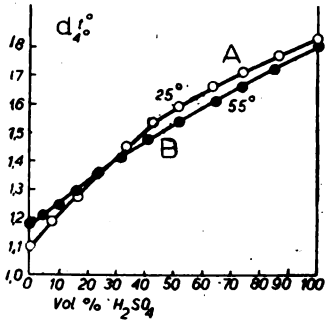
Мол % H_2SO_4	Запр. % H_2SO_4	$n_D^{25^0}$	$\Delta n_D^{25^0} \cdot 10^5$
0	0	1,55120	0
9,88	4,80	1,54879	404
19,70	10,15	1,54600	844
30,12	16,56	1,54200	1306
39,78	28,33	1,53650	1666
50,08	31,60	1,52882	2009
59,89	40,75	1,51948	2305
69.75	51,50	1,50152	1954
79,85	64,60	1,47874	1436
86,09	74,03	1,46220	1050
88.88	78,64	1,45452	901
92,75	85,49	1,44163	533
96,13	91,96	1.43087	326
100,00	100,00	1,41680	0

мања, док је ацетилхлорид неасоцирана супстанца (18), те према томе овај утицај изостаје. Отступања индекса преламања од адитивности у систему са бензоилхлоридом знатно су мања од отступања у систему са ацетилхлоридом, а максимум

Digitized by Google

се налази на 40 запр. % одн. 60 мол % сумпорне киселине. Одатле се намеће закључак да је стабилност једињења сумпорне киселине и ацетилхлорида већа од стабилности једињења сумпорне киселине и бензоилхлорида, дакле, сагласно са закључком изведеним на основу дијаграма стања, вискозитета и коригованих проводљивости ових смеша.

Густине оба система (табл. 3 и 5, сл. 5) показују позитивна отступања од адитивности. На основу њих израчунате су контракције запремина за ове системе. Контракције у систему са ацетилхлоридом (табл. 3) готово су једнаке са контракцијама у систему са сирћетном киселином, (4a) но и овде свакако треба узети у обзир утицај распадања асоцијата сирћетне киселине на снижавање густина у систему са сирћетном киселином, услед кога су вредности отступања густина од адитивности мање и поред веће стабилности једињења сумпорне киселине са сирћетном киселином. Контракције у систему са бензоилхлоридом знатно су мање од контракција у систему са ацетилхлоридом.



Слика 5 Figure

A. Сумпорна киселина — ацетилхлорид
Sulfuric acid — acetyl chloride

B. Сумпорна киселина — бензоилхлорид
Sulfuric acid — benzoyl chloride

Посебно се поставља питање како треба схватити постојање базних особина код ацетилхлорида и бензоилхлорида. Пошто у овим системима долази до преношења протона сумпорне киселине на ове хлориде, питање је где се адира овај протон, да ли на кисеоник или на хлор. С обзиром на структуру киселинских хлорида, како су је схватили *Koehl* и *Wenzke* (19), и на чињеницу да је електронски афинитет хлора већи од електронског афинитета кисеоника, јасно је да ће се протон адирати на кисеоник. Али пошто се у овим једињењима кисеоник налази под негативним утицајем хлора, њихова базност је знатно снижена у односу на базност одговарајућих киселина.

Digitized by Google

Извод

Израђени су дијаграми стања бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и са бензоилхлоридом и испитане су особине течне фазе ових система, вискозитет, електрична проводљивост, индекс преламања и густина. Дијаграмима стања је доказано да сумпорна киселина гради са ацетилхлоридом два једињења: 1:1 које се конгруентно топи на 18,1° и 1:2 које се неконгруентно топи на 0,0°, а са бензоилхлоридом само једно једињење 1:1 са тачком топљења 53,6°, које је већ било познато (3). Криве вискозитета оба система имају максимум, који се у систему са ацетилхлоридом налази на 54,5 мол % сумпорне киселине на 25°, а у систему са бензоилхлоридом на 64 мол % сумпорне киселине на 55°. Позитивна отступања индекса преламања од адитивности већа су у систему са ацетилхлоридом него у систему са бензоилхлоридом, а исти је случај и са контракцијама запремине при мешању. Електрична проводљивост система са ацетилхлоридом има два максимума и један минимум, док електрична проводљивост система са бензоилхлоридом има само максимум у области сумпорне киселине. Коригована проводљивост $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ виша је за систем са ацетилхлоридом него за систем са бензоилхлоридом. На основу свих ових чињеница закључено је да ацетилхлорид има јаче базне особине од бензоилхлорида Поређењем са ранијим испитивањима сирћетне (4) и бензоеве киселине (9) у смешама са сумпорном киселином констатовано је да хлориди имају слабији базни карактер од одговарајућих киселина.

Хемиски институт
Београд
Технолошки факултет
Завод за физичку
хемију и електрохемију
Београд

Примљено 17 јануара 1955

SUMMARY

Equilibrium Diagrams and Liquid Phase Properties of Binary Systems of Sulfuric Acid with Acetyl and Benzoyl Chlorides Respectively

by

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and Đura Kosanović

Equilibrium diagrams and liquid phase properties, viscosity, electric conductivity, refractive index and density of binary systems of sulfuric acid with acetyl chloride and benzoyl chloride respectively have been investigated. Equilibrium diagrams show that sulfuric acid forms two compounds with acetyl

chloride: 1 : 1, which melts congruently at +18,1° and 1 : 2 which melts incongruently at 0,0°, and with benzoyl chloride only one compound 1 : 1 m. p 53,6°, which has already been known 3). Viscosity curves of both systems have a maximum, which occurs in the system with acetyl chloride at 54,5 mol % of sulfuric acid at 25° and in the system with benzoyl chloride at 64 mol % of sulfuric acid at 55°. Positive deviations of refractive indexes from additivity are greater in the system with acetyl chloride, than in the system with benzoyl chloride, and the same is true about the volume contractions. The electric conductivity of the system with acetyl chloride has two maxima and one minimum, while the electric conductivity of the system with benzoyl chloride has only one maximum in the region of sulfuric acid. The corrected conductivity $\varkappa \cdot \eta^{1/2}$ is greater in the system with acetyl chloride than in the system with benzoyl chloride. On the basis of all these facts it has been concluded that acetyl chloride was a stronger base than benzoyl chloride The comparison with earlier investigations of mixtures of acetic acid (4) and of benzoic acid (9) with sulfuric acid has shown that acid chlorides were weaker bases than the corresponding acids.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received January 17, 1955

Литература

1) *van Peski, A. J.*, Rec. trav. chim., **40**, 106 (1921)
2) *Aschan, O.*, Ber., **46**, 2168 (1918)
3) *Bergmann, M., Radt, F.*, Ber., **54**, 1652 (1921)
4) a) *Тушунџић, П. С., Лилер, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **18**, 521 (1953)
b) *Тушунџић, П. С., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim Beograd), **18**, 541 (1953)
5) *Тушунџић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 277 (1954)
6) *Тушунџић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 481 (1955)
7) *Тушунџић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд. (Bull. Soc. chim. Beograd) **19**, 225 (1954)
8) *Усановић, М., Васильева, Л. Н.*, Журн. общей хим., **16**, 1202 (1946)
9) *Тушунџић, П. С., Лилер, М., Косановић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 549 (1954)
10) *Walden, P.*, „Das Leitvermögen der Lösungen", II Teil, Leipzig, 1924, S. 224
11) *Walden, P.*, Z. physik. Chem., **55**, 222 (1906)
12) *Huntress, E. H.*, „Organic Chlorine Compounds", New York, London, 1948, 3: 7065
13) *Huntress, E. H.*, „Organic Chlorine Compounds", New York London, 1948, 3:6240

Digitized by Google

14) *Oppenheim, A.*, Ber., 3, 735 (1870)
15) *Elliott, G. A., Kleist, L. L., Wilkins, F. J., Webb, H. W.*, J. Chem. Soc., 1926, 1220 - 21
16) *Gillespie, R. J., Wasif, S.*, J. Chem. Soc., 1953, 221
17) *Brun, T. S.*, Univ. i Bergen Årbok 1952, Naturvitenskap. Rekke, № 12, 1— 93 (1958)
18) *Walden, P.*, Z. physik. Chem., 54, 166 (1906)
19) *Koehl, S. M., Wenzke, H. H.*, J. Am. Chem. Soc., 52, 1418 (1937)

Digitized by Google

О реакционим способностима бисамида. VIII. Кондензације *para*-супституисаних бисамида с једињењима с активном метиленском групом

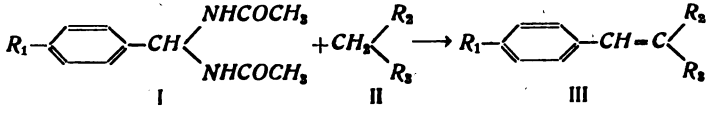
од

Ђорђа Стефановића, Јелене Бојановић и Вере Ванђел

Као што смо у ранијим радовима саопштили арилиден-*N,N*-бисамиди реагују с једињењима која имају активну метиленску групу при чему се један амидни остатак бисамида замењује карбенијат-јоном једињења које садржи активни водоник (1—5). Ако се за ову кондензацију употреби естар цијансирћетне киселине, онда се оба амидна остатка бисамида замењују карбенијат-јоном овога естра и добивају се деривати α-цијанакрилних киселина (6). Међутим, приметили смо да се и при кондензацији неких *para*-супституисаних арилиден-*N,N*-бисамида и једињења с активном метиленском групом елиминују оба амидна остатка и постају деривати супституисаних акрилних киселина (7).

Да бисмо ближе проучили ову реакцију, кондензовали смо *p*-диметиламинобензилиден-*N,N*-бисацетамид (I*a*), *p*-хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид (I*b*) и *p*-нитробензилиден-*N,N*-бисацетамид (I*c*) с етил-етром нитросирћетне киселине (II*a*), ацетсирћетне киселине (II*b*), затим с диетил-естром малонске киселине (II*c*) и најзад с етил-естром цијансирћетне киселине (II*d*).

Кондензацијом ових бисамида с етил-естром цијансирћетне киселине и диетил-естром малонске киселине у анхидриду сирћетне киселине, супституишу се оба амидна остатка карбенијат-јоном ових једињења и добивају се естри супституисаних акрилних киселина, тј. етил-естар α-цијан-β-(*p*-диметиламино-фенил)-акрилне киселине (III*a*), етил-естар α-цијан-β-(*p*-хлор-фенил)-акрилне киселине (III*b*), етил-естар α-цијан-β-(*p*-нитро-фенил)-акрилне киселине (III*c*), диетил-естар *p*-диметиламинобензилиден-малонске киселине (III*d*), диетил-естар *p*-хлорбензилиден-малонске киселине (III*e*) и диетил-естар *p*-нитробензилиден-малонске киселине (III*f*).



I II III

I

a) $R_1 = -N(CH_3)_2$, *b*) $R_1 = -Cl$, *c*) $R_1 = -NO_2$;

II

a) $R_2 = -NO_2$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$; *b*) $R_2 = -COCH_3$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;
c) $R_2 = R_3 = -CO_2C_2H_5$; *d*) $R_2 = -CN$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;

III

a) $R_1 = -N(CH_3)_2$, $R_2 = -CN$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;
b) $R_1 = -Cl$, $R_2 = -CN$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;
c) $R_1 = -NO_2$, $R_2 = -CN$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;
d) $R_1 = -N(CH_3)_2$, $R_2 = R_3 = -CO_2C_2H_5$;
e) $R_1 = -Cl$, $R_2 = R_3 = -CO_2C_2H_5$;
f) $R_1 = -NO_2$, $R_2 = R_3 = -CO_2C_2H_5$;
g) $R_1 = -H$, $R_2 = -CN$, $R_3 = -CO_2C_2H_5$;
h) $R_1 = -H$, $R_2 = R_3 = -CO_2C_2H_5$.

При кондензацијама *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с диетил-естром малонске киселине, поред поменутог једињења (III*f*), постаје у знатним количинама и једињење које је производ реакције између овог бисамида и *p*-нитробензалдехида (т. т. 130°), а о коме ће ниже бити говора.

Постајање незасићених једињења при кондензацији ових бисамида с естром цијансирћетне киселине, могло би се на првом месту приписати великој реактивности водоникових атома метиленске групе естра, јер као што је напоменуто, показало се да он на исти начин реагује и с другим арилиден-*N*,*N*-бисамидима (6). Међутим, када се упореде приноси производа добивених у овој реакцији с приносима добивеним при реакцији бензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с овим естром као и с диетил-естром малонске киселине, под истим реакционим условима (таблица 1), онда се види да и супституенти у *para*-положају имају великог утицаја на принос у овим реакцијама. Али мора се имати у виду да се при овим кондензацијама не може добити сасвим јасна слика о утицају појединих супституената у *para* положају, јер ток реакције зависи и од других фактора, као од присутних група у једињењу с активним водоником (стерни утицај), од растворљивости и др. Код *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида као и *p*-хлорбензилиден-*N*,*N*-бисацетамида утицај *para*-супституента на ток реакције могао би се објаснити тиме, што је увећана перманентна поларизација везе угљеник-азот услед електромерног ефекта диметил-амино-групе, односно хлора у *para*-положају. Стога је вероватно да се овде амидне везе лакше раскидају него код других бисамида.

При кондензацијама с *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамидом приноси у одговарајућим незасићеним естрима су знатно нижи (таблица 1), што би се могло приписати нереактивности овога бисамида јер нитро-група у *para*-положају

Digitized by Google

привлачи електроне, те се услед овог ефекта смањује перманентна поларизација везе угљеник-азот и амидне везе се теже раскидају. С друге стране, стабилност овога бисамида не иде паралелно с његовим понашањем према једињењима која садрже активне водоникове атоме, јер раскидање обе амидне везе при овим реакцијама и грађење незасићених једињења ишло би у прилог реактивности овога бисамида без обзира на принос.

Приноси добивени за естре α-цијан-β-арил-акрилних киселина крећу се од 23—83 %, а опадају према супституенту у прстену овим редом: $-N(CH_3)_2$, $-Cl$, $-NO_2$. Код диестара *para*-супституисаних бензилиден-малонских киселина приноси се крећу од 9—37 %, и опадају о обзиром на супституенте: $-Cl$, $-N(CH_3)_2$, $-NO_2$, што се може видети из таблице 1.

Таблица 1 Table

Бисамид* Bisamide*	Једињење с активном метиленском групом* Compound possessing active methylene group*	Анхидрид сирћетне киселине у *ml* Acetic anhydride in *ml*	Време загревања у часовима Period of heating in hours	Температура Temperature	Естри β-фенил-акрилних кис. β-Phenyl—acrylates			
					p-Супституисани *p*-Substituted	Принос у % Yield in %	Несупституисани** Unsubstituted**	Принос у % Yield in %
Ia	IId	40	8	100°	IIIa	82.8	IIIg	—
Ia	IIc	40	4	140°–145°	IIId	32,3	IIIh	3,6
Ib	IId	80	3	120°–125°	IIIb	54,1	IIIg	—
Ib	IIc	60	5	130°–140°	IIIe	37,2	IIIh	3
Ic	IId	40	4	145°–150°	IIIc	23,2	IIIg	38,3
Ic	IIc	80	4	135°–145°	IIIf	9,4	IIIh	2

* 0,04 мола — mole

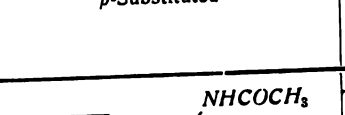
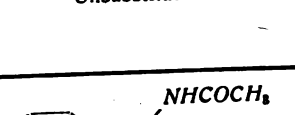
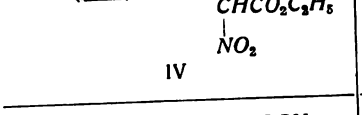
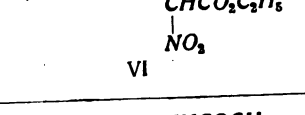
** Несупституисани естри β-фенил-акрилних киселина добивени су под истим условима као и *para*-супституисани.

Unsubstituted β-phenyl-acrylates are obtained under the similar experimental conditions as *para*-substituted.

При покушајима кондензација *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида и *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с естром нитросирћетне и ацетсирћетне киселине нисмо добили очекиване производе. *p*-Хлорбензилиден-*N*,*N*-бисацетамид за разлику од горња два бисамида реагује и с естром нитросирћетне и естром ацетсирћетне киселине. И овде се показало да хлор у бензоловом прстену олакшава кондензације (8)

Digitized by Google

Таблица 2 Table

Бисамид* – Bisamide*	Једињење с активном метилевском групом* Compound possessing active methylene group*	Анхидрид сирћетне киселине у *ml*[3] Acetic anhydride in *ml*	Време загревања у часовима Period of heating in hours	Температура Temperature	Естри β-ацетиламино-β-фенил-пропионских киселина β-Acetylamino-β-phenyl-propionates			
					p-Супституисани *p*-Substituted	Принос у % Yield in %	Несупституисани** Unsubstituted**	Принос у % Yield in %
Ib	II*a*	40	16	100°	 IV	15,9	 VI	46
b	II*b*	80	5	180°—140°	 V	38,1	 VII	4,51

* 0,04 мола — mole

** Несупституисани естри β-ацетиламино-β-фенил-пропионских киселина добивени су под истим условима као и *para*-супституисани.

Unsubstituted β-acetylamino-β-phenyl-propionates are obtained under the similar experimental conditions as *para*-substituted

Међутим, постали кондензациони производи нису незасићена једињења типа супституисаних акрилних киселина већ деривати супституисаних β-ацетиламино-пропионских киселина, и то: етил-естар α-нитро-β-ацетиламино-β-(*p*-хлор-фенил)-пропионске киселине (IV) и етил-естар α-ацетил-β-ацетиламино-β-(*p*-хлор-фенил)-пропионске киселине (V), таблица 2.

При покушају кондензације *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с естром нитросирћетне киселине или с естром ацетсирћетне киселине добива се као главни производ једна бела кристална супстанца тачке топљења 130°. Иста супстанца је добивена и загревањем *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида и *p*-нитробензалдехида у анхидриду сирћетне киселине.

Када се ова супстанца загрева пет часова с водом на температури кључања, као и дејством алкохолног раствора калијум-хидроксида на обичној температури, она се распада на *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамид и *p*-нитробензалдехид. При покушају пречишћавања хроматографским путем на стубу анхидрованог алуминијум-оксида, она се исто тако разлаже на *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамид и *p*-нитробензалдехид. Ово би указивало да је овде у питању молекулско једињење алдехида и бисамида. Према елементарној анализи бисамид и алдехид у овом једињењу стоје у односу 2:1, али се молекулска тежина није могла одредити због велике нестабилности ове супстанце према температурским променама као и услед тога што се ова супстанца распада при растварању у већини растварача, те се са сигурношћу њена структура још није могла утврдити.

Напоминьемо да се поменута супстанца не добива при кондензацији *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с естром цијансирћетне киселине.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1) *Етил-естар α-цијан-β-(p-диметиламино-фенил)-акрилне киселине* (IIIa)

Смеса *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида (9) (9,97 *g*, 0,04 мола), етил-естра цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (40 *ml*) загрева се у балону запремине од 100 *ml* с усправним кондензатором снабдевеним калцијум-хлоридном цеви, за осам часова на воденом купатилу. Мркоцрвена реакциона смеса охлади се и сипа у воду, при чему кристаласто очврсне. После неколико часова стајања цеди се, а наранџасто жути кристали изаперу се водом. Добивено је 8,09 *g* (82,8%) сирове супстанце, т. т. 121,5°—122°, која после четири кристализације из етанола има тачку топљења 124,5° (по литератури т. т. је 122° (10) и 123,5°—124° (11). Тачка топљења ове супстанце помешане с производом добивеним из *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству пиперидина (12) не показује депресију.

2) *Диетил-естар p-диметиламинобензилиден-малонске киселине* (IIId).

Смеса *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида (9,97 *g*, 0,04 мола), диетил-естра малонске киселине (6,4 *g*, 0,04 мола) и анхидрида

Digitized by Google

сирћетне киселине (40 *ml*) загрева се четири часа на 140°—145°. Жуто обојена реакциона смеса охлади се и сипа у воду. Водени раствор одвоји се декантовањем а талог се цеди и изапере водом. Сирове супстанце добивено је 3,76 *g* (32,3 %), т. т. 105°—106°. После четири кристализације из етанола, отворено жути кристали имају тачку топљења 110,5°, што се слаже с подацима датим у литератури (13). Тачка топљења смесе ове супстанце с диетил-естром *p*-диметиламинобензилиден-малонске киселине (13) не показује депресију.

3) *Етил-естар α-цијан-β-(p-хлор-фенил)-акрилне киселине* (IIIb)

Смеса *p*-хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамида* (9,62 *g*, 0,04 мола), етил-естра цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (80 *cl*) загрева се за три часа на 120°—125°. Охлађени реакциони производ сипа се у воду где се издваја жути уљасти слој који после краћег времена очврсне. Цеђењем је добивено 5,1 *g* (54,1 %) сирове супстанце, т. т. 87°. Бели игличасти кристали после три кристализације из етанола имају т. т. 92°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{10}O_2NCl$ (235,67): *C*, 61,15; *H*, 4,28

Нађено: *C*, 60,41 *H*, 4,18

4) *Етил-естар p-хлорбензилиден-малонске киселине* (IIIe)

p-Хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид (9,62 *g*, 0,04 мола), етил-естар малонске киселине (6,4 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (60 *ml*) помешају се и загревају пет часова на 130°—140° у парафинском купатилу. После завршеног загревања реакциона смеса изручи се у воду при чему се издваја мркоцрвени уљасти слој који после извесног времена делимично очврсне. Водени раствор се одвоји декантовањем, а заостала получврста маса изапере се с мало воде па затим екстрахује етром. Етарски раствор се осуши преко анхидрованог магнезијум-сулфата, етар се удаљи, а заостало црвеномрко уље при стајању кристализује. Добивено је 4,2 *g* (37,2 %) сирове супстанце која се делимично топи на 115°. Кристализацијом из етанола добива се бела кристална супстанца која се топи на 209°—213°, а после још две поновљене кристализације тачка топљења је 235°, што се слаже с тачком топљења која је дата у литератури (8).

5) *Етил-естар α-нитро-β-ацетиламино-β-(p-хлор-фенил)-пропионске киселине* (IV)

p-Хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид (9,62 *g*, 0,04 мола), етил-естар нитросирћетне киселине (5,32 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се шеснаест часова на воденом купатилу. Пошто се реакциона смеса охлади, цеђењем се одвоји неизреаговани *p*-хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид, а филтрат се сипа у воду. Издвојено жуто уље декантује се и изапере водом, а потом екстрахује етром. Етарски раствор се суши, етар удаљи, а заостало жуто уље при стајању кристализује. Добивено је 2 *g* (15,9 %) сирове супстанце, т. т. 108°. Бели игличасти кристали после четири кристализације из етанола топе се на 130°

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl$ (314,73): *C*, 49,61; *H*, 4,8

Нађено: *C*, 49,76; *H*, 4,82

6) *Етил-естар α-ацетил-β-ацетиламино-β-(p-хлор-фенил)-пропионске киселине* (V)

p-Хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид (9,62 *g*, 0,04 мола), етил-естар ацетсирћетне киселине (5,6 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине

* Овај бисамид досада није био описан у литератури, његово добивање описано је на страни 518, под 13).

(60 *ml*) загревају се пет часова на 130°—140°. Охлађена реакциона смеса сипа се у воду при чему се издваја црвеномрки слој који се одвоји декантовањем, изапере водом и екстрахује етром. Етарски раствор се суши, етар удаљи, после чега заостало црвеномрко уље кристалише. Добивено је 4,75 *g* (38,1 %) сирове супстанце, т. т. 89°. После четири кристализације из етанола бели игличасти кристали се топе на 106°.

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{18}O_4NCl$ (311,76): *N*, 4,49
Нађено: *N*, 4,40

7) *Етил-естар α-цијан-β-(p-нитро-фенил)-акрилне киселине* (IIIc)

p-Нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (9) (10,04 *g*, 0,04 мола), етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за четири часа на 145°—150°. Жуто обојена реакциона смеса охлади се и сипа у воду. Цеђењем добивени кристали изаперу се с мало воде. Сирове супстанце је добивено 2,28 *g* (28,2 %), т. т. 145°. После четири кристализације из етанола отвореножути, призматични кристали топе се на 167°—168°, а према литератури (14) тачка топљења је нешто виша (168°—170°). Тачка топљења ове супстанце помешане с етил-естром α-цијан-β-(*p*-нитро-фенил)-акрилне киселине (12) не показује депресију.

8) *Диетил-естар p-нитробензилиден-малонске киселине* (III*f*)

p-Нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (10,04 *g*, 0,04 мола), диетил-естар малонске киселине (6,4 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (80 *ml*) загревају се за четири часа на 135°—140°. Из охлађене реакционе смесе цеђењем се одвоји неизреаговани *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (2,04 *g*, тј. 20,3 %), а филтрат сипа у воду. После кратког времена водени раствор одвоји се декантовањем и цеђењем од издвојених кристала. Добивена сирова супстанца (7,5 *g*) има т. т. 153,5°—155°; после три кристализације из етил-ацетата отвореножути призматични кристали топе се на 159,5°—160°. Тачка топљења смесе ове супстанце с једињењем добивеним из *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида и *p*-нитробензалдехида, као што је наведено под (14), није показала депресију.

Етар којим је изапрана сирова супстанца испари се на обичној температури при чему заостаје кристална супстанца, т. т. 91°, која прекристалисана из етанола топи се на 94°, а идентификована је као диетил-естар *p*-нитробензилиден-малонске киселине (15). Добивено је сирове супстанце 1,1 *g* (9,4 %).

9) *Етил-естар α-цијан-β-фенил-акрилне киселине* (III*g*)

Бензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (8,24 *g*, 0,04 мола), етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за четири часа на 145°—150°. Анхидрид сирћетне киселине удаљи се дестилацијом у вакуму, а заостала смеса охлади се на леду, при чему очврсне. Цеђењем добивена сирова супстанца (5,91 *g*, т. т. 80°) раствори се у етру и педи. Добивено је 0,08 *g* бензилиден-*N*,*N*-бисацетамида који није реаговао. Из филтрата етар се удаљи дестилацијом а затвореножута уљаста течност третира се топлом водом, уљасти слој одвоји се од воденог цеђењем кроз густо цедило и пребаци етром у малу чашу. Етар се удаљи а кристална маса пребаци на плочу од неглеђосаног порцелана. Добивено је 8,08 *g*, (38,3 %) сировог производа који се топи на 50°, као што је наведено у литератури (16).

10) *Диетил-естар бензилиден-малонске киселине* (III*h*)

Бензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (8,24 *g*, 0,04 мола), диетил-естар малонске киселине (6,5 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (80 *ml*) загревају се за четири часа на 140°—145°, а затим се отвореножута реакциона

Digitized by Google

смеса охлади на леду, при чему делимично очврсне. Затим се цеђењем одвоји 1,08 *g* (13,1 %) неизреагованог бензилиден-*N,N*-бисацетамида, а из филтрата се анхидрид сирћетне киселине удаљи у вакуму и заостало жуто уље третира топлом водом. Из воденог раствора хлађењем се издвајају бели кристали т. т. 88° који прекристалисани из етанола имају т. т. 85°. Добивено је 0,28 *g* (2,3 %). Ова супстанца је идентична с етил-естром α-карбетокси-β-ацетиламино-β-фенил-пропионске киселине (4).

У филтрату се налази још нешто жутог уља које се екстрахује етром и раствор осуши преко анхидрованог магнезијум-сулфата. Етар се удаљи на воденом купатилу а заостало жуто уље, диетил-естар бензилиден-малонске киселине, дестилује на 285°—300° на обичном притиску (17). Добивено је 0,2 *g* (2 %).

Ако се за ову кондензацију употреби мања количина анхидрида сирћетне киселине (60 *ml*) и загрева за пет часова на 130°—140°, добива се бисамида који није реаговао 0,50 *g* (6,1 %), ет ил-естра α-карбетокси-β-ацетиламино-β-фенил-пропионске киселине 0,32 *g* (2,6 %) а диетил-естра бензилиден-малонске киселине 0,30 *g* (3 %). Са 40 *ml* анхидрида сирћетне киселине загревањем за четири часа на 140°—145°, при истом поступку добива се диетил-естра бензилиден-малонске киселине 0,36 *g* (3,6 %).

11) *Етил-естар α-нитро-β-ацетиламино-β-фенил-пропионске киселине* (VI)

Бензилиден-*N,N*-бисацетамид (8,24 *g*, 0,04 мола), етил-естар нитросирћетне киселине (5,32 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за шеснајст часова на воденом купатилу. Анхидрид се удаљи дестилацијом у вакуму а заостало уљастој смеси дода се воде при чему она очврсне. Водени раствор декантује се па кристална маса изапере с водом и с мало етра. Добивено је 2,53 *g* (46 %) супстанце т. т. 138° (1).

12) *Етил-естар α-нитро-β-ацетиламино-β-фенил-пропионске киселине* (VII)

Бензилиден-*N,N*-бисацетамид (8,24 *g*, 0,04 мола), етил-естар ацетсирћетне киселине (5,6 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (60 *ml*) загревају се за пет часова на 130°—140°. По завршеном загревању анхидрид се удаљи дестилацијом у вакуму, а заостало отвореножуто уље на хладноћи очврсне. Добивено је 0,5 *g* (4,5 %) беле кристалне супстанце т. т. 65°—70° која се после кристализације из етанола топи на 95°—96° (3).

Филтрат се екстрахује етром, раствор осуши анхидрованим магнезијумсулфатом и етар удаљи. Заостало отвореножуто уље, етил-естар бензилиден-ацетсирћетне киселине, дестилује на 210°—218° на обичном притиску (17). Добивено је 4,3 *g* (49,3 %)

13) *p-Хлорбензилиден-N,N-бисацетамид* (1*b*)

Смеса *p*-хлорбензалдехида (5,62 *g*, 0,04 мола), ацетамида (9,44 *g*, 4×0,04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (20 *ml*) загревају се четири часа на воденом купатилу. За време загревања реакциона смеса очврсне. По завршеном загревању смеса се охлади на леду и цеди, а добивени кристали изапере се с мало воде и етра. Изолована је 4,6 *g* (47,8 %) сирове супстанце, т. т. 267°. После четири кристализације из етанола бели влакнасти кристали при загревању делимично сублимују, а остатак се топи на 274°—275° с распадањем.

Анализа:

Израчунато за $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$ (240,69): *N*, 11,64
Нађено: *N*, 11,92

Digitized by Google

14) *Једињење p-нитробензилиден-N,N-бисацетамида и p-нитробензалдехида*

p-Нитробензилиден-*N,N*-бисацетамид (10,04 *g*, 0,04 мола), *p*-нитробензалдехид (6,04 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за шест часова на 140°—145°. Охлађена реакциона смеса оцеди се од неизреагованог *p*-нитробензилиден-*N,N*-бисацетамида (добивено 1,86 *g*, 18,5%). Филтрат се сипа у воду. После краћег времена жута уљаста течност очврсне; добивено је 9,94 *g* сирове супстанце, т. т 86°—105°, која изапрана етром има т. т. 128°—129°. После три кристализације из етил-ацетата топи се на 129,5°—130°.

Анализа:

Израчунато за $C_{20}H_{21}O_{11}N_7$(653,59): *C*, 58,29; *H*, 4.78; *N*, 15,00
Нађено: *C*, 58,18; *H*, 5.12; *N*, 14,59

Етарски раствор добивен изапирањем сирове супстанце испари се у вакуму на обичној температури. Заостали отвореножути кристали су *p*-нитробензалдехид, т. т. 103°. Добивено је 0,52 *g* (8,6%).

Извод

1) *Para*-супституисани бисамиди: *p*-диметиламинобензилиден-*N,N*-бисацетамид, *p*-хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид и *p*-нитробензилиден-*N,N*-бисацетамид реагују с естрима цијансирћетне и малонске киселине у анхидриду сирћетне киселине тако што се при томе оба амидна остатка бисамида супституишу карбенијат-јоном једињења с активним водоником и постају деривати супституисаних фенил-акрилних киселина.

2) *p*-Диметиламинобензилиден-*N,N*-бисацетамид и *p*-нитробензилиден-*N,N*-бисацетамид не реагују с естром нитросирћетне киселине и ацет-сирћетне киселине у анхидриду сирћетне киселине.

3) *p*-Хлорбензилиден-*N,N*-бисацетамид реагује с естром нитросирћетне киселине и ацетсирћетне киселине, при чему се елиминује само један амидни остатак бисамида те постају деривати β-ацетиламино-β-фенил-пропионских киселина односно етил-естар α-нитро-β-ацетиламино-β-(*p*-хлор-фенил)-пропионске киселине, и етилестар- α-ацетил-β-ацетиламино-β-(*p*-хлорфенил) пропионске киселине, који до сада нису били описани у литератури.

4) Хлор- и диметиламино-група у *para*-положају у прстену ароматичних бисамида повољно утиче на приносе при кондензацији с једињењима с активном метиленском групом, док нитро-група у *para*-положају отежава ову реакцију.

Хемиски институт
Београд
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 30 јула 1955

Digitized by Google

SUMMARY

Reactions of Bisamides. VIII. Condensations of *Para*-Substituted Bisamides with Compounds Possessing Active Methylene Groups

by

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and Vera Vandjel

In our previous papers we have reported that arylidene-*N,N*-bisamides reacted with compounds possessing active methylene groups in such way that one amide group of the bisamide is replaced by the carbanion of the compound containing an active hydrogen (1—5). We found, however that by condensing *para* substituted bisamides: *p*-dimethylaminobenzylidene-*N,N*-bisacetamide (I*b*), *p*-chlorobenzylidene-*N,N*-bisacetamide (I*b*) and *p*-nitrobenzylidene-*N,N*-bisacetamide (I*c*), the exchange of both amides rests with the carbanion of the compound possessing an active methylene group, such as: ethyl cyanoacetate (II*d*) and diethyl malonate (II*b*), took place and the corresponding derivatives of *para*-substituted acrylic acids (III*a-f*) in 23—83% and 9—37% yields resp. are obtained.

The formation of the unsaturated compounds in the case of ethyl cyanoacetate could be assigned predominantly to the great reactivity of hydrogen atoms in the methylene group of the ester, because, as already shown, the ethyl cyanoacetate reacts in the same manner with other arylidene-*N,N*-bisamides (6). But, when comparing the yields of the compounds obtained in the reaction now reported with the ones obtained in the reaction of benzylidene-*N,N*-bisacetamides with ethyl cyanoacetate and diethyl malonate, under the same experimental conditions, it can be seen that the substituents in the *para* position exhibit a great effect (Table 1). One should bear in mind, however, that the effect of each para-substituent cannot be explained only on the basis of these condensations, because the course of the reaction is affected by various factors, such as: the presence of other groups in the compound with an active hydrogen atom (steric effect), the solubility etc... In the instance of *p*-dimethylaminobenzylidene-*N,N*-bisacetamide and *p*-chlorobenzylidene-*N,N*-bisacetamide the effect of the *p*-substituent could be explained by the increased permanent polarization of the bond carbon-nitrogen due to the electromeric effect of the dimethylamino group namely of the *p*-chloro atom in the *para* position. Consequently, it seems likely that the amide bonds here are more easy split off than in other bisamides.

By condensing *p*-nitrobenzylidene-*N,N*-bisacetamide the yields of corresponding unsaturated esters are considerably lower (Table 1). This fact could be attributed to the low reactivity of the mentioned bisamide, due to the electron-attracting

Digitized by Google

nitro group in the *para* position. As a result of this effect we have the decreased permanent polarization of the bond carbon-nitrogen so that this bond becomes then more resistent.

On the other hand there is a discripancy between the stability of this bisamide and its behavior towards the compounds possessing active hydrogen atoms, because the replacement of both amide groups in these reactions and the formation of the unsaturated compounds would give the supporting evidence for the reactivity of this bisamide, regardless of the yield.

p-Dimethylaminobenzylidene-*N,N*-bisacetamide and *p*-nitrobenzylidene-*N,N*-bisacetamide have not reacted with ethyl nitroacetate and ethyl acetoacetate, whereas the reaction between the bisamide with the chloro-atom in the *para* position (*p*-chlorobenzylidene-*N,N*-bisacetamide) proceeded with the elimination of only one amide group and the derivatives of β-acetylamino-β-(*p*-chlorophenyl) propionic acids (IV and V) were formed (Table 2).

In our attempts to condense *p*-nitrobenzylidene-*N,N*-bisacetamide with ethyl nitroacetate, ethyl acetoacetate and diethyl malonate as a main product a white cristalline substance m. p. 130° is obtained. By its easy decomposition to *p*-nitrobenzylidene-*N,N*-bisacetamide and *p*-nitrobenzaldehyde it could be assumed that a molecular compound between bisamide and aldehyde is formed. From the results of the elementary analysis it is evident that the ratio of the bisamide and aldehyde is 2:1. However, on account of its great instability, no definite conclusion could be reached concerning the structure of this compound.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 30, 1955

Литература

1) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Chem. Org., 17, 816 (1952)
2) *Stefanović, Gj., Bojanović, J., Sirotanović, K.*, J. Org. Chem., 17, 1110 (1952)
3) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., 17, 1114 (1952)
4) *Стефановић, Б., Михаиловић, С., Стефановић, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc chim. Beograd), 19, 109 (1954)
5) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., у штампи (in press)
6) *Stefanović, Gj., Nikić, Z.*, J. Org. Chem., 17, 1305 (1952)
7) *Бојановић, Ј.*, дисертација у штампи у Српској академији наука (in press)
8) *Pandya, K. C., Pandya, R. B.*, Proc. Indian Acad. Sci., 14A, 112 (1941); Chem. Abstracts, 36, 1599 (1942)
9) *Стефановић, Б., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), 18, 579 (1953)

Digitized by Google

10) *Rupe, H., Collin, A., Sigg, W.*, Hel. Chim. Acta, **14**, 1355 (1931)
11) *Merckx, R.*, Bull. soc. chim. Belges, **58**, 460 (1949); Chem. Abstracts **45**, 579 (1951)
12) *Стефановић, Ђ., Ванђел, В., Бојановић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), у штампи (in press)
13) *Wayne, E. J., Cohen, J. B.*, J. Chem. Soc., **1925**, 450
14) *Fiquet, M.*, Ann. chim. et phys., (6), **29**, 438 (1893)
15) *Knoevenagel, E.*, Ber., **31**, 2593 (1899)
16) *Carrick, J.*, J. prakt. Chem., **45**, 500 (1892)
17) *Claisen, L.*, Ber., **14**, 345 (1881); Ann., **218**, 131 (1883)

Digitized by Google

Електрофореза и хроматографија неких алкалоида

од

Персиде Беркеш-Томашевић и Мајде Калпакџијан

Хроматографија на хартији је проверена микрометода за квалитативно одвајање, а и за квантитативно одређивање многих супстанца. Ради тога многи су аутори покушали да примене ову методу (5, 6, 7) за растављање смеше алкалоида.

Код хроматографије алкалоида наишло се на тешкоће из следећих разлога:

1. Растворљивост алкалоида увек је већа у органској мобилној фази него у воденој, тако да алкалоиди у неутралним и слабо киселим срединама путују са фронтом.

2. Друга незгода је неконстантност *Rf* вредности, које су функције концентрације алкалоида.

3. Алкалоиди сем тога подлежу дисоцијацији при хроматографисању, што проузрокује стварање „репова" и онемогућује свако растављање.

Да би отстранили ове неправилности и сметње, *Munier* и *Macheboeuf* импрегнисали су хартију растворима соли које стварају пуферни систем са киселином у растворљивој фази (7). Кад се прегледају резултати радова на хроматографији алкалоида на хартији види се да су *Rf* вредности алкалоида природних смеша тако блиске, да се они не могу хроматографски раставити. Тако из екстракта опијума нисмо могли раставити папаверин од наркотина, а из екстракта биљке Paganum Harmala три главна алкалоида, по уобичајеној хроматографској техници.

Овакве смеше успели смо да раставимо тек електрофорезом на хартији и да одвајање употпунимо накнадном хроматографијом.

Метода рада

Електрофореза на хартији рађена је међу стакленим плочама по модификованој методи *Kunkel*-а и *Tiselius*-а (4). Радили смо са *Michaelis*-овим пуфером (8) у подручју од *pH* 8 до 8,9. На 35 *cm* ефективне дужине хартије међу плочама имали смо 500 *V* напона. Електрофореза је код свих експеримената трајала три сата. У подручју од *pH* 8 до 9 испитивали смо електрофоретско понашање морфина, кодеина, папаверина, наркотина, атропина и стрихнина, као и смеше алкалоида екстракта опијума.

Digitized by Google

Хроматографија на хартији рађена је по методи узлазне (1) и цир куларне технике (2). Хартија је била Whatman бр. 1 импрегнисана 0,065 *M* раствором фосфатног пуфера *pH* 7. На тако импрегнисаној хартији мрље су биле без „репова", и није се појавио други фронт. За растварач смо узели смешу од 10 запремина нормалног бутанола, 1 запремине глацијалне сирћетне киселине и 5 запремина воде (5).

Детекција алкалоида на хартији вршена је помоћу *Draggendorf*-овог реагенса. Раствори алкалоида прављени су од чистих соли: морфин — хидрохлорида, кодеин-фосфата, папаверин-хидрохлорида, наркотин-хлорида, атропин-сулфата и стрихнин-нитрата. Од свих алкалоида направљени су 1% раствори као што су радили и поменути аутори.

Електрофорезу међу плочама изводили смо на следећи начин: стаклене плоче биле су 25x35 *cm*, дебљине 5 *mm*. Хартија Whatman бр. 1 изрезана је тако да је била за 10 *cm* дужа и 1 *cm* ужа од плоче. Супстанце смо наносили на суху хартију и то око 50 μg, кад смо радили са чистим алкалоидима, а 200 μg кад смо испитивали екстракт. После наношења супстанци, хартију смо равномерно попрскали пуфером следећег састава: Матични раствор пуфера се састоји од 0,143 *M* веронал натријума и 0,143 *M* натријум ацетата, коме се према дијаграму додаје одређена количина 0,1 *N* соне киселине да би се добио жељени *pH* (8).

Влажна хартија је стављена међу стаклене плоче, а својим крајевима је улазила у пуфер, који смо распоредили у два пара кивета међусобно спојених електролитичким мостом. У спољне кивете биле су урођене платинске електроде. Стаклене плоче оптеретили смо оловним плочама од 40 *kg*, што је износило 45,7 *g* по cm^2. После 10 минута потребних да се успостави равнотежа пустили смо једносмерну стабилизовану струју из исправљача домаће конструкције са максималним напоном до 1000 *V* и регулисали напон на крајевима плоча на 500 *V*. После три сата прекинули смо струју, отргли крајеве хартије изван плоча, пажљиво одвојили хартију и оставили да се суши на собној температури.

Осушену хартију попрскали смо *Draggendorf*-овим реагенсом да би изазвали обојене мрље алкалоида. Састав *Draggendorf*-овог реагенса: помеша се 2,5 *g* бизмутсубнитрата, 10 *ml* 40% калијумјодида, 5 *ml* глацијалне сирћетне киселине и 20 *ml* воде. Талог који се створи стајањем, отфилтрира се након 24 часа. Непосредно пре употребе помеша се један део филтрата са два дела глацијалне сирћетне киселине и три дела воде. Реагенс даје реакцију са 10 μg морфина.

Хроматографија на хартији рађена је узлазно на једној четвртини табака Whatman-ове хартије бр. 1 или циркуларно на кружној хартији r = 15 *cm*. Хартија је била попрскана фосфатним пуфером из већ горе поменутих разлога. На хартију смо наносили око 30 μg чисте супстанце или око 200 μg екстракта (као и код електрофорезе). Код узлазног хроматограма наносили смо супстанце на 3 *cm* од руба који ће ући у растварач, а код циркуларне у центар круга. Циркуларна хроматографија је рађена у *Petri*-евим шољама на тај начин, што је у доњи део шоље стављен растварач у који је улазио фитиљ од хартије који је пролазио кроз центар кружне хартије. Овакав хроматограм је био готов за два часа, а узлазни је трајао десет часова. И код једног и код другог начина рада хартију смо ставили један час да се засити парама растварача.

Кад смо хроматографију радили после електрофоретског растављања алкалоида, тада смо изрезани део хартије где су алкалоиди путовали у електричном пољу (што смо лако одредили бојењем паралелне пробе) ушили за хартију за хроматографију. Оваква накнадна хроматографија рађена је само узлазно. На сл. 2 се види комбинован електроферограм и хроматограм екстракта опијума.

Резултати испитивања

Електрофоретско понашање алкалоида у подручју *pH* 3,2 до 8,9: алкалоиди морфин, кодеин, атропин и стрихнин

путовали су катодно у целом подручју, док су папаверин и наркотин путовали катодно само до *pH* 5. Код *pH* већег од 5, електрофоретска покретност ова два алкалоида није се могла пратити. Изнад ове вредности *pH* они прелазе из правог раствора у колоидно, односно грубо дисперзно стање и тада мењају при електрофорези стално набој и тиме правац путовања и брзину (3).

Одређивали смо апарентну покретност алкалоида морфина, кодеина, атропина и стрихнина у подручју од *pH* 3 – 8,9, а наркотина и папаверина само до *pH* 5. Апарентна покретност је израчуната на основу формуле *Kunkel*-а и *Tiselius*-а која гласи:

$$u_{ap} = \frac{d_{ap} - d_{ref}}{F \cdot t}$$

где u_{ap} претставља апарентну покретност, d_{ap} је дужина путовања супстанце у cm мерено од места апликације, такође мерена у *cm*. Обично се узима декстран, глукоза или пролин. *F* је јачина електричног поља у *V* по *cm*, а *t* је време у секундама.

У таблици 1 изнесене су средње вредности за апарентну покретност горњих алкалоида.

Таблица 1 Table

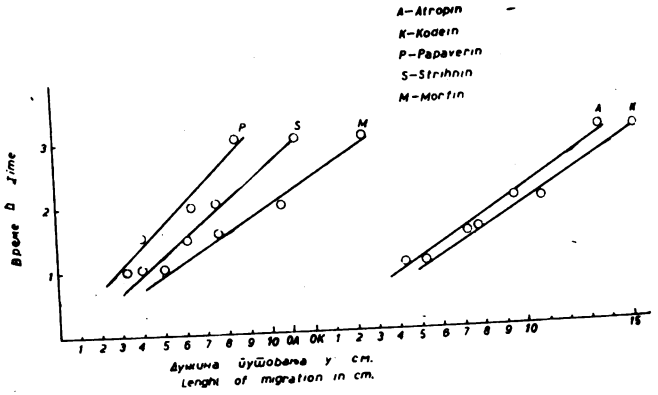
Апарентне покретности морфина, кодеина, наркотина, папаверина, атропина и стрихнина ($x10^5$)

pH	морфин	кодеин	наркотин	папаверин	стрихнин	атропин
3,2	5,9	5,98	3,96	3,3	4,3	6,3
4,3	6,3	6,5	4,5	4,1	5,1	6,7
5,1	6,4	5,9	4,1	3,2	4,5	6,7
5,5	6,6	6,5			4,1	6,7
7,0	6,3	6,3			3,95	6,7
7,5	6,3	6,6			3,9	6,7
8,1	4,6	4,9			3,1	6,8
8,9	3,3	2,99			2,1	6,3

У таблици 1 дате су средње вредности. Појединачне вредности варирају до $\pm 5\%$. Мерења покретности су вршена на собној температури, а напон на крајевима плоча је мерен небаждареним инструментом. Због тога добивене вредности за апарентну покретност могу да послуже само за основну оријентацију.

Digitized by Google

Код свих горњих алкалоида пратили смо код *pH* 4,0 апарентни пут (у *cm* од места апликације) као функцију времена, а уз све друге исте услове. То је рађено на тај



Слика 1 Figure

Зависност апарентнога пута од времена

начин што је електрофореза алкалоида вршена пола сата, један сат, два, два и по и три часа и измерен је апарентни пут. У координатни систем су на апцису нанесене дужине у *cm*, а на ординату време трајања електрофорезе. На сл. 1 се види да је апарентни пут линеарна функција времена.

Закључак

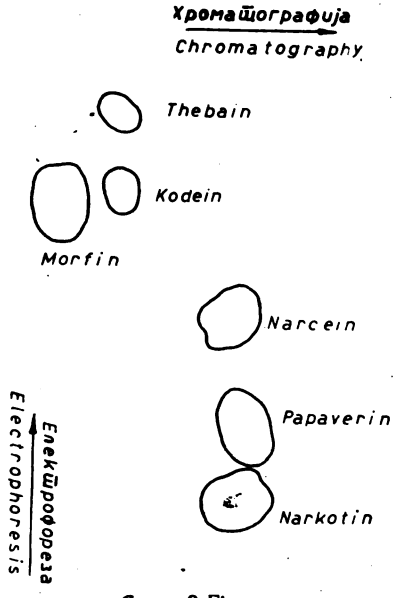
Из таблице 1 у којој су приказане апарентне покретности види се да се електрофорезом на хартији код *pH* и могу да одвоје папаверин од наркотина што није могуће хроматографском техником, пошто та два алкалоида имају исте *Rf* вредности. Кодеин од морфина не може се одвојити електрофоретски, њихово пак одвајање могућно је хроматографски. Комбинацијом ових двеју метода добили смо добре резултате растављања алкалоида из екстракта опијума. На сл. 2 је приказан овакав комбиновани електроферо-хроматограм по техници коју смо већ описали.

Електрофореза алкалоида пружа дакле нову могућност за њихово одређивање. При доказивању тровања алкалоидом она ће вероватно смањити поступак екстракције, а нарочито пречишћавања, што је потребно за хроматографску методу одређивања где сметају разни јони. Електрофоретска метода у комбинацији са хроматографијом или сама омогућује да се испита и чистоћа појединих алкалоида, што је тешко изводљиво обичном аналитичком техником.

Digitized by Google

Извод

Рађена је електрофореза на хартији међу стакленим плочама : морфина, кодеина, папаверина, наркотина, стрихнина и атропина са *Michaelis*-овим пуфером у подручју *pH* од 3 – 8,9. У овом је подручју одређена и апарентна покретност горњих



Слика 2 Figure

Електроферо-хроматограм екстракта опијума

алкалоида. Показали смо да је комбинацијом електрофорезе на хартији и хроматографије могућно добро растављање алкалоида из екстракта опијума.

Медицински факултет
Биохемиски институт
Скопје

Примљено 20 јула 1955

Digitized by Google

SUMMARY

Electrophoresis and Chromatography of some Alkaloids

by

Persida Berkeš-Tomašević and Majda Kalpakdžijan

Electrophoresis on paper between glass plates of morphine, codeine, papaverine, narcotine, strichnine and atropine using Michaelis buffers pH 3 to 8,9 has been performed. The apparent mobilities of these alkaloids in the same pH range are also determined. By combining electrophoresis on paper and chromatography a satisfactory separation of the opium alkaloids could be demonstrated.

Faculty of Medicine
Institut of Biochemistry
Skopje

Received July 20, 1955

Литература

1) *Cramer, F.*, Papierchromatographie, Verlag Chemie, 1953
2) *Giri, K. V.*, Lancet II, 1952, XII, 562
3) *Graf, E., List, P.*, Arzneimitt. Forsch., **4**, 450 (1954)
4) *Kunkel, H., Tiselius, A.*, J. Gen. Phisiol., **35**, 89 (1952)
5) *Mannering, G., Dixon, A., Caroll, N.*, J. Lab. Clin. Med., **44**, 292 (1954)
6) *Munier, R., Macheboeuf, M.*, Bull. Soc. Chim. biol., **31**, 1144 (1949)
7) *Munier, R., Macheboeuf, M.*, Bull. Soc. Chim. biol., **34**, 204 (1952)
8) *Wiedemann, E., Wuhrmann, F., Wunderly, Ch.*, Die Bluteiweisskörper des Menschen, B. Schwabe — Basyl 1947, str. 101. Исправљена шема по приватном саопштењу.

Digitized by Google

Количина сумпора у мешаном гасу добивеном од неких домаћих горива

од

Алексанdра Косицког

Проширење примене гасовитог горива у различитим гранама индустрије везано је с разним питањима о квалитету гаса, између осталог и са питањем о количини сумпорних једињења, која гас садржи.

Изведена испитивања рада гасогенератора, у случају примене угљева из разних наших рудника, дају могућности да се одговори на ово питање. На основу добивених података израчунат је за угљеве познатог састава из различитих наших рудника састав гаса који се добија у гасогенераторима.

Због тога што је количина гаса коју даје 1 кг угља у гасогенератору променљива величина, чак и при истом коефицијенту корисног дејства гасогенератора, сасвим је оправдано да се као критеријум дозвољене количине сумпора у угљу не узима количина сумпора у једном m^3 гаса, јер је ова величина нестална. За оцену угља с обзиром на садржану количину сумпора у циљу његове примене као горива за добијање гаса у гасогенераторима треба узети неку величину која ће бити стална при процесу сагоревања угља. Таква величина је количина сумпордиоксида у % по запремини у гасовитим продуктима потпуног сагоревања горива са коефицијентом вишка ваздуха једнаким јединици.

Запремина сумпордиоксида који постаје при потпуном сагоревању сагорљивог сумпора (S) у гориву је

$$0.75\, S_s\ nm^3/kg$$

(ако се сагорљив сумпор горива једини делом и са H_2 стварајући H_2S то је запремина створеног H_2S такође $0.75\, S_s\ nm^3/kg$).

Промене које претрпи сумпор при загревању горива приказује таблица 1.

Ми смо узели у обзир само сагорљив сумпор (S_s у) гориву јер фракциона дестилација наших угљева још није изведена.

Резултате изведених испитивања и рачуна дајемо у таблици 2 где је обележено са:

Digitized by Google

Таблица 2 Table

	Влага Water	Пепео Ash	Испарљиве Volatile	Сагорљиво Combustible	Укупно Total	h_u	C	H	O	N	$\Sigma v''$ $\lambda=1$ nm^3 kg	у гасовитим прод. % SO_2 s $\lambda=1$	сагор. % SO_2 u $\lambda=1$
Алексинац 0–35	19,6	9,82	29,8	38,2	48,7	4646	48,6	3,65	12,0	0,7	6,02	0,475	0,545
Бреза коцка	13.28	16,37	31,37	17,7	26,5	5183	50,45	3,93	13,12	0,87	6,374	0,204	0,318
Врдник орах	18,69	20,98	32,29	3,3	4,9	3915	44,21	3,23	12,00	0,56	4,836	0,0502	0,0745
Загорје коцка	15,03	17,10	33,42	15,6	18,6	4305	48,80	3,43	14,5	0,77	5,559	0,156	0,250
Јабуковци* орах	14,32	14,56	30,92	6,6	11,8	4820	53,73	3,85	12,00	0,96	6,342	0,0784	0,140
Зеница 5/35	23,14	13,6	33,80	42,6	61,9	3930	42,54	3,18	12,9	0,82	5,36	0,585	0,864
Какањ 5/35	14,37	14,40	31,22	14,0	23,8	4759	51,87	3,76	13,27	0,83	6,177	0,170	0,289
Крека* комад	15,20	9,10	40,84	6,4	8,9	4529	50,12	3,94	20	1	5,831	0,0825	0,1145
Лашко комад	19,06	8,09	34,47	4,0	7,6	4976	50,62	8,50	17,5	0,86	6,213	0,0484	0,0816
Р. Река 5/30	20	15,43	34,1	5,2	8,55	4015	46,5	3,52	13,5	0,83	6,134	0,0657	0,108
Ресава орах	17,52	13,19	33,62	5,7	11,7	4299	49,0	3,72	15,6	0,9	5,799	0,0789	0,1515
С. Рудник реш.	12,75	15,77	35,58	8,1	14,1	4720	50,43	3,84	14,7	0,8	5,955	0,0839	0,146
Трбовље коцка	16,2	18,9	29,56	19	24	4000	43,56	3,38	13,0	0,93	5,31	0,268	0,338
Храстник ровни	14,41	17,69	32,32	15,2	21,2	4428	47,31	3,66	14,7	0,71	5,672	0,201	0,28
Косово комад	45,75	21,3	23,9	6,0	6,8	2230	21,84	1,6	8,71	0,12	3,04	0,148	0,1675
Костолац Ст., ровни	42,62	12,82	25,04	7,4	11,8	2490	27,95	2,39	12,6	0,38	3,77	0,147	0 285
Костолац Нов* ровни	41,83	15,88	24,68	6,0	12,0	2012	24,0	1,89	15,0	0,8	3,137	0,1495	0,287
Пркосава Рудовци* ровни	50,02	7,77	22,48	0,29	0,58	2348	28,80	2,85	10,7	0,87	3,848	0,0566	0,1182
Б. Црква ров.													
Либоје комад*	20,62	14,78	30,53	12,4	1,69	3846	42,42	3,25	16,0	0,89	5,156	0,180	0,246
Брчко-Банов ком.	19,41	18,74	30,62	12,6	16,0	4130	44,12	3,25	12,6	0,3	5,326	0,180	0,205
Нековник* д	16,49	5,77	33,64	1,17	1,47	5127	54,9	4,15	16,7	0,82	6,544	0,134	0,1665

Звездицом обележени резултати добивени се само рачуном.

Таблица 2 Table

CO_2	C_mM_n	O_2	H_2	CH_4	CO	N_2	η_g	nm^3 kg v_1	Mn	$\frac{mn^2}{mn^2}$ L_{nin}	Ge gr m^3 Σv	$\frac{Sc}{gr/m^3}$ raca	SO_2 % y racy
7,5	000	0,2	16,77	3,497	22,68		74,5	2,54	1450	2,2	4,7	15,05	1,125
9,0	000	00	13,6	1,2	23,20		60,7	2.86	1185	1,87	2,46	6,0	0,448
5,3	000	0,2	12,0	2,56	24.00		83	2,74	1270	1,95	0.402	1,205	0,09
6,10	000	00	14,2	1,8	25,7		73,6	2,6	1310	2,065	1,455	4,46	0,335
6,0	000	00	14,0	1,8	25,2		70	2.6	1285	2,03	0,78	2,36	0,177
5,2	0,35	0,35	13,7	1,4	25,45	53,5	75,5	2,47	1288	2,0	5,75	17,4	1,29
4,8	0,2	0,2	13,6	1,6	25,00	54,5	83	3,285	1290	1,99	1.422	4,26	0,32
6,0	00	00	14	1,8	25,2		70	1,9	1285	2,03	1,11	3,37	0,253
5,2	00	00	16,9	3,6	28,00		79,5	2,64	1600	2,48	0,557	1,515	0,1185
6,6	0,07	0,1	20	2,18	25,72	45,53	87,6	2,52	1495	2,42	0,603	2,06	0,155
4,95	0,0	0,45	12,4	4,00	27,3	58,9	80,0	2,45	1498	2,25	0,716	2,33	0,174
6,0	00	00	14,0	1,8	25,2		70	2,75	1285	2,03	0,87	2,95	0,220
5,0	00	0,7	12,13	1,05	27,5	48,62	65,2	1,74	1500	2,34	3,26	10,9	0,82
6,1	00	00	14,2	1,8	25,7		70,5	2,55	1305	2,07	1,94	5,96	0,447
5,0	00	0,1	12,5	4,46	24,5		67	1,1	1440	2,18	1,71	5,45	0,408
11,0	00	0,26	11,5	3,87	17,70		67	1,5	1115	1,685	1,835	4,94	0,367
11,0	00	00	11,5	3,27	17,70		66	1,27	1115	1,685	1,76	4,78	0,354
6,0	00	00	14	1,8	25,2		55	1,075	1285	2,03	0,894	0,27	0,0202
6,0	00	00	14	1,8	25,2		70	2,24	1285	2,03	1,83	0,555	0,042
6,0	00	00	14	1,8	25,2		70	2,4	1285	2,03	11,76	5,25	0,394
6,0	00	00	14	1,8	25,2		70	2,98	1285	2,03	,294	0,398	0,0292

Digitized by Google

$\Sigma v''_{\lambda=1}$ запремина гасовитих продуката потпуног сагоревања 1 кг угља при коефицијенту вишка ваздуха $\lambda = 1$. – The volume of gas products obtained by complete burning of 1 kg of coal, the coefficient of the air excess being equal to 1 ($\lambda = 1$)

$\%_0 SO_{2\lambda=1}$ количина SO_2 од сагорљивог сумпора у % по запремини у гасовитим продуктима потпуног сагоревања 1 кг угља при $\lambda = 1$. — The SO_2 content in gas products originated from the combustible sulphur, stated in volume per cent, if the complete combustion was carried out by $\lambda = 1$.

v_1 запремина гаса (nm^3) добивена у гасогенератору од 1 кг горива. — The gas volume (nm^3) obtained in the gas generator from 1 kg of combustible.

L_{min} минимална количина ваздуха потребна за потпуно сагоревање 1 nm^3 гаса добивеног из гасогенератора. — The minimum amount of air necessary for the complete burning of combustible.

$\Sigma v'$ запремина смеше гаса и ваздуха до сагоревања $v_1 (1 + L_{min})\ nm^3/kg$. — The volume of the gas and air mixture before burning $= v_1 (1 + L_{min})\ nm^3/kg$.

Таблица I Table

орган. S	42,1		↓ 3,8 орг. S у катрану	25,0 / 17,5 } 42,5
H_2S S	0,0	13,3 / 20,6 } 33,9 g H_2S и орг. S у гасу		
Pyrit S	41,2 $FeS_2 \rightarrow FeS + H_2S$			
Sulfid S	0,0	20,6 / 16,7 } 37,3	17,5 – / 19,8 –	19,8
Sulfat S	16,7 $MeSO_4 \rightarrow MeS$			
укупно S	100 %	33,9 %	3,8 %	62,3 %
	угаљ 100 %	гас	катран 100 %	кокс

Из таблице 2 (стр. 530 - 531) се види да највећу количину сумпорних једињења у гасу дају неке врсте угљева из рудника: Алексинац, Зеница и Трбовље. Врло повољне резултате дају угљеви из Сењског басена: Равна Река, Ресава и Сењски Рудник. Лигнити заслужују врло велику пажњу као гориво за гасогенераторе, јер дају мале количине сумпора у гасу (нарочито Пркосава-Рудовци).

О дозвољеној количини сумпорних једињења у гасу који се примењује у различитим гранама индустрије стручна литература даје потребне одговоре.

Digitized by Google

Извод

За оцену угља, с обзиром на садржану количину сумпора, а у циљу његове примене као горива за добијање гаса у гасогенераторима треба узети количину сумпордиоксида у % по запремини у гасовитим продуктима потпуног сагоревања горива са коефицијентом вишка ваздуха једнаким јединици.

Технолошки факултет
Завод за неорганску хемиску технологију
Београд

Примљено 15 феруара 1955

SUMMARY

The Sulphur Content in the Mixed Gas Originated from Yugoslavian Combustibles

by

Aleksandar Kosicki

The amount of the gas obtained in a gas generator from 1 kg of coal is a variable quantity, even with the same working efficiency of the generator. Therefore the amount of sulphur compounds in one cubic meter of gas is also variable. For the evaluation of coal designed for a gas generator there should be considered the amount of sulphur dioxide in volume per cent originated by complete combustion of coal with a coefficient of air excess equal to unity.

Faculty of Technology
Institute for Inorganic Chemical Technology
Beograd

Received February 15, 1955

Digitized by Google

Digitized by Google

Добијање феромангана и Hadfield-овог челика из домаће манганове руде у железарама

од

Бранка И. Божића

Аустенитичан манганов челик, који се још зове *Hadfield*-ов челик по свом проналазачу, јесте немагнетична легура железа, мангана и угљеника са одличним механичким особинама. Он се данас претежно производи у Siemens-Martin-овој или електро-пећи. Манган се уноси или као феромanган, а може и као метални манган добијен електролитичким путем.

Пошто је феромanган много јевтинији од металног мангана добијеног електролитичким путем, то се овај код нас не може узети у обзир за израду *Hadfield*-овог челика.

Према томе се за израду *Hadfield*-овог челика употребљавају све нормалне сировине за израду челика, а као вишак се узима феромanган. Исто то важи и при претапању отпадака раније израђених манганових челика, пошто је и у томе случају морао једном да буде употребљен феромanган, што значи да се за разлику од обичних челика при изради *Hadfield*-овог челика троши већа количина феромангана.

За израду стандардног феромангана тражи се да манганова руда садржи најмање 40% *Mn*, максимално 6 % Fe_2O_3, а по могућности мање од 4 % SiO_2. Како наше руде не одговарају тим захтевима или само изузетно, то се код нас (у Шибенику) за израду стандардног феромангана купује инострана руда и меша са домаћом, или се, ако се ради само са домаћом, не постиже стандардни квалитет. Домаћа руда се превози из Н. Р. Македоније или из Н. Р. Босне и Херцеговине и то железницом у Шибеник, а добијен феромanган се поново из Шибеника превози железницом у поједине железаре. Из овога се јасно види, да економски услови израде феромангана у нашој држави нису најповољнији, а тим мање израда *Hadfield*-овог челика.

То је био повод за овај рад, а задатак је био да се критички испита могућност израде феромангана из домаће руде у самим железарама, и да се из тог феромангана, затим, непосредно изради *Hadfield*-ов челик у истој пећи.

Digitized by Google

Као металуршки апарат одабрали смо базно-обложену лучну електричну пећ са капацитетом од око 3 тоне са графитним електродама, из разлога што готово у свим железарама постоје такве пећи, зато што мали капацитет дозвољава експериментисање без већих сметњи, и коначно и најважније, зато, што се у таквој пећи није досада израђивао феромангaн, па нису познати ни услови рада, ни производни трошкови. Поред тога ово питање је занимљиво и због могућности да железаре несметано раде и у случају већих сметњи у саобраћају, пошто је феромангaн неопходно потребан и при нормалној производњи челика.

Огледи су вршени према следећем плану:

1) тражени су оптимални услови за израду феромангана искључиво из домаће руде у лучној електричној пећи, а као средство за редукцију употребљаван је мрки угаљ или лигнит, и

2) добијање феромангана из домаће руде у лучној електричној пећи комбиновано је са израдом *Hadfield*-овог челика у истој пећи, убацивањем челичних отпадака.

1) *Добијање феромангана.* — Као основу за предрачун потребних саставних делова мешавине узели смо феромангaн са 78% *Mn*, а као фактор за базност троске 1,4.

Употребљене сировине за мешавину биле су следећег састаав.

Анализа манганове руде из Чевљановића (у процентима):

H_2O	MnO	MnO_2	SiO_2	$BaSO_4$	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	S	P_2O_5
4,93	11,59	48,24	17,90	2,55	9,12	2,06	3,21	0,50	0,008	0,28

Анализа орашастог угља из Какња (у процентима):

H_2O	Испарљиво	Кокс	Пепео	Укупан S
8,5	32,57	38,82	20,11	2,28

његов пепео састоји се:

Mn_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	SO_3^{2-}	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
0,18	38,59	17,83	—	5,63	22,05	3,95	9,32	0,62

Анализа употребљеног кокса (у процентима):

H_2O	Угљеник	Пепео	Укупан S	Испарљиво
0,62	89,02	9,48	1,04	0,88

његов пепео састоји се:

Mn_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	SO_3^{2-}	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
0,21	45,30	6,85	0,32	1,50	27,34	2,25	15,35	0,53

Као типичан састав улошка у пећ наводи се мешавина од: 2000 *kg* манганове руде, 450 *kg* какањског орашастог угља, 100 *kg* ситног просејаног кокса (испод 6 *mm*), 50 *kg* крупног кокса, 80 *kg* челичних отпадака. За образовање троске додато је 500 *kg* креча (96% *CaO*) и 40 *kg* флуорита. Део креча убачен је на дно пећи, један део убачен је у средину мешавине, а преостали део креча и флуорит додати су постепено за време топљења.

Digitized by Google

Као пример наводимо ток једне шарже, која је трајала 5 часова, а утрошено је 2740 *kwh* електричне енергије:

11^{50} часова пуштена струја 120 *V*, пећ одмах ради са све три електроде (од 650 до 700 *kw*)
12^{50} „ напон смањен на 85 *V*
12^{55} „ промешано
13^{00} „ додато 50 *kg* креча
13^{35} „ поново промешано
14^{00} „ повећан напон на 142 *V*
14^{30} „ промешано, на мотки се хвата зелена троска
14^{32} „ додато 50 *kg* креча. Напон 140 *V*
14^{50} „ промешано, додато 50 *kg* креча, узета проба троске, напон 100 *V*
15^{15} „ промешано, додато 50 *kg* креча, у пећи се види густа троска, напон 100 *V*
15^{40} „ промешано, додато 50 *kg* креча, напон 130 *V*
16^{05} „ „ „ 15 *kg* флуорита, напон 130 *V*
16^{20} „ „ „ 10 *kg* флуорита, узета проба метала и троске
16^{40} „ промешано, додато 15 *kg* флуорита, напон 130 *V*
16^{54} „ смањен напон на 90 *V*
17^{00} „ излив

Добијено је 750 *kg* феромангана следећег састава:

Mn	*C*	*Si*	*P*	*S*
68,43	5,69	0,76	0,32	0,077

и око 1400 *kg* троске базицитета 1,5 и следећег састава:

SiO_2	*MnO*	Al_2O_3	*FeO*	*CaO*	*MgO*	*BaO*	P_2O_5	SO_3^{2-}	F_2
28,07	8,95	4.70	10,35	41,70	2,61	2,15	0,014	0,59	1,31

Биланс мангана износио је:

Уложено у пећ:	Добијено:
789,1 *kg* из руде	513,2 *kg* у феромангану
0,27 *kg* из челичних отпадака	97,0 *kg* у троски
0,18 *kg* из кокса и угља	179,3 *kg* недостаје
789,5 *kg* укупно	789,5 *kg* укупно.

Према томе од укупно уложеног мангана налази се 65% у легури, 12,3% у троски, а 22,7% се делимично испарило, а делимично дифундовало у облогу пећи.

На основу неколико десетина шаржи израђених на овај начин кретале су се просечне вредности у вези искоришћења мангана тако да је 60—70% добијено у легури, 8—12% у троски, а 20—30% губи се на испаравање и на дифузију у облогу пећи.

Утрошена електрична енергија по 1 тони легуре кретала се од 3800 до 4500 *kwh*. Ватросталног материјала се трошило (просечно из тромесечног рада) 40 *kg* по тони легуре заједно са материјалом из казана и пећи. Електрода се трошило око 20—30 *kg* на 1 тону легуре.

При раду смо запазили, да се губици услед испаравања повећавају са повећаним напоном између електрода током рада и то:

напон: 72—90 *V*	90—120 *V*	120—142 *V*
мање од 20%	око 25%	око 30%

2) *Добијање Hadfield-овог челика.* — Постоји више начина добијања *Hadfield*-овог челика помоћу феромангана. Међутим, при нашем раду са манганском рудом долази у обзир металуршки процес, који се води без скидања односно промене троске да би се што више смањио губитак мангана. Значи, да смо топљење метала, образовање легуре и дезоксидацију

Digitized by Google

челика вршили у једном заједничком процесу. Наравно, да се при таквом раду мора водити рачуна о томе да фосфор у улошку не пређе дозвољене границе, јер ће се иначе готово сав фосфор наћи у металу. Штетно дејство сумпора не долази толико до изражаја због велике количине мангана.

За мешавину је узета сировина као под 1), а још су додати отпаци из електроченичане са 0,55% *Mn*.

Типичан састав мешавине био је: 1000 *kg* манганове руде, 2000 *kg* челичних отпадака, 200 *kg* кокса.

За образовање троске додато је 250 *kg* креча и 80 *kg* флуорита. На дно пећи најпре је убачен део челичних отпадака, а на то набацано мешто креча, а затим је убачен преостали део челичних отпадака. Када се метал растопио, убачени су кокс, руда, преостали креч и флуорит.

Шаржа је трајала 6 часова, а утрошено је 2700 *kwh*.

Добијено је 2300 *kg* *Hadfield*-овог челика следећег састава:

C	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
1,23	0,35	12,85	0,044	0,065

и око 700 *kg* троске са базности 1,6 и следећег састава:

MnO	SiO_2	*CaO*	*MgO*	Al_2O_3	*FeO*	P_2O_5	F_2	SO_3^{2-}	*BaO*
5,81	24,95	41,25	3,32	3,88	15,95	0,008	1,91	0,66	2,05

Биланс мангана износио је:

Уложено у пећ:	Добијено:
392,7 *kg* из руде	295,5 *kg* у челику
11,0 *kg* из челичних отпадака	31,5 *kg* у троски
	76,7 *kg* недостаје
403,7 *kg* укупно	403,7 *kg* укупно

Према томе се од укупно уложеног мангана налази 73,1% у челику, 7,8% у троски, а 19,1% се делимично испарило, а делимично дифундовало у облогу пећи.

На овај начин смо израдили свега две шарже:

Шаржа	*C*	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
I	1,23	0,35	12,85	0,044	0,065
II	1,15	0,48	12,20	0,041	0,079

Механичке особине ових челика су биле:

Шаржа	Изворни пречник пробе у *mm*	Површина пресека mm^2	Дужина између репера у *mm*	Сила *kg*	Чврстоћа на затезање kg/mm^2	Издужење у %	Пречник после кидања у mm^2	Контракција у %
I	15,4	186,3	100	21.200	113,9	67	11,3	26,6
I	15,4	186,3	100	19.300	103,7	64	11,3	26,6
II	15,3	183,9	100	23.100	125,6	75	11,1	27,4

Штапови за испитивање израђени су од кованих и термички обрађених (1230°) проба са пречником 16 *mm*.

Према излагању под 1) и 2), види се, да је практично могућа производња *Hadfield*-овог челика непосредно из домаће манганове руде у базно-обложеној лучној електричној

Digitized by Google

пећи. Ради правилног оцењивања тог начина рада, направљен је и приближан прорачун производних трошкова легура. Према добијеним резултатима производња феромангана није економична, међутим, производна цена *Hadfield*-овог челика износи за приближно 45 % мање, него производна цена истог челика добијеног помоћу феромангана.

Извод

Испитана је могућност израде феромангана из домаће руде у лучној електричној пећи са приближно 3 тоне капацитета, у којој се нормално израђује челик. Поред тога испитана је могућност да се из тако добивеног феромангана непосредно изради *Hadfield*-ов челик у истој пећи. На основи извршених сериских огледа нашло се да добијање феромангана на тај начин није економично, међутим производна цена на тај начин добијеног *Hadfield* овог челика је приближно за 45% нижа од производне цене истог челика добијеног на уобичајени начин, тј. на основи феромангана.

Технолошки факултет
Завод за металургију
Београд

Примљено 24 јануара 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Erzeugung von Ferromangan, sowie auch von Hadfieldstahl aus einheimischem Manganerz in Stahlwerken

von

Branko I. Božić

Die Erzeugung von Ferromangan aus einheimischem Manganerz wurde im basischzugestelltem 3-Tonnen-Lichtbogenofen untersucht. Die serienweise ausgeführten Versuche ergaben, dass der genannte Stahlofen für die blosse Ferromanganerzeugung nicht genügend ekonomisch ist. Aber, gleichzeitig erzeugter Hadfieldstahl im selben Ofen erwies sich um ungefähr 45 % billiger, als normalerweise erzeugter unter Anwendung von angekauftem Ferromangan.

Technologische Fakultät
Metallurgisches Institut
Beograd

Eingegangen den 24. Januar 1955

Digitized by Google

Digitized by Google

Испитивање утицаја хлорирајуће агломерације на састав полетине при преради цинковог концентрата из Межица

од

Ћирила Јелачића

Познато је да присуство алкалних хлорида може да делује хлорирајући на извесне састојке руда приликом њиховог жарења, тако да поједини метали могу при томе да испаре у облику хлорида. Како је на бази те појаве у САД разрађена једна метода добијања германијума (2), то смо настављајући наша истраживања (1) приступили огледима агломерације цинковог концентрата у присуству различитих количина кухињске соли и угља, са циљем да нађемо услове под којима долази до испаравања германијума и његовог концентровања у полетини, што би омогућило његову рекуперацију.

Испитан је велики број комбинација при чему је количина додатог угља варирала од 0 до 18 %, а количина додате кухињске соли од 0 до 12 %.

Количина полетине је пре свега зависна од интензитета са којим је горела шаржа. При споријем сагоревању, при којем је температура релативно ниска, хлорирање олова и цинка не наступа, па нема ни полетине, пошто нису створени испарљиви хлориди ова два метала. При нормалном сагоревању пак, количина полетине зависи од количине додате соли и угља. Она је практично једнака нули у отсуству обе ове компоненте, али је довољно додати 2 % кухињске соли па да се добије око 0,8 % полетине од тежине почетне шарже, да би се при додатку од 8 % кухињске соли повећала на преко 2 %. Услед зависности количине полетине од количине додате соли, као и услед знатно веће количине полетине при хлорирајућој агломерацији, утицај угља је прилично маскиран, но ипак се и у овом случају, као и при агломерацији без додавања соли, назире да ће се максималне количине полетине добити при извесној оптималној вредности угља (око 2—3 %), док ће за мање као и за веће вредности количина полетине бити мања.

По своме саставу полетина претставља углавном мешавину хлорида олова и цинка, док су остали елементи заступљени само као примесе. Проценат цинка, олова и хлора у полетини није много колебљив и полетина има прилично

Digitized by Google

уједначен састав без обзира на промене количина додатих соли и угља. Напротив, на састав полетине утиче температура постигнута приликом агломерације, јер је у случају слабог сагоревања и ниже температуре количина испарљивих састојака у полетини незнатна, тако да у већој мери долазе до изражаја механичке примесе које доспевају у полетину ношене струјом гасова.

У полетини има цинка око 20 %, олова 50 % и хлора око 25 % што значи да хлора има нешто мање од количине која је еквивалентна количини присутних метала. Свакако да поред хлорида и нешто сулфида, у полетини има и оксихлорида и оксида.

Кадмијум се у поређењу са агломерацијом без хлорида слабије концентрише у полетини, делом зато што мање испарава из агломерата, а делом зато што у овом случају има више полетине, па је она у односу на кадмијум разблажења. Док су кадмијумоксид и кадмијумсулфид, као и метал, испарљивији од одговарајућих цинкових једињења, случај је обрнут када се упореде хлориди кадмијума и цинка*), што је свакако узрок нижој концентрацији у полетини при хлорирајућој агломерацији.

Гвожђа има мало, испод 0,5 % у оним случајевима када је накупљено доста полетине. Само у случају када има врло мало полетине његов садржај се пење до 3,5 %, што показује да је у таквом случају удео механичких примеса знатан.

Сулфидни сумпор се у полетини јавља у незнатној количини, и то га има нешто више у случајевима мање количине полетине, што би говорило у прилог томе, да је бар делимично доспео као механичка примеса. Свакако, пошто главну масу испарљивих састојака сачињавају хлориди, који су иначе испарљивији од сулфида, проценат сумпора мора бити нижи него при агломерацији без додавања соли.

Германијум се ни у овом случају не концентрише у полетини већ остаје у агломерату. Резултати из серије од укупно 37 огледа показују да се не може рачунати с тим да би се на методи хлорирајуће агломерације могло базирати решење питања рекуперације германијума из межичког цинковог концентрата.

Неколико огледа у којима је уместо кухињске соли додаван амонијумхлорид, односно магнезијумхлорид, дали су сличне резултате. Германијум се у полетини јављао и под овим условима само у траговима, а сама полетина је била смеша хлорида олова и цинка. На основу овога може се сматрати да врста хлорида који се додају није битна за хлорирање.

У вези са оваквим саставом полетине, у агломерату су вредности за олово и кадмијум ниже у поређењу са њиховим процентом у полазној сировини, док је проценат германијума,

*) Т° кључања $ZnCl_2$ = 732°, а $CdCl_2$ = 967° (3).

Digitized by Google

у границама аналитичких грешака, остао непромењен, што исто тако доказује да није испарљив под овим условима. Ниски проценат сулфидног сумпора доказује да је оксидација приведена крају, а како и хлора остаје у агломерату сразмерно врло мало, то даља нормална прерада агломерата на цинк не би претстављала никакву тешкоћу.

Већим бројем огледа тежили смо да пронађемо ону варијанту која би у погледу концентровања германијума у полетини дала позитиван резултат, а у случају да се у томе не успе, да добијемо јасан и недвосмислен доказ да ова метода није погодна за добијање германијума из наших сировина. Резултат овог испитивања показује да нема озбиљних индиција да би се могло очекивати концентровање германијума у полетини, па према томе ни његова рекуперација на овај начин не долази у обзир. Иначе је и издвајање олова и кадмијума потпуније при агломерацији вршеној само у присуству угља, без хлорида. Осим тога при хлорирајућој агломерацији је полетина јако хидроскопна, те је неподесна за хватање у платненим филтровима, што све говори у прилог томе да нема никаквог разлога да се пређе на хлорирајуће агломерисање.

Ни огледи дестилације цинка из агломерата коме је додата кухињска со (4 и 8 % од тежине шарже) у циљу хлорирања и испаравања германијума и његовог прелажења у цинков прах, [слично концентровању индијума (4)], нису дали позитивне резултате, једино смо у траси*) доказали трагове германијума, док га у цинку и цинковом праху у алонжама уопште није било.

Извод

Извршили смо серију испитивања агломерације цинковог концентрата из Межица у присуству кухињске соли и угља ради екстракције германијума у циљу да га концентришемо у полетини.

Добивена полетина претставља смешу хлорида олова и цинка са малим количинама кадмијума. Германијум није постигао потребну испарљивост да би сублимисао и прешао у полетину, па према томе резултат је с те тачке гледишта негативан, јер нисмо могли том методом да осигурамо његову рекуперацију.

Исти је случај при дестилацији цинка у присуству кухињске соли. И у овом случају нисмо могли да концентришемо германијум ни у једном од производа дестилације цинка, према чему се ова метода мора елиминисати јер не даје, бар у нашем случају, задовољавајуће резултате.

Цинкарна Цеље
Институт за електровезе
Љубљана

Примљено 15 јануара 1955

*) Цинков прах из кондензатора, који се нормално додаје следећој шаржи за дестилацију цинка.

Digitized by Google

RESUMÉ

Etude de l'influence de l'addition des chlorures au cours de l'agglomération du concentré de zinc de Mežice sur la composition des poussières

par

Ćirilo Jelačić

Nous avons entrepris une série d'expériences d'agglomération du concentré de zinc de Mežice en présence de sel gemme et de charbon en vue de l'extraction du germanium, en le concentrant dans les poussières.

Les poussières obtenues représentent un mélange de chlorures de plomb et de zinc, avec de petites quantitées de cadmium. Le germanium n'a pas acquis la volatilité requise pour sublimer et passer dans ces poussières, aussi, le résultat est il à ce point de vue négatif, car nous n'avons pas pu par ce moyen assurer sa récupération.

Il en est de même dans le cas de la distillation du zinc en présence de chlorure de sodium. Là non plus, nous n'avons pas pu parvenir à concentrer le germanium dans aucun des produits de la distillation du zinc; ainsi nous avons dû écarter cette méthode parce qu'elle ne donne pas, dans notre cas du moins, de résultats satisfaisants.

Usine de zinc
Celje
Institut de télécommunication
Ljubljana

Reçu le 15 janvier 1955

Литература

1) *Јелачић Ћ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **19**, 185 (1954)
2) *Thompson, A. P., Musgrave, J. R.*, J. Metals **4**, 1132 (1952)
3) *D'Ans*, J., Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker, Berlin, 1943, S. 340
4) Зап. Инст. Хим Акад. Наук СССР, **7**, 1940, стр. 179

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

SOMMAIRE

Page

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Viscosity, Electrical Conductivity, Refractive Index and Density of Binary Liquid Systems of Sulfuric and Phosphoric Acids with Esters and Lactones 494

Panta S. Tutundžić, Milica Liler and *Đura Kosanović:* Equilibrium Diagrams and Liquid Phase Properties of Binary Systems of Sulfuric Acid with Acetyl and Benzoyl Chlorides Respectively 508

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović and *Vera Vandjel*: Reactions of Bisamides. VIII. Condensations of *Para*-Substituted Bisamides with Compounds Possessing Active Methylene Groups 520

Persida Berkeš-Tomašević and *Majda Kalpakdžijan*: Electrophoresis and Chromatography of some Alkaloids 527

Aleksandar Kosicki: The Sulphur Content in the Mixed Gas Originated from Yugoslavian Combustibles 588

Branko I. Božić: Erzeugung von Ferromangan, sowie auch von Hadfieldstahl aus einheimischem Manganerz in Stahlwerken . . 589

Ćirilo Jelačić: Etude de l'influence de l'addition des chlorures au cours de l'agglomération du concentré de zinc de Mežice sur la composition des poussières 544

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теоријске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 9

THE JOHN CREAR LIBRARY
APR 12 1956

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ

Страна

Ђорђе Стефановић, Вера Вањел и *Јелена Бојановић:* О реакционим способностима бисамида. IX. Реакције *para*-супституисаних алдехида с једињењима с активном метиленском групом у присуству ацетамида 545

Ерих Адлер: Прилог синтези β-диетиламиноетиламида 2-хлорцинхонинске киселине 558

Александар Ф. Дамански и *Милан О. Миоић:* Прилог познавању деградационих производа насталих дејством калијумхидроксида на водени раствор L-аскорбинске киселине (Редуктони, гликолна и глиоксилна киселина) 557

Момчило Сп. Мокрањац и *Сава Радмић:* Прилог питању нормалног садржаја олова у људској крви 565

Ђорђе Стефановић и *Томислав Јањић:* Нов начин за одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији. Део I 569

Бранко И. Божић: Израда челика на бази ниобијума и тантала за гасне турбине млазних авиона 577

Олга Ђурковић: Прилог историји наставе из физике и хемије на Лицеуму, 1839—1863 год. 586

Редакциони одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димитријевић*, проф. др *А. М. Леко*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мићовић*, проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф. др *Ђ. Стефановић*, проф. др *П. Трпинац*, проф. др инж. *П. С. Тутунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
Књига 20 Volume 1955 Свеска 9 No.

О реакционим способностима бисамида. IX. Реакције *para*-супституисаних алдехида с једињењима с активном метиленском групом у присуству ацетамида

од

Ђорђа Стефановића, Вере Ванђел и Јелене Бојановић

Кондензацијом ароматичних алдехида и етил-естра нитросирћетне киселине у присуству ацетамида и анхидрида сирћетне киселине добивају се у високим приносима естри α-нитро-β-ацетиламино-β-фенил-пропионских киселина, а као интермедијарни производи постају одговарајући бисамиди (1, 2). Дејством овог естра као и других једињења с активном метиленском групом на саме бисамиде добивени су исто тако β-ацетиламино деривати одговарајућих киселина. Међутим, када су кондензовани неки *para*-супституисани бисамиди с једињењима с активном метиленском групом вршило се елиминовање оба амидна остатка и постајали су деривати супституисаних фенил-акрилних киселина (3). Да би утврдили да ли је то случај и при реакцији с *para*-супституисаним алдехидима, кондензовали смо *p*-диметиламино- и *p*-нитро-бензалдехид с једињењима с активним водоником у присуству ацетамида и анхидрида сирћетне киселине. При томе *p*-диметиламинобензалдехид реагује с етил-естром цијансирћетне киселине и диетил-естром малонске киселине тако да постају иста једињења као и у случају кондензације *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида с овим естрима, односно етил-естар α-цијан-β-(*p*-диметиламино-фенил)-акрилне киселине (I*c*) и диетил-естар *p*-диметиламинобензилиден-малонске киселине (I*d*).

$$RCHO + CH_2COOC_2H_5 \longrightarrow RCH=CCOOC_2H_5$$

(II: R_1; III; I: R_2)

I,

a) $R = -N(CH_3)_2$, $R_2 = -NO_2$; *d*) $R = -N(CH_3)_2$, $R_2 = -COOC_2H_5$;

b) $R = -NO_2$, $R_2 = -NO_2$; *e*) $R = -NO_2$, $R_2 = -CN$;

c) $R = -N(CH_3)_2$, $R_2 = -CN$; *f*) $R = -NO_2$, $R_2 = -COOC_2H_5$

g) $R = -NO_2$, $R_2 = -COCH_3$

Digitized by Google

У присуству пиперидина уместо ацетамида и анхидрида сирћетне киселине добивају се бољи приноси једињења Ic и Id.

Док се из *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамида и естра нитросирћетне киселине под датим реакционим условима не може изоловати кондензациони производ (3), при кондензацији *p*-диметиламинобензалдехида с овим естром у присуству ацетамида и анхидрида сирћетне киселине добивен је дериват супституисане фенил-акрилне киселине, односно етил-естар α-нитро-β-(*p*-диметиламино-фенил)-акрилне киселине (I*a*). Ова реакција се најповољније врши на обичној температури, јер се при загревању на око 100° већ после три до четири часа развијају азотови оксиди и граде смоле, што у великој мери умањује принос кондензационом производу.

Етил-естар α-нитро-β-(*p*-диметиламино-фенил)-акрилне киселине је сјајна наранџастоцрвена супстанца, кристализује у плочастим призмама и врло је стабилна. Међутим, у неким ређим случајевима јавља се и његов изомер, који је затворено-плаве боје, кристализује у плочастим призмама, и врло је нестабилан јер већ при покушају кристализације из алкохола, или при загревању, прелази у стабилнији облик.

Кондензација *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра ацетсирћетне киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине и ацетамида. није нам пошла за руком; загревањем реакционе смесе око 100° (два часа) наградио се само *p*-диметиламинобензилиден-*N*,*N*-бисацетамид (50%), а при дужем загревању (четири часа) добивене су само мрке смоле. Напоминњемо да се ни при покушају кондензације одговарајућег бисамида с овим естром није могао добити кондензациони производ (3). У присуству пиперидина *p*-диметиламинобензалдехид и етил-естар ацетсирћетне киселине кондензују се и постаје диетил-естар α,α'-диацетил-β-(*p*-диметиламино-фенил)-глутарне киселине (IV).

p-Нитробензалдехид није се могао кондензовати с етил-естром нитросирћетне киселине, ацетсирћетне киселине и диетил-естром малонске киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине и ацетамида. У свим случајевима градио се у добром приносу *p*-нитробензилиден-*N*, *N*-бисацетамид и једињење *p*-нитробензалдехида и овог бисамида (3), а при кондензацији етил-естра нитросирћетне киселине и нешто диацетата *p*-нитробензалдехида. Отсуство кондензационих производа могло би се донекле објаснити лаким грађењем *p*-нитробензилиден-*N*,*N*-бисацетамида, његовом великом стабилношћу (4) и малом растворљивошћу у анхидриду сирћетне киселине (1 : 200), што у великој мери умањује могућност реакције. Једино у случају кондензације естра цијансирћетне киселине добивен је одговарајући етил-естар α-цијан-β-(*p*-нитро-фенил)-акрилне киселине (I*e*), што је вероватно последица јако поларизованих водоника метиленске групе цијансирћетног естра.

Овако понашање *p*-нитробензалдехида слагало би се с понашањем *p*-нитробензилиден-*N,N*-бисацетамида при покушајима кондензације са споменутим естрима изузев у случају диетил-естра малонске киселине. Међутим, овај алдехид кондензује се с етил-естром ацетсирћетне киселине и диетил-естром малонске киселине у присуству пиперидина при чему се добива етил-естар α-ацетил-β-(*p*-нитро-фенил) акрилне киселине (I*g*) односно диетил-естар *p*-нитробензилиден-малонске киселине (I*f*).

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1) *Етил-естар α-цијан-β-(p-диметиламино-фенил)-акрилне киселине* (*c*)

A. Добивен из *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине и ацетамида.

p-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0,04 мола), етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g* 0.04 мола), ацетамид (2,36 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за седам часова на воденом купатилу. Охлађена смеса сипа се у воду. Оцеђени и водом изапрани кристали прекристалишу се из етанола. Добивено је 6,5 *g* (66,7 %) сирове супстанце, т. т. 121,5°, а пречишћена топи се на 124,5°, што се слаже с подацима датим и литератури (5, 6).

B. Добивен из *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству пиперидина.

p-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0,04 мола) раствори се у 20 *ml* етанола, дода етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) охлади до 0° и за време од пола часа додаје три пута по две капи пиперидина. Смеса се затим загрева два до три часа на воденом купатилу. Охлађени раствор кристаласто очврсне. Добивено је 8,8 *g* (90,8 %) сирове супстанце т. т. 121,5°.

2) *Диетил-естар p-диметиламинобензилиден-малонске киселине* (I*d*)

A. Добивен из *p*-диметиламинобензалдехида и диетил-естра малонске киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине и ацетамида.

p-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0,04 мола), диетил-естар малонске киселине (6,4 *g*, 0,04 мола), ацетамид (2,36 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за шест часова на воденом купатилу, затим се поступи као под 1 *A*. Сирове супстанце добивено је 4,81 *g* (41,4 %), т. т. 105°—106°. После кристализације из етанола отворено жути кристали топе се на 110,5°, што се слаже с податком који је дат у литератури (7).

B. Добивен из *p*-диметиламинобензалдехида и диетил-естра малонске киселине у присуству пиперидина.

p-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0,04 мола) раствори се у етанолу (20 *ml*), затим дода диетил-естар малонске киселине (6,4 *g*, 0,04 мола). Охлађеном раствору на 0°, за време од пола часа, додаје се три пута по две капи пиперидина, а затим се загрева за два до три часа на воденом купатилу. Пошто се смеса охлади супстанца очврсне. Добивено сирове супстанце 7,74 *g* (66,6 %).

3) *Етил-естар α-нитро-β-(p-диметиламино-фенил)-акрилне киселине* (I*a*

p-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0.04 мола), етил-естар нитросирћетне киселине (5,32 *g*, 0,04 мола), ацетамид (2,36 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (20 *ml*) загревају се за три и по часа на воденом купатилу. При крају загревања примећено је развијање азотових

Digitized by Google

Таблица 1 Table

Алдехид Aldehyde	Једињење с активном метиленском групом Compound possessing active methylene group	Добивени производ Obtained product	Приноси добивени у присуству Yields in the presence of	
			Анхидрида сирћетне киселине и ацетамида Acetic anhydride and acetamide	Етанола и пиперидина Ethanol and piperidine
II, $R = -N(CH_3)_2$	III, $R_1 = -CN$	I*c*	66,7 — 75,9 %	90,3 %
II, $R = -N(CH_3)_2$	III, $R_1 = -CO_2C_2H_5$	I*d*	41,4 %	66,6 %
II, $R = -N(CH_3)_2$	III, $R_1 = -COCH_3$	$(CH_3)_2N$-C$_6$H$_4$-$CH[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$ IV	—	27,4
II, $R = -N(CH_3)_2$	III, $R_1 = -NO_2$	I*a*	37,6 — 66,4 %	Није рађено
II, $R = -NO_2$	III, $R_1 = -CN$	I*e*	53 %	67,8 %
II, $R = -NO_2$	III, $R_1 = -CO_2C_2H_5$	I*f*	—	76 %
II, $R = -NO_2$	III, $R_1 = -COCH_3$	I*g*	—	45,7 %

оксида. Затворенокрвена реакциона смеса изручи се у воду. После двадесет и четири часа водени раствор се одвоји декантовањем а заостала уљаста течност се екстрахује етром. Етарски раствор се неутрализује са 2% раствором натријум-бикарбоната, суши и етар удаљи. Из заостале затворенокрвене вискозне течности после краћег времена издвајају се сјајно наранџасто-црве и кристали. Сирове супстанце је добивено 3,96 *g* (37,6 %) т. т. 85°—87°. После четири кристализације из метанола тачка топљења је 94°.

У неким ређим случајевима примећено је да поред наранџасто-црвених игличастих кристала има и нешто мало затвореноплавих плочастих кристала. Међутим, већ при растварању у метанолу, или при загревању они прелазе у наранџастокрвене кристале тачке топљења 94°.

Ако се узме иста размера почетних супстанци и остави да стоји на обичној температури четрнаест дана, а затим изручи у воду и поступи као што је то горе наведено, добива се 7 *g* (66,4 %) сирове супстанце, т. т. 93°.

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (264,31): *C* 59,07; *H* 6,11; *N* 10,60
Нађено: *C* 59,34; *H* 6,35; N 10,98

4) *Диетил-естар α, α'-диацетил-β-(р-диметиламино-фенил)-глутарне киселине* (IV)

р-Диметиламинобензалдехид (5,95 *g*, 0,04 мола) раствори се у метанолу (20 *ml*), дода етил-естар ацетсирћетне киселине (5,6 *g*, 0,04 мола) и смеса охлади на 0°. За време од пола часа додаје се три пута по две капи пиперидина, па загрева за два до три часа на воденом купатилу. Охлађена искристалисана смеса се цеди и испере етанолом. Добивено је 4,28 *g* (27,4 %), т. т. 150°—150,5°. Раствор сирове супстанце у метанолу загрева се с активним угљем, а затим прекристалише још четири пута из метанола. Добивена бела кристална супстанца има т. т. 156,5°.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{29}O_6N$ (391,45): *C* 64,43; *H* 7,46; *N* 3,58
Нађено: *C* 64,79; *H* 7,33; *N* 3,86

5) *Етил-естар α-цијан-β-(р-нитро-фенил)-акрилне киселине* (I *e*)

А. Добивен из *р*-нитробензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине и ацетамида.

р-Нитробензалдехид (6,04 *g*, 0,04 мола), етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола), ацетамид (2,36 *g*, 0,04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (40 *ml*) загревају се за четири часа на 140°-145°. Охлађена реакциона смеса сипа се у воду. Водени раствор се декантује а заостала жута кристална маса цеди и испере водом. Добивено је 5,24 *g* (53,3 %) сирове супстанце т. т. 145°. После четири кристализације из етанола добивени жути кристали имају т. т. 167°—168°; у литератури се наводи т. т. 169°—170° (8).

В. Добивен из *р*-нитробензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству пиперидина.

р-Нитробензалдехид (6,04 *g*, 0,04 мола) раствори се у етанолу (20 *ml*). Овом раствору дода се етил-естар цијансирћетне киселине (4,52 *g*, 0,04 мола) затим се на 0° додаје у року од пола часа три пута по две капи пиперидина. Смеса се загрева за два до три часа на воденом купатилу. Добивено је 6,60 *g* (67,8 %) сирове супстанце, т. т. 170°.

С. Добивен из *р*-нитробензалдехида и етил-естра цијансирћетне киселине у присуству натријум-етилата.

Када се полазне супстанце узму у односу наведеном под *В*, а у охлађени раствор (0°) се уместо пиперидина дода натријум-етилат (0,25 *ml*) и остави двадесет и четири часова на обичној температури, добива се 9,2 *g* (93,5%) сирове супстанце т. т. 145°.

Digitized by Google

6) *Диетил-естар p-нитробензилиден-малонске киселине* (1*f*)

У раствор *p*-нитробензалдехида (6,04 *g*, 0,04 мола) у етанолу (20 *ml*) доца се диетил-естар малонске киселине (6,04 *g*, 0,04 мола) и на хладноћи (0°) за време од пола часа додаје се три пута по две капи пиперидина, а затим се загрева за два до три часа на воденом купатилу. После хлађења смеса кристаласто очврсне. Добивено је 8,90 *g* (75, 9%) сирове супстанце, т. т. 92°. После три кристализације из етанола жути призматични кристали се топе на 94°, што одговара тачки топљења датој у литератури (9).

7) *Етил-естар α-ацетил-β-(p-нитро-фенил)-акрилне киселине* (1*g*)

p-Нитробензалдехид (6,04 *g*, 0,04 мола) раствори се у етанолу (20 *ml*), раствору дода етил-естар ацетсирћетне киселине (5,6 *g*, 0,04 мола) и на 0° за време од пола часа додаје се три пута по две капи пиперидина. Смеса се затим загрева за два до три часа на воденом купатилу. Цеђењем добивено 4,81 *g* (45,7 %) сирове супстанце која се топи на 158°. После три кристализације из етанола бели кристали се топе на 164°, што одговара наводу у литератури (10).

Извод

1) Кондензацијом *p*-диметиламинобензалдехида и *p*-нитробензалдехида с етил-естром цијансирћетне киселине, нитросирћетне киселине, ацетсирћетне киселине и диетил естром малонске киселине у присуству: *a*) анхидрида сирћетне киселине и ацетамида, добивени су деривати супституисаних фенил-акрилних киселина, који су идентични са оним добивеним из одговарајућих бисамида и ових естара; *b*) у присуству пиперидина и етанола, добивени су исти производи изузев у случају кондензације *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра ацетсирћетне киселине где је добивен диетил-естар α, α'-диацетил-β-диметиламино-фенил-глутарне киселине.

2) Приноси естара *para* супституисаних фенил-акрилних киселина добивених у овој реакцији у присуству ацетамида и анхидрида сирћетне киселине мањи су од приноса добивених у присуству пиперидина.

Хемиски институт
Београд
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд
Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 30 августа 1955

Digitized by Google

SUMMARY

Reactions of Bisamides. IX. Reactions of *para*-Substituted Aldehydes with Compounds Possessing Active Methylene Groups, in the Presence of Acetamide.

by

Gjorgje Stefanović, Vera Vandjel and Jelena Bojanović

When condensing aromatic aldehydes with ethyl nitroacetate in the presence of acetamide and acetic anhydride, α-nitro-β-acetylamino-β-phenylpropionic acid ethyl esters are obtained (1, 2). The corresponding bisamides are the intermediate products of this reaction. By the action of ethyl nitroacetate, or other compounds possessing active methylene groups, on arylidene-*N*,*N*-bisamides, β-acetylamino derivatives of corresponding acids are formed. However, by the condensation of some *para*-substituted bisamides with compounds containing active methylene groups, the reaction proceeded with the elimination of both amide groups and the derivatives of substituted phenilacrylic acids were obtained (3). In order to ascertain whether similar elimination occurs in the case of *para*-substituted aldehydes, we allowed *p*-dimethylaminobenzaldehyde and *p*-nitrobenzaldehyde to react, in the presence of acetic anhydride and acetamide, with the compounds possessing active methylene groups. The experiments showed that the products obtained by condensing *p*-dimethylaminobenzaldehyde with ethyl cyanoacetate and diethyl malonate, were identical to those from the reaction between *p*-dimethylaminobenzylidene-*N*,*N*-bisacetamide and the same esters, namely α-cyano-β-*p*-(dimethylaminophenyl) acrylic acid ethyl esters (I*c*) and *p*-dimethylaminobenzylidenemalonic acid diethyl esters (I*d*). The compounds I*c* and I*d* can be obtained in better yields using piperidine in the reaction instead of acetamide and acetic anhydride.

From the reaction between *p*-dimethylaminobenzylidene-*N*,*N*-bisacetamide and ethyl nitroacetate no definite product could be isolated under the experimental conditions employed, whereas the condensation of *p*-dimethylaminobenzaldehyde in the presence of acetamide and acetic anhydride provided the derivative of substituted phenylacrylic acid namely α-nitro-β-(*p*-dimethylaminophenyl) acrylic acid ethyl ester. In the majority of reactions this compound is obtained in the form of orange crystalline needles, except in rare cases where a very unstable isomer in tablet crystals of a dark blue colour is formed.

Our attempts to condense *p*-dimethylaminobenzaldehyde with ethyl acetoacetate in the presence of acetamide and acetic anhydride were unsuccessful. It should be noted, however, that the attempts to obtain the condensation product of the corresponding bisamide and this ester were likewise unsuccessful (3).

Digitized by Google

In the presence of piperidine, *p*-dimethylaminobenzaldehyde and ethyl acetoacetate afford α, α'-diacetyl-β-(*p*-dimethylaminophenyl) glutaric acid diethyl ester (IV).

When the reaction between *p*-nitrobenzaldehyde and ethyl nitroacetate, ethyl acetoacetate and diethyl malonate was carried out in the presence of acetic anhydride and acetamide, the desided condensation product was not identified. Only *p*-nitrobenzylidene-*N*,*N*-bisamide and the compound between *p*-nitrobenzaldehyde and this bisamide are formed in good yields; besides, in the case of ethyl nitroacetate we obtained small quantities of *p* nitrobenzaldehydediacetate. We could assume that the easy formation of *p*-nitrobenzylidene-*N*,*N* bisacetamide and its great stability are likely to be responsible for such a course of this reaction, as well as its sparing solubility in acetic anhydride Only in the instance of ethyl cyanoacetate the expected condensation took place and the corresponding α-cyano-β-(*p*-nitrophenyl) acrylic acid ethyl ester (*1e*) was obtained. The fact is probably due to the great polarization of the hydrogen atoms in the methylene group in ethyl cyanoacetate. *p*-Nitrobenzylidene-*N*,*N* bisacetamide does not condense with the above mentioned esters except with diethyl malonate (3). But, by condensing this aldehyde with ethyl acetoacetate and diethyl malonate in the presence of piperidine, α-acetyl-β-(*p*-nitrophenyl) acrylic acid ethyl ester (*1g*) namely *p*-nitrobenzaldehydemalonic acid diethylesters is produced.

Chemical Institute
Beograd
Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd
Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Beograd

Received August 30, 1955

Литература

1) *Stefanović Gj., Bojanović J.*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952)
2) *Бојановић Ј.*, дисертација у штампи у Српској академији наука (in press)
3) *Стефановић Б., Бојановић Ј., Ванђел В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd), **20**, 545 (1955)
4) *Dilthey W., Nagel W.*, J. prakt. Chem., **130**, 147 (1930)
5) *Ruppe H., Collin A., Sigg, W.*, Hel. Chim. Acta, **14**, 1355 (1931)
6) *Merckx R.*, Bull. soc. chim. Belges, **58**, 460 (1949); Chem. Abstracts, **45**, 579 (1951)
7) *Wayne E. J., Cohen J. B.*, J. Chem. Soc., **1925**, 450
8) *Fiquet, M.*, Ann. chim. et phys., (6), **29**, 433 (1893)
9) *Knoevenagel E.*, Ber., **31**, 2593 (1899)
10) *Heller G., Lauth H., Buchwaldt, A.*, Ber., **55**, 483 (1922)

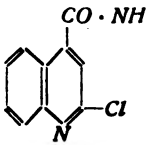
Digitized by Google

Прилог синтези β-диетиламиноетиламида 2-хлорцинхонинске киселине*)

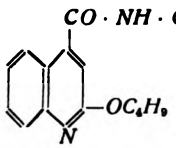
од

Ериха Адлера

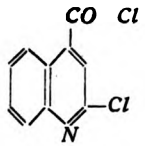
β-Диетиламиноетиламид 2-хлорцинхонинске килелине (I) је интермедијарни продукат синтезе монохидрохлорида β диетиламиноетиламида 2-бутоксицинхонинске киселине (II), који се, под разним именима (Percain, Dibucaine hydrochloride, Nupercaine hydrochloride) већ дуже времена употребљава у терапији.



(I)



(II)



(III)

Синтеза β-диетиламиноетиламида 2-хлорцинхонинске киселине (I) је само оскудно описана у литератури (1) и то са приносом од 74 %. Иначе, о синтези сродних амида постоји више података (2, 3, 4).

Покушали смо да нађемо методу, која би дала добре приносе и била погодна за индустријску производњу овог једињења. Поступком, који је описан у експерименталном делу, постигнут је принос од 93,5—96 %.

Полазни материјал за синтезу је хлорид 2-хлорцинхонинске киселине (III). Припремљен је по поступку *Magidsson*-а и сар. (2). Последњи матични раствор овог једињења, од прекристализације из толуола, садржи још знатне количине

*) *M. Katada* је публиковао синтезу овог једињења у јапанском часопису „J. Pharm. Soc. Japan" 68-123 (1948). Његов рад је нама тек био приступачан у изводу „Chem. Abstr.", 47, 8073 h (1953). Синтеза овог једињења, према нашем поступку, је остварена 1950 године.

Digitized by Google

6) *Диетил-естар p-нитробензилиден-малонске киселине* (1*f*)

У раствор *p*-нитробензалдехида (6,04 *g*, 0,04 мола) у етанолу (20 *ml*) дода се диетил-естар малонске киселине (6,04 *g*, 0,04 мола) и на хладноћи (0°) за време од пола часа додаје се три пута по две капи пиперидина, а затим се загрева за два до три часа на воденом купатилу. После хлађења смеса кристаласто очврсне. Добивено је 8,90 *g* (75, 9%) сирове супстанце, т. т. 92°. После три кристализације из етанола жути призматични кристали се топе на 94°, што одговара тачки топљења датој у литератури (9).

7) *Етил-естар α-ацетил-β-(p-нитро-фенил)-акрилне киселине* (1*g*)

p-Нитробензалдехид (6,04 *g*, 0,04 мола) раствори се у етанолу (20 *ml*), раствору дода етил-естар ацетсирћетне киселине (5,6 *g*, 0,04 мола) и на 0° за време од пола часа додаје се три пута по две капи пиперидина. Смеса се затим загрева за два до три часа на воденом купатилу. Цеђењем добивено 4,81 *g* (45,7%) сирове супстанце која се топи на 158°. После три кристализације из етанола бели кристали се топе на 164°, што одговара наводу у литератури (10).

Извод

1) Кондензацијом *p*-диметиламинобензалдехида и *p*-нитробензалдехида с етил-естром цијансирћетне киселине, нитросирћетне киселине, ацетсирћетне киселине и диетил естром малонске киселине у присуству: *a*) анхидрида сирћетне киселине и ацетамида, добивени су деривати супституисаних фенил-акрилних киселина, који су идентични са оним добивеним из одговарајућих бисамида и ових естара; *b*) у присуству пиперидина и етанола, добивени су исти производи изузев у случају кондензације *p*-диметиламинобензалдехида и етил-естра ацетсирћетне киселине где је добивен диетил-естар α, α'-диацетил-β-диметиламино-фенил-глутарне киселине.

2) Приноси естара *para* супституисаних фенил-акрилних киселина добивених у овој реакцији у присуству ацетамида и анхидрида сирћетне киселине мањи су од приноса добивениху присуству пиперидина.

Хемиски институт
Београд
Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд
Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 30 августа 1955

Digitized by Google

водени кисели слој, у који је прешла супстанца у облику хидрохлорида, и даље се одржава на 5°. Екстракција бензолског слоја се понавља још два пута, на описани начин, сваки пут са десетим делом наведене количине хлороводоничне киселине. Бензол, после ових екстракција, садржи само обојене нечистоће.

β-Диетиламиноетиламид 2-хлорцинхонинске киселине исталожи се из сједињених екстраката докапавањем раствора 5,0 *g* (0,126 мола) натријумхидроксида у 100 *ml* дестиловане воде и леда, уз механичко мешање и одржавање температуре испод 5°. Кад је *pH* прешло 7 и више не настаје талог, прекида се докапавање. Да би талог био кристалан, докапавање треба вршити лагано. Супстанца се одмах оцеди и испере дестилованом водом, до неутралне реакције. Из матичног раствора кристалише обично преко ноћи још мало супстанце.

Супстанца се суши у вакуму на 60°. Принос износи 28,6–29,4 *g* а то је 93,5—96 %, рачунато на употребљени β-диетиламиноетиламин. Т. т. 73—73,5°.

Алкални водени слој, који је преостао после одвајања од бензолског слоја, обрађује се тако, што се, опрезним додавањем разблажене хлороводоничне киселине до *pH* 1—2, таложи 2-хлорцинхонинска киселина. Талог се оцеди, испере са слабо закисељеном водом, осуши на 105° и претвори у хлорид 2-хлорцинхонинске киселине кувањем са тионилхлоридом и бензолом, као што је раније описано.

Извод

Дат је побољшан поступак за синтезу β-диетиламиноетиламида 2-хлорцинхонинске киселине (I) из хлорида 2-хлорцинхонинске киселине и β-диетиламиноетиламина. Постигнути приноси износе 93,5—96 %, рачунато на употребљени амин.

Поступак *Magidsson*-а и сар. (2) за добивање хлорида 2-хлорцинхонинске киселине (III) поправљен је искоришћавањем матичног раствора, тако да је укупан принос повећан на 93–94 %, док, према *Magidsson*-у, принос износи 80 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Beitrag zur Synthese des 2-Chlorcinchoninsäure-β-diaethylaminoaethylamids

von

Erich Adler

Es wird eine verbesserte Synthese des 2-Chlorcinchoninsäure-β-diaethylaminoaethylamids (I), aus 2-Chlocinchoninsäurechlorid und β-Diaethylaminoaethylamin, beschrieben, wobei Ausbeuten von 93,5—96 %, mit Bezug auf das verwendete Amin, erzielt wurden.

Die Methode von Magidsson und Mitarbeitern (2) zur Herstellung des 2-Chlorcinchoninsäurechlorids wurde ergänzt durch eine Vorschrift zur Ausnützung der Mutterlauge, wodurch die Gesamtausbeute von 80 % (nach Magidsson und Mitarbeitern) auf 93—94 % erhöht werden konnte.

Digitized by Google

Литература

1) *Katada, M.*, Chem. Abstr., **47**, 8078h (1953)
2) *Magidsson, O. Ju., Федотова, M. B., Сверов, B. B.*, Журнал общей Химий (J. Chim. gen.), **9**, 2096 (1936); C. 1940-I-3922
3) *Smith, M. E., Pollard, C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 131 (1937)
4) *Clinton, R. O., Salvador, U. J., Leskowski, S. C., Suter, S. M.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 950 (1948)

Digitized by Google

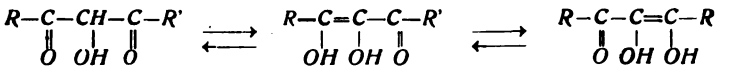
Прилог познавању деградационих производа насталих дејством калцијумхидроксида на водени раствор L-аскорбинске киселине

(Редуктони, гликолна и глиоксилна киселина)

од

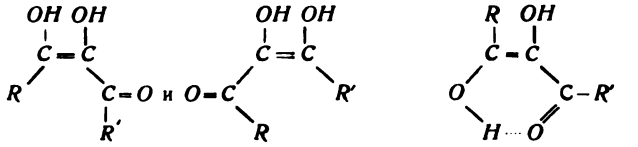
Александра Ф. Дамањског и Милана О. Мирића

Посматрајући структурне формуле *L*-аскорбинске киселине може се доћи до констатације да се њеном оксидационом деградацијом а затим *Cannizzaro*-вом реакцијом могу извести неке органске киселине које се срећу у биљном свету као: јабучна, винска, лимунска, гликолна, глиоксилна, оксална и т. д. Аскорбинска киселина спада у групу 3-карбонил-1,2-ендиолних једињења (a и b) која могу да реагују и као енолни облик 2-окси-1,3-дикарбонилних једињења:



2-окси-1,3-дикарбонилни облик — a — 3-карбонил-1,2-ендиолни облик — b

Сем тога мора се водити рачуна и о стереизомерним односима ових једињења, односно појединих редуктона.



Цис-ендиол облици (транс-ендиол облици 2-окси-1,3-дикарбонилног једињења)

Транс-ендиол облик (Цис-Енол-Шелат једног 2-окси-1,3-дикарбонилног једињења)

Познато је да се изоловање неких органских киселина из биљних сокова врши често у облику калцијумових соли (1). Полазећи од тога сматрали смо да је од интереса упознати дејство калцијумхидроксида на аскорбинску киселину in vitro у вези наших проучавања улоге *L*-аскорбинске киселине у биљном свету (2).

Digitized by Google

Експериментални део

Огледи су вршени са *L*-аскорбинском киселином т. т. 192—193°

1) 100 *mg* *L*-аскорбинске киселине растворено је у 25 *ml* воде. У овај раствор на обичној температури додат је раствор калцијумхидроксида који је одговарао 0,5, 1, 1,5, 2 и 3 еквивалента рачунато на аскорбинску киселину као једнобазну киселину. Сваки од ових раствора спремљен је посебно и допуњен до 100 *ml*.

Таблица 1 Tableau

На обичној температури

Еквивал. $Ca(OH)_2$	Аскорб. кис. mg %	Дехидроаскорб. кис. mg %	Оксална кис. рачунато на аскорб. кис.	Гликолна кис.	Глиоксилна киселина
0	100	0	нема	нег.	нег.
1/2	90	1	„	нег.	нег.
1	86,5	11	„	поз.	поз.
1,5	82,6	6	8,4	поз.	поз.
2	74,4	4,6	10,8	поз.	поз.
3	57,6	0	18,4	поз.	поз.

Садржај аскорбинске киселине одређен је директном титрацијом *Tillmans*-овом методом (T. R.) (8), дехидроаскорбинска методом *Emmerie*-а и *Eekelen*-а (4) и оксална киселина манганометриском методом. Гликолна киселина је квалитативно доказана методом *E. Eegriwe*-а (5) а глиоксилна киселина методом *M. Paget*-а и *R. Berger*-а (6).

Резултати ових испитивања дати су у таблицама 1, 2 и 3.

Таблица 2 Tableau

На температури кључања воденог купатила

Еквивал. $Ca(OH)_2$	Аскорб кис. mg %	Дехидроаскорб. кис. mg %	Оксална кис. рачунато на аскорб. кис.	Гликолна кис.	Глиоксилна киселина
0	86,9	0	нема	нег.	нег.
1/2	52,8	8,2	„	поз.	поз.
1	42	18	22	поз.	поз.
1,5	37	11	23,5	поз.	поз.
2	35,2	4.8	25,6	поз.	поз.
3	27	2	29,4	поз.	поз.

2) Поред поменутих одређивања извршена су и следећа испитивања. Из раствора аскорбинске киселине коме је додато три еквивалента калцијумхидроксида, после грејања у току једног часа елиминисани су калцијум и оксална киселина. Раствор је упарен у вакуму (12 *mm Hg*) у атмосфери азота до масе сирупасте конзистенције, која је интезивно жуто обојена. Додат је ацетон при чему се врши таложење. Талог је више пута опран ацетоном а затим растворен у мало воде. После тога поново је вршено таложење ацетоном. Талог опран ацетоном показује следеће особине: кристална маса жућкасте боје, врло хигроскопна

Digitized by Google

даје киселу реакцију; при загревању се угљенише и даје мирис на карамел. Њен водени раствор реагује са раствором $KMnO_4$ на 0°, као и са *T. R.* и то знатно више у алкалној него у киселој средини. Овај талог даје изразиту реакцију на гликолну киселину а после оксидације раствором $KMnO_4$ на 0° даје реакцију и на глиоксилну киселину. Међутим, водени раствор аскорбинске киселине оксидисан на сличан начин

Таблица 3 Tableau

Еквивал. Ca $(OH)_2$	*pH*	Аскорбинска кис. mg%	*pH* после титрације	Аскорбинска кисел. mg% при *pH* 3,5
0	4,6	81	6,7	100
1/2	5,8	58,6	7	90
1	6,7	44.4	7,3	86,5
1,5	8,3	37,7	—	82,6
2	9	23,7	—	74,4

не даје реакцију на глиоксилну киселину, док водени раствор диоксималеинске киселине после оксидације, даје реакцију на глиоксилну киселину.

Ови резултати указују да је у питању неко једињење типа редуктона још неодређене структуре и конфигурације (7).

Дискусија резултата

1) *Титрација и киселој средини при pH 3,5 (табл. 1).* Из нађених резултата произлази да раствор калцијумхидроксида у количинама до једног еквивалента проузрокује не само неутрализацију већ и делимичну оксидацију аскорбинске киселине. При додавању раствора калцијумхидроксида већим од једног еквивалента оксидација аскорбинске киселине се убрзава при чему се јављају следећи деградациони производи: редуктони и оксална киселина. Уколико је додато више еквивалената раствора калцијумхидроксида, утолико је нађено више оксалне киселине, као и редуктона, који су описани у експерименталном делу под 2.

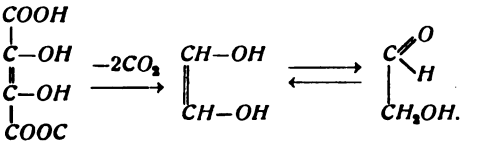
Проучавана је и реакција између раствора калцијумхидроксида и аскорбинске киселине на температури кључања воденог купатила (табл. 2), и из нађених резултата се види да је механизам реакције сличан механизму реакције на обичној температури, али се деградација аскорбинске киселине врши знатно брже, што се огледа у повећању јако редуктивних материја и оксалне киселине.

2) *Титрација у неутралној односно алкалној средини (табл. 3).* Раствору аскорбинске киселине додат је један еквиваленат раствора калцијумхидроксида при чему је постигнута неутрализација, пошто је *pH* тога раствора око 6,8. Међутим титрацијом овог раствора, нађено је још увек око 50% редуктона рачунато на аскорбинску киселину. При додавању

Digitized by Google

раствора калцијумхидроксида раствору аскорбинске киселине у количини од два еквивалента налази се још увек око 30% редуктона који реагују са *T. R.* при *pH* око 9. Из нађених резултата може се претпоставити да је у молекулу аскорбинске киселине награђена (бар делимично) нова ендиолна група, или једињење типа редуктона.

3) *Редуктони.* Познато је да диоксималеинска киселина реагује са *T. R.* и да лако даје гликолалдехид по следећој схеми:



Из нађених резултата може се закључити да деградација *L* аскорбинске киселине може да иде и по другој схеми, а не по досада познатој (8) т. ј. по схеми: дехидроаскорбинска киселина, 2,3-дикето-*L*-гулонска киселина и на крају оксална и *L*-треонска киселина.

Закључак

Испитивано је дејство водених раствора калцијумхидроксида различитих концентрација на водени раствор *L*-аскорбинске киселине и нађено је:

1) Да водени раствори калцијумхидроксида до једног еквивалента проузрокују само делимичну оксидацију *L*-аскорбинске киселине до дехидроаскорбинске киселине, да раствори калцијумхидроксида у количинама од једног до три еквивалента проузрокују и разарање аскорбинске киселине, при чему долази до постајања једињења типа редуктона и оксалне киселине. Њихов садржај је утолико већи уколико је реакција вршена на вишој температури и уколико је додато више еквивалента калцијумхидроксида.

2) Изолована је жута кристална маса типа редуктона која реагује са *T. R.* више у алкалној него у киселој средини. Даје реакцију на гликолну киселину а после оксидације раствором $KMnO_4$ на 0° и на гликолну киселину.

Пошто је доказано присуство гликолне и глиоксилне киселине које су настале деградацијом *L*-аскорбинске киселине in vitro, то се не искључује могућност везе тих киселина и *L*-аскорбинске киселине in vivo.

Фармацеутски факултет
Институт за бромотологију
Београд

Примљено 18 јула 1955

Digitized by Google

RESUMÉ

Contribution à la connaissance des produits de dégradation, formés par l'action d'hydroxyde de calcium sur la solution aqueuse de l'acide L-ascorbique (réductones, l'acide glycolique et l'acide glyoxylique)

par

Aleksandar F. Damanski et Milan O. Mirić

On a examiné l'action des solutions aqueuses de $Ca(OH)_2$ de différentes concentrations sur la solution aqueuse de l'acide L-ascorbique et on a trouvé:

1) Que les solutions aqueuses atteignant jusqu'à un équivalent de $Ca(OH)_2$ ne produisent qu'une oxydation partielle de l'acide L-ascorbique en acide dehydroascorbique.

Que les solutions de $Ca(OH)_2$ d'un à trois équivalents causent une destruction de l'acide ascorbique avec la formation de l'acide oxalique ainsi que des composés du type reductonique. Plus haute est la température et plus grande la quantité de $Ca(OH)_2$ ajoutée d'autant plus élevé est leur taux.

2) On a isolé une masse jaune cristalline du type de réductones, qui réagit avec le réactif de Tillmans plus dans le milieu alcalin que dans le milieu acide. Elle réagit sur l'acide glycolique et après l'oxydation par la solution de $KMnO_4$ à 0° aussi sur l'acide glyoxylique.

Etant prouvée la présence in vitro de l'acide glycolique et de l'acide glyoxylique formés par la dégradation de l'acide L-ascorbique, on ne pourrait pas exclure le rapport entre ces acides et l'acide L-ascorbique aussi in vivo.

Faculté de Pharmacie
Institut de Bromatologie
Beograd

Reçu le 18 Juillet 1955

Литература

1) *Ullman F.*, „Enzyklopädie der technischen Chemie" (1929) Citronensäure
2) *Damanski, A. F., Stanimirović, S. G.*, C. R. de l'Acad. Sc., **234**, 1907 (1952)
3) *Tillmans, J.*, Biochem. J., **22**, 779 (1928)
4) *Emmerie, A., van Eekelen*, Bioch. Zeitschr., **80**, 25 (1986)
5) *Eegriwe, E.*, Z. anal. Chem., **89**, 121 (1932)
6) *Paget, M., Berger, R.*, J. Pharm. Chem., **27**, 577 (1938)
7) *Дамански, А. Ф., Станимировић, С. Г.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. Soc. chim. Beograd) **20**, 133 (1955)
8) *Hirst, R. W., Hervert, R. W.*, J. Chem. Soc., 1938, 1270

Digitized by Google

Digitized by Google

Прилог питању нормалног садржаја олова у људској крви*)

од

Момчила Ст. Мокрањца и Саве Радмића

У оквиру студије комплексног питања нормалног олова у живим бићима, проблема којим се дуже бавимо, износимо нека наша испитивања која се односе на питање нормалног садржаја олова у људској крви. Познавање тзв. нормалног садржаја олова у људској крви важно је и са гледишта биолошког и са гледишта медицинског, а посебно у вези са проблемом сатурнизма.

У извесним великим индустриским земљама вршена су испитивања ради утврђивања садржаја олова у крви грађана тих земаља (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Грађани варошани, а добрим делом и уопште становници индустриски јако развијених земаља, употребљавају у већој или мањој мери „индустријализоване" намирнице, разноврсне конзерве, водоводску воду, метално посуђе, затим разне козметичке препарате, а нарочито се деца играју разним играчкама од олова, гуме итд. Све су то чињенице које ће утицати на лагано али стално уношење минималних количина олова у организам. А то се олово локализује и у крви, где концентрација олова достигне једну релативно константну вредност. Према постојећим подацима из литературе (1, 2, 3, 4, 5, 6) нормално олово би се кретало од 10 γ до 130 γ на 100 *ml* крви. Ми мислимо да су већ цифре од близу 100 γ, а поготову оне преко 100 γ и сувише високе за нормалан садржај олова у крви. Оне би требало већ да буду индикација за знатну импрегнацију организма оловом. Уосталом баш и неки амерички аутори (7) сматрају да већ цифре од преко 80 γ на 100 *ml* крви не би могле да се сматрају нормалним. Ми мислимо да су аутори који су као нормални садржај олова у крви налазили око 100 γ и преко 100 γ (2, 5) свакако имали посла са пробама крви особа које су из будикојих разлога биле изложене сталном или бар дужем дејству осетних количина олова, или су можда у питању и разлози аналитичке природе.

Колико у великим варошима нарочито радници долазе у додир са оловом у разним облицима нека послужи аме-

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1955

Digitized by Google

ричка статистика базирана на једном прегледу од близу 17.000 индустриских предузећа са приближно 1,500.000 радника, где је нађено да око 54% тих радника манипулише са оловом у овом или оном облику. А ако се такав рад још врши и под недовољно хигијенским условима, и то како условима самог рада тако и условима личне хигијене, онда је разумљиво да се олово стално уноси у организам, често у знатнијим количинама. Но овде се ради већ о професионалним тровањима, дакле о сатурнизму.

С друге стране познато је да новија испитивања основног састава живих организама све више почињу да воде рачуна о минималним количинама елемената који се нормално налазе у живим бићима, и од којих неки могу да играју веома важну улогу за нормално функционисање организма: то су такозвани олигоелементи. За сада је само за мањи број тих елемената, који се налазе у живим бићима у минималним количинама, због чега се ти елементи називају још и микроелементи, утврђено да играју и веома важне физиолошке улоге код живих бића, нарочито у ферментним системима. Олово је један од оних елемената за које се сада сматра да, уколико га има у живим бићима, ту долази само као случајан састојак, унет у организам путем хране или на други начин. Зато о олову као микроелементу има мало података. Али његово присуство у људској крви је било и стално је све више предмет испитивања, а у вези са проблемом сатурнизма, тј. хроничног тровања оловом, тровања које не мора бити само индустриског карактера, већ и случајног, услед уношења олова преко намирница, па чак и преко пијаће воде.

Нормалан садржај у крви очигледно је условљен првенствено исхраном, односно нормалним садржајем олова у свим материјама које служе као сировине за припрему хране као и од материјала у које се припрема и чува храна. Али нормалан садржај олова је сем тога условљен још и неким другим чиниоцима који наравно долазе као последица цивилизованог живота. Да поменемо само уношење олова преко водоводне воде, конзервисане хране, козметичких препарата итд. Зато смо ми при нашим испитивањима покушали да направимо поделу између нормалног олова у крви варошана и крви сељака, и то по могућству сељака из удаљених села који што мање долазе у додир са великим градовима и великоварошким животом, и најзад да поредимо те налазе са испитивањима која смо вршили на радницима, који у вези са својом професијом долазе у више мање сталан контакт са оловом у разним облицима.

Експериментални део

За ову врсту рада од битне је важности примењена методика рада. Ми смо сва наша испитивања вршили методом који смо ми разрадили (8). Укратко она се састоји у следећем: 10 *ml* крви минерализује се са

10 *ml* азотне киселине, уз додатак 0,25 *ml* сумпорне киселине. После испаравања разарање се врши даље поновним додавањем малих количина азотне киселине, која се најзад потпуно истисне загревањем до појаве белих димова сумпортриоксида. Најзад се разарање довршн загревањем са малим количинама водоникпероксида. Пошто се остатак расхлади, раствори се у малој количини смеше азотне и хлороводоничне киселине, испари и раствори у 5 *ml* хлороводоничне киселине (1:1). Из тог раствора се етилетром екстрахује гвожђе. Водена кисео раствор се испари до сува и остатак раствори у 20% раствору лимунске киселине, дода капдве тимолплавог и амонијаком заалкалише до *pH* 9; затим се дода 3 *ml* 10% раствора калијумцијанида и 10 *ml* пуферног раствора (*pH* 9) и екстрахује олово раствором дитизона у угљентетрахлориду Вишак дитизона се уклања испирањем амонијаком (1:300) и обојени угљентетрахлорид, који садржи оловодитизонат, колориметрира.

Овом методом извршили смо испитивања преко 2000 проба људске крви. У следећим таблицама изнети су само неки резултати тих испитивања.

Таблица 1 Tableau

Ниже наведени бројеви показују број гама олова на 100 *ml* крви. Подаци се односе на београђане разних занимања (чиновници, домаћице, студенти) и доба старости. Пробе крви за ове анализе су узимане претежно из Завода за трансфузију крви.

42, 48, 50, 31, 29, 27, 32, 42, 38, 41, 29, 41, 36, 30, 37, 39,
32, 36, 38, 46, 41, 45, 42, 45, 43, 30, 39, 48, 37, 42, 43, 36,
32, 37, 47, 37, 28, 42, 36, 30, 28, 34, 46, 25, 37, 40, 35, 28,
46, 37, 36, 29, 40, 45, 53, 38, 36, 39, 50, 47, 36, 28, 40, 35,

Из резултата свих наших истраживања може се закључити да се код београђана олово у крви кретало од 22 γ на 100 *ml* крви (свега 1 случај) до 67 γ на 100 *ml* крви (опет свега 1 случај). Просечан садржај износио је 37,6 γ олова на 100 *ml* крви. (Ово се односи на све анализе, а не само

Таблица 2 Tableau

Ниже наведени бројеви показују број гама олова на 100 *ml* крви. Подаци се односе на становнике села из разних крајева Србије, Црне Горе, Македоније и Косм-та. Пробе крви узимане за ове анализе односе се на људе истог занимања (земљорадници) и истог доба старости (око 20 година).

30, 36, 27, 29, 28, 31, 32, 29, 30, 27, 35, 37, 32, 29, 27, 26,
25, 27, 21, 33, 29, 32, 34, 28, 27, 29, 28, 31, 34, 27, 30, 40,
27, 35, 36, 29, 33, 34, 32, 35, 28, 31, 30, 26, 28, 25, 27, 30,
36, 34, 30, 31, 36, 28, 29, 30, 31, 34, 31, 30, 28, 29, 36, 30,

на оне које су изнете у овим таблицама). Од испитаних крви у 36,9% случајева садржај олова у крви био је већи од 40 γ%, а са садржајем преко 50 γ% било је свега око 2% случајева. Између 30 γ% и 40 γ% било је 51% случајева, испод 30 γ% било је 12% случајева, а између 40 γ% и 50 γ% било је 34% проба испитаних крви. Значи у 85% анализираних проба садржај олова у крви београђана кретао се између 30 γ% и 50 γ%. Према томе могли бисмо рећи да се просечан садржај олова у крви београђана креће између

Digitized by Google

30 γ и 50 γ на 100 *ml* крви, а да средња вредност износи нешто испод 40 γ % (37,6).

Ако се упореде ове вредности са онима које смо добили испитивањем крви сељака из села удаљених од великих центара видеће се да у њиховој крви ни у једном случају садржај олова није прешао 40 γ %; у 24,5 % случајева садржај олова се кретао испод 30 γ %, а у 75,5 % случајева тај садржај је био између 30 γ % и 40 γ %. Просечан садржај олова у крви тих људи износи 31,5 γ на 100 *ml* крви.

Као што се из ових резултата види разлика средњих вредности нормалног садржаја олова у крви код београђана и сељака из удаљених села је упадљива. (31,5 γ и 37,6 γ). Нарочито је упадљива чињеница да у крви испитиваних сељака садржај олова није ни у једном случају прешао границу од 40 γ %, док је код београђана у 37 % испитаних случајева садржај олова био преко 40 γ %.

Уопште узевши садржај олова је код сељака много уједначенији, тј. индивидуалне разлике су много мање него код варошана.

Из ових резултата би могли закључити да се просечан садржај олова кад наших грађана и сељака знатно разликује. Ако би као базу за одређивање нормалног садржаја олова узели резултате нађене код становника Београда могли би рећи да се тај садржај креће између 30 γ % и 50 γ %, а само изузетно преко тога, и да средња вредност износи нешто испод 40 γ %. А ако би као базу за утврђивање нормалног садржаја олова узели само сељаке, могли би закључити да се олово креће у границама од 20 γ % до 40 γ % и да средња вредност износи око 30 γ %.

Да би ове цифре упоредили са садржајем олова у крви људи који, с обзиром на своју професију, долазе више или мање стално у додир са оловом у ма ком облику, ми смо испитали низ београдских радника, и нашли да се код тих људи садржај, олова кретао између 40 γ % и 190 γ %. Просечан садржај од 350 таквих радника износио је 98,6 γ %, дакле близу 100 γ олова на 100 *ml* крви. Тако су код тих људи, који по природи свог посла долазе стално у додир са оловом, најниже нађене вредности приближно оне које се код нормалних београђана приближавају максималним нађеним количинама.

У сваком случају мислимо да би се на основу досадашњих наших резултата могло рећи да се, према нашим приликама живота, узимајући у обзир и градове и села, количине олова од преко 50 γ на 100 *ml* крви могу већ сматрати као ненормалне, и да би у таквим случајевима требало да се тражи неки одређенији узрок толиког садржаја.

Фармацеутски факултет
Институт за токсикологију
Београд

Примљено 12 септембра 1955

Digitized by Google

RÉSUMÉ

Contribution à la question du plomb normal dans le sang humain

par

Momčilo St. Mokranjac et Sava Radmić

Les auteurs ont fait des recherches en vue de déterminer les quantités du plomb normal dans le sang des citadins de Beograd et des paysans de différentes regions de la Yougoslavie. Pour leurs recherches ils ont utilisé une méthode qu'ils ont déjà publié (8).

Des résultats de leurs recherches ils concluent que la teneur du plomb dans le sang des habitants de Beograd diffère sensiblement de celle des paysans qui habitent les régions éloignées des grandes villes. La teneur du plomb dans le sang des Beogradois a varié entre 22 γ et 67 γ de *Pb* dans 100 *ml* de sang (en moyen 37,6 γ dans 100 *ml* du sang). Dans 36,9% de cas le taux de plomb a été supérieur à 40 γ pour 100 *ml* de sang, mais il n'y avait que 2% de personnes examinées qui ont eu plus de 50 γ de *Pb* dans 100 *ml* du sang. Par contre on a trouvé que dans 12% de cas il y avait moins de 30 γ de *Pb* dans 100 *ml* de sang. Dans 51% des cas le taux du plomb s'est trouvé entre 30 γ et 40 γ, et dans 34% de sang examinés le taux a varié entre 40 γ et 50 γ pour 100 *ml* de sang. Donc on peut dire que dans 85% des cas examinés le sang des Beogradois contenait entre 30 γ et 50 γ pour 100 *ml* de sang.

En ce qui concerne les chiffres trouvés pour le sang des paysans le taux de plomb a varié entre 19 γ et 40 pour 100 *ml* de sang. Dans 24,5% de cas le taux de plomb a été au-dessous de 30 γ pour 100 *ml* de sang et dans 75,5% de cas le taux du plomb a varié entre 30 γ et 40 γ pour 100 *ml* de sang.

En moyenne le sang des paysans examinés contenait 31,5 γ pour 100 *ml* de sang, cependant que le sang des Beogradois en contenait 37,6. Donc il y a une différence nette entre le taux du plomb contenu dans le sang des Beogradois et des villageois. Ce qu'il faut surtout souligner s'est que le taux de plomb dans le sang des villageois n'a depassé dans aucun cas 40γ de *Pb* dans 100 *ml* de sang, tandis que le sang des Beogradois contenait plus de 40 γ pour 100 *ml* du sang dans 36,9% des cas examinés. Les variations de taux de plomb dans le sang des paysans sont beaucoup moins prononcées, autrement dit les différences individuelles sont beaucoup moindres.

Faculté de Pharmacie
Institut de Toxicologie
Beograd

Reçu le 12 Septembre 1955

Digitized by Google

Литература

1) *Bass, E.*, Deutch. med. Wochenschr., 59, 1665 (1933)
2) *Kehoe, R. A., Thamann, F., Cholak, J.*, 15, 257, 273, 801 (1933)
3) *Teissinger, J.*, Ztsch. f. d. ges. exper. Med, 98, 520 (1936)
4) *Smith, M., Rathmell, T. K., Marcil, G. E.*, Am. J. Clin. Path., 8, 471 (1938)
5) *Willonghly, C. E., Wilkins, F. S.*, J. Biol. Chem., 124, 639 (1938)
6) *Tompsett, S. L., Anderson, A. B.*, Lancet, 1, 559 (1939)
7) *Cantarow, A.*, ad *Trumper, M.*, Lead Poisoning, Baltimore, 1944
8) *Мокрањац, М. Сш., Радмић*, С., Acta Pharm. Jug., 3. (1953)

Digitized by Google

Нов начин за одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији. Део I

од

Ђорђа Стефановића и Томислава Јањића

До данас су описане само две методе за квалитативно одвајање и доказивање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији.

Pollard, McOmie и *Elbeich* (1) 1951 године одређивали су R_f - вредности великог броја катјона са разним растварачима и предлажу за одвајање земноалкалних метала колидин засићен са 0,4 *N* HNO_3. При томе се добивају ове R_f - вредности: *Mg* – 0,65; *Ca* - 0,52; *Sr* – 0,40 и *Ba* – 0,26.

Исте године *Erlenmeyer, Hahn* и *Sorkin* (2) одвајали су ацетате земноалкалних метала помоћу растварача који садржи 80 запр. % етилалкохола и 20 запр. % 2 *N* сирћетне киселине. Хроматографисање траје 24 часа, а растварач за то време прелази пут од 30 *cm*. Изазивање свих компонената је вршено помоћу виолурне киселине. Они налазе следеће R_f - вредности: *Mg* – 0,76; *Ca* – 0,68; *Sr* – 0,55 и *Ba* – 0,43.

Поред већ споменутих метода укратко ћемо поменути и оне радове у којима није описано одвајање магнезијума.

Arden, Burstall, Davies, Lewis и *Linstead* (3) још 1948 године узимају као растварач за одвајање калцијума, стронцијума и баријума пиридин који садржи 4 % калијумроданида.

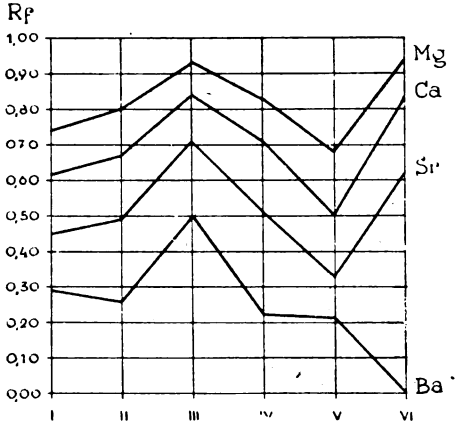
Две године доцније *Burstall, Davies, Linstead* и *Wells* (4) унеколико мењају првобитно описану методу и предлажу као растварач пиридин који садржи 10 - 20 % воде и 0,5 – 1,0 % калијумроданида. Изазивање калцијума се врши помоћу ализарина а стронцијума и баријума помоћу натријумродизоната.

Harasawa (5) је испитивао могућност за одвајање калцијума, стронцијума и баријума помоћу смеса 30%-ног воденог раствора амонијумроданида и неких алкохола.

И на крају *Surak, Leffler* и *Martinovich* (6) узимају као растварач смесу изо-пропилалкохола, воде и 6 *N* хлороводоничне киселине у односу 4:3:3.

Digitized by Google

Из изложенога се види, да се већина до данас објављених радова односи на одвајање калцијума, стронцијума и баријума, док су само у два рада (1, 2) дате и R_f — вредности за магнезијум. Карактеристично је за обе предложене методе да су разлике у R_f - вредностима између појединих компонената доста мале.



Слика 1 Figure

Растварач А. — Обична хартија (I); хартија импрегнирана са: *KCl* (II), *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) и $NaNO_3$ (VI).

Solvent A. — Untreated paper (I); paper impregnated with: *KCl* (II), *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) and $NaNO_3$ (VI).

Да би овај недостатак отклонили покушали смо да за одвајање хлорида магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума употребимо ова три растварача:

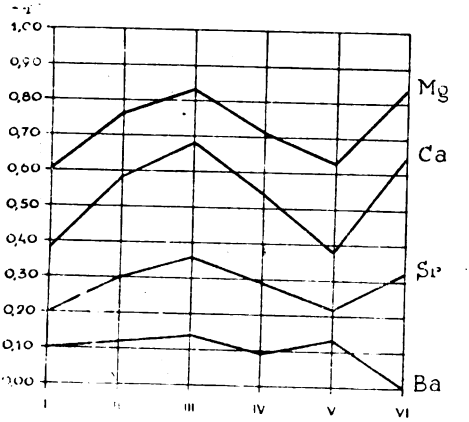
A. 85 cm^3 етилалкохола (апс.) + 15 cm^3 воде
B. 90 cm^3 етилалкохола (апс.) + 10 cm^3 воде
C. 95 cm^3 етилалкохола (апс.) + 5 cm^3 воде.

За хроматографисање је употребљена обична и импрегнирана хартија*. Импрегнирање је вршено калијумхлоридом, калијумбромидом, натријумхлоридом, амонацетатом и натријумнитратом. Испитивања су дала задовољавајуће резултате. Разлике у R_f - вредностима биле су у многим случајевима знатно веће него при раду по већ споменутим методама, исто тако је и време потребно за потпуно одвајање смањено на само 3 часа.

* О испитивањима која је вршио *M. Lederer* на хартији импрегнираној неким солима види Anal. Chim. Acta 7, 458 (1952).

Digitized by Google

У графикону назначене R_f вредности претстављају нађене средње вредности. Дијаграми (сл. 1, 2 и 3) омогућавају да се прате промене у R_f - вредностима сваке компоненте према концентрацији воде у растварачу и соли којом је импрегнирана хартија.



Слика 2 Figure

Растварач B. — Обична хартија (I); хартија импрегнирана са: *KCl* (II), *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) и $NaNO_3$ (VI).
Solvent B. — Untreated paper (I); paper impregnated with: *KCl* (II), *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) and $NaNO_3$ (VI).

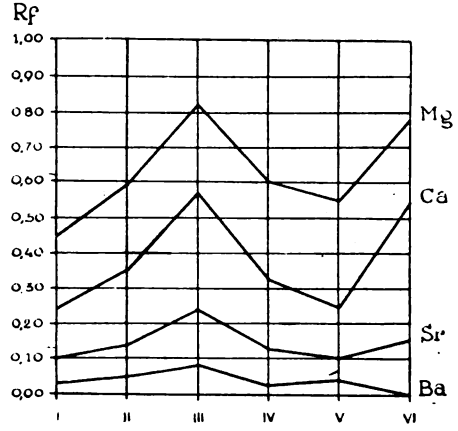
Уместо органских реагенаса који су се до данас употребљавали за изазивање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума (виолурна киселина, натријумродизонат и др.) ми смо са успехом применили пирогалол.

Таблица 1 Table
Растварач A Solvent

	R_f - вредности — R_f - values			
	Ba	*Sr*	*Ca*	*Mg*
Обична хартија Untreated paper	0 29	0,45	0,62	0,74
Хартија импрегнирана са: Paper impregnated with:				
KCl	0,26	0,49	0,67	0,80
KBr	0.50	0,71	0,84	0,93
NaCl	0,22	0,51	0,71	0,83
$NH_4OOC{\cdot}CH_3$	0,21	0,33	0,50	0,68
$NaNO_3$	0,00	0,62	0,83	0,94

Digitized by Google

Реакције пирогалола са калцијумом, стронцијумом и баријумом први је проучио још 1913 године *Schewket* (7). Међутим, ми смо овај реагенс, који због велике нестабил-



Слика 3 Figure

Растварач С. Обична хартија (I); харти а импрегнирана са: *KCl* (II) *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) i $NaNO_3$ (VI).

Solvent C. Untreated paper (I); paper impregnated with: *KCl* (II) *KBr* (III), *NaCl* (IV), $NH_4OOC{\cdot}CH_3$ (V) and $NaNO_3$ (VI).

ности у алкалној средини није до данас имао скоро никакав значај (8), под одређеним условима са успехом применили у хроматографији за изазивање земноалкалних метала.

Експериментални део

Одвајање је вршено по методи узлазне хроматографије у стакленом цилиндру који је засићен паром растварача, на обичној и импрегнираној хартији Whatman № 2.

Импрегнирање хартије. — Траке хартије се потопе у 2 *N* раствор калијумхлорида, калијумбромида, натријумхлорида, амонијумацетата или натријумнитрата и суше на ваздуху.

Испитана су ова три растварача:

A. 85 cm^3 етилалкохола (апс.) + 15 cm^3 воде
B. 90 cm^3 етилалкохола (апс.) + 10 cm^3 воде
C. 95 cm^3 етилалкохола (апс.) + 5 cm^3 воде.

Сваки катјон је хроматографисан засебно и у смеси. При томе нису примећена нека стална отступања у R_f - вредностима.

Елементи треба да се налазе, у облику хлорида, растворени у води (0,4 *M*).

Време хроматографисања износило је 3 часа, а температура 20—22°.

Изазивање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума вршено је помоћу пирогалола.

Digitized by Google

Справљање изазивача. — У 10 *ml* етилалкохола дода се 1–2 *ml* конц. амонијака, загреје до кључања и у раствор се дода 0,3 *g* пирогалола.

Таблица 2 Table
Растварач B Solvent

	R_f - вредности — R_f - values			
	Ba	*Sr*	*Ca*	*Mg*
Обична хартија Untreated paper	0,10	0,20	0,38	0,60
Хартија импрегнирана са: Paper impregnated with:				
KCl	0,12	0,30	0,58	0,76
KBr	0,14	0,36	0,68	0,83
NaCl	0,09	0,29	0,54	0,71
$NH_4OOC \cdot CH_3$	0,13	0,22	0,38	0,63
$NaNO_3$	0,00	0,32	0,65	0,84

Осушене траке се потопе у свеже справљен раствор реагенса и одмах суше. Калцијум, стронциум и баријум се појављују одмах у облику плаво обојених зона које брзо постају мрке, док се магнезијум јавља нешто касније у облику мрке зоне.

При изазивању хроматограма добивених на хартији која је импрегнисана са амонијумацетатом, зона калцијума а нарочито магнезијума појављује се тек после неколико часова.

Таблица 3 Table
Растварач C Solvent

	R_f - вредности — R_f - values			
	Ba	*Sr*	*Ca*	*Mg*
Обична хартија Untreated paper	0,03	0,10	0,24	0,45
Хартија импрегнирана са: Paper impregnated with:				
KCl	0,05	0,14	0,35	0,59
KBr	0,08	0,24	0,57	0,82
NaCl	0,02	0,13	0,33	0,60
$NH_4OOC \cdot CH_3$	0,04	0,10	0,25	0,55
$NaNO_3$	0,00	0,16	0,54	0,78

Добивене R_f - вредности* дате су у таблицама 1, 2 и 3. Потпуно одвајање може се постићи у свим случајевима где су разлике у $R_{f\text{-}b}$ вредностима веће од 0,10 (*Ba-Sr*), односно 0,12 (*Ca-Mg*).

R_f - вредности зависе од концентрације воде у растварачу и соли којом је импрегнирана хартија (сл. 1, 2 и 3).

* Узете су средње вредности од најмање 5 мерења.

Digitized by Google

Ивод

На основу испитивања, која су вршена на обичној и импрегнираној хартији са неким растварачима одређени су услови при којима се може постићи боље одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума него по досада описаним методама (1, 2).

Приказани дијаграми омогућавају да се прате промене у R_f - вредностима сваке компоненте према концентрацији воде у растварачу и соли којом је импрегнирана хартија.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 8 септембра 1955

SUMMARY

A New Method for the Separation of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium by Paper Chromatography. Part I

by

Gjorgje Stefanović and Tomislav Janjić

The separation was accomplished by the method of ascending chromatography, on untreated and impregnated paper Whatman № 2. R_f - values of *Mg*, *Ca*, *Sr* and *Ba* were determined with the following solvents:

A. 85 *ccm* of absolute ethanol + 15 *ccm* of water

B. 90 *ccm* of absolute ethanol + 10 *ccm* of water

C. 95 *ccm* of absolute ethanol + 5 *ccm* of water.

The elements should be present as chlorides, dissolved in water (0,4 *M*).

The impregnation of paper. — Strips of paper were immersed in a 2 *N* solution of potassium chloride, sodium chloride, potassium bromide, ammonium acetate or sodium nitrate and dried in the air.

The R_f - values are shown graphically on figures 1, 2 and 3. The total separation of the cations is accomplished in those cases when the differences between the R_f - values are bigger then 0,10 for *Ba-Sr* and 0,12 for *Ca-Mg*.

The development was carried out by immersing the dry strips in the solution of pyrogallol.

Preparation of the reagent for the detection. — Concentrated ammonia (1—2 *ccm*) is added to 10 *ccm* of ethanol and 0,3 *g* of pyrogallol is dissolved in the boiling solution.

Digitized by Google

The experiment can be performed in the course of only 3 hours. The differences in R_f - values obtained by this procedure are frequently bigger than those hitherto reported (1, 2).

The temperature during the separations was 20—22°C.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received September 8, 1955

Литература

1) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeich, I. I. M.*, J. Chem. Soc., **1151**, 466
2) *Erlenmeyer, H., Hahn H. von, Sorkin, E.*, Helv. Chim. Acta, **34**, 1419 (1951)
3) *Arden, T. V., Burstall, F. H, Davies, G. R., Lewis, I. A., Linstead, R. P.*, Nature, **162**, 691 (1948)
4) *Burstall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P., Wells, R. A.*, J. Chem. Soc., **1950**, 516
5) *Harasawa, S.*, J. Chem. Soc. Japan, **73**, 210 (1952); cit. no Chem. Abstr. **46**, 11012 (1952)
6) *Surak, I. G., Leffler, N., Martinovich, R.*, J. Chem. Education, **30**, 20 (1953); cit. no Chem. Abstr., **47**, 4781 (1953)
7) *Schewket, O.*, Biochem. Z., **54**, 235 (1933)
8) *Welcher, F. J.*, Organic Analytical Reagents, 1948, Vol. I, p. 168

Digitized by Google

Digitized by Google

Израда челика на бази ниобијума и тантала за гасне турбине млазних авиона

од

Бранка И. Божића

Конструктивни материјал млазних и ракетних мотора изврgнут је не само огромним напрезањима услед велике брзине обртања и наизменичног оптерећења, већ и високим температурама, до 1000°, због чега се од метала, који служи за израду таквих авионских делова, захтевају изузетне особине. Из тога разлога проучавају се особине метала и легура, не само као што је то уобичајено, на собној температури, већ и на повишеним температурама. При томе се нашло, да је за метале млазних и ракетних авиона, поред других особина, као напр. отпорности према корозији, једна од најважнијих особина тзв. временска чврстоћа. Пошто чврстоћа на затезање метала при високим температурама и његова граница попуштања (отпорност против трајног издужавања) у великој мери зависе од дужине времена оптерећења, то се нарочито тражила легура која има велику временску чврстоћу и велику отпорност против трајног издужавања (creeping).

Данас се такви метали претежно израђују било на основи челика, било на основи никла, било пак на основи кобалта. Већи део тих специјалних легура садрже ниобијум због његовог одличног утицаја на повећање временске чврстоће и границе попуштања било у ливеном, било у деформисаном стању, а сем тога се повећава и њихова отпорност према корозији.

О металургији ниобијума, иако он има изванредан значај као легирајући елеменат у металургији специјалних челика који се користе при високим температурама, врло је мало познато. Због чега је наш циљ био да испитамо могућност израде таквих челика. Како се тантал много лакше, тј. јевтиније добија из руда, то смо уједно испитивали и могућност рада са танталом. Због тога смо израдили низ легура на бази челика са разним садржајем ниобијума и тантала при чему је добијена јасна слика о:

1) начину израде таквих челика,
2) коришћењу легирајућих елемената,
3) њиховом утицају на механичке особине челика при повишеним температурама и
4) могућности замене ниобијума танталом.

Digitized by Google

За израду легура са ниобијумом користили смо ферониобијум са приближно 55% ниобијума уз мале количине тантала, а за израду челика са танталом употребили смо феротантал са приближно 47% тантала и са малим количинама ниобијума. Као основни метал користили смо познати нерђајући челик 18/8, који смо легирали у високофреквентној пећи са фероииобијумом и то једанпут у пећи са базном, а другипут са киселом облогом. Исто тако је рађено и са феротанталом, такође у високофреквентној пећи са киселом и базном облогом.

За свако испитивање направили смо по 9 шаржи од по 2 *kg* у лабораторискоj високофреквентној пећи са разним процентуалним саставом ниобијума, односно тантала. Начин рада и редослед додавања легирајућих елемената био је практично константан при свим шаржама, и дат је у таблици 1. Једино смо при легирању са танталом уместо фероииобијума додали феротантал у истој количини.

Таблица 1 Tabelle

Време у минутима	Д о д а т о	Количина у грамима
0	Мек челик (0,06% *C*)	1100
	Отпаци турпија (1,25% *C*)	96
10	Троска	
	Феросилицијум (97% *Si*)	2
	Метални манган (97% *Mn*)	2
	Чисти никал у облику коцкица (99,8% *Ni*)	160
15	Ферохром (68,8% *Cr*)	548
18	Феросилицијум (97% *Si*)	4
	Метални манган (97% *Mn*)	8
20	Фероииобијум (55% *Nb*)	80 максимално
	Свега	2000

Код низа шаржи израђених у базно обложеној пећи додали смо као троску око 280 *g* мешавине сувог креча и флуорита (85% *CaO* +15% флуорит), а код низа са киселом облогом 200 *g* уситњеног стакла. Крајња температура је увек била 1550°.

Низ експерименталних топљења и са ниобијумом и танталом водили смо увек тако, да је иза сваке две шарже, уз додатак легуре, израђена по једна без ње. Разлог је био тај што смо желели да нађемо колика количина тих метала реагује, односно дифундује у ватросталну облогу пећи, да би се видело колики је стварн њихов губитак при легирању и да би се реално могло одредити њихово искоришћење (слично нашим ранијим радовима са хромом (1, 2)).

Резултати топљења дати су у таблицама 2, 3, 4 и 5, из којих се може закључити следеће:

а) *При киселом начину рада уз додатак ниобијума* његово искоришћење износи око 60%, а у просеку за 10% мање, него при базном начину. Разлог за то је редукција силицијум-диоксида у извесној мери из облоге пећи на рачун ниобијума.

Занимљиво је да састав троске није у јасној зависности од количине додатог ниобијума, а разлог је тај што ниобијум у знатној мери реагује са облогом пећи и дифундује у њу. Доказ за то су биле шарже без додатка фероииобијума при којима се јављају веће количине ниобијума, особито у троски. Проценат ниобијума у троски јако колеба, али се углавном повећава уз већи додатак феро-легуре.

Digitized by Google

б) *При базном начину рада уз додатак ниобијума* искоришћење износи око 70 %; за 10 % више него код киселог начина рада. Састав троске не показује неку јасну зависност од додатог ниобијума, али се углавном повећава уз већи додатак легуре.

Таблица 2 Tabelle

Кисела облога пећи, додатак феро-ниобијума:

Састав метала у %								Састав троске у %				
C	*Si*	*Mn*	*Cr*	*Ni*	*Nb*	*Ta*	N_2	SiO_2	*FeO*	*MnO*	Cr_2O_3	*Nb*
0,10	0,72	0,88	17,3	7,9	1,24	0,05	0,028	58,2	6,6	2,7	6,9	8,2
0,11	0,91	0,32	17,8	8,1	0,91	0,05	0,022	65,3	6,3	2,8	7,1	2,9
0,11	0,63	0,43	17,7	8,0	0,05	<0,01	0,020	59,1	6,4	3,0	5,9	1,7
0,12	0 85	0,85	17,5	8,2	0,60	0,05	0.029	57,7	5,4	2,2	7,3	1,7
0,10	0,76	0,88	17,8	8,0	0,62	0,05	0,030	59,5	6,3	2,7	7,1	2,3
0,11	0,68	0,41	17,8	8,1	0,05	<0,01	0,020	60,6	6,3	2,8	5,2	1,4
0,12	0,85	0,83	17,5	7,9	0,55	0,05	0,029	57,8	6,1	2,4	6,4	1,8
0,12	0,64	0,82	17,5	8,2	0,38	0,05	0,028	58,3	6,3	2,7	5,1	1,4
0,12	0,58	0,48	18,0	8,2	0,05	<0,01	0,022	57,3	5,8	2,4	7,2	0,9

в) *При киселом начину рада уз додатак тантала* је такође искоришћење знатно мање него при базном. Оно варира од 25 до 45 %, или у просеку око 35 %. И овде се види, да је разлог за то реакција таитала са силицијумдиоксидом из облоге пећи, само у много већој мери него што је

Таблица 3 Tabelle

Базна облога пећи, додатак феро-ниобијума:

Састав метала у %								Састав троске у %				
C	*Si*	*Mn*	*Cr*	*Ni*	*Nb*	*Ta*	N_2	SiO_2	*FeO*	*MnO*	Cr_2O_3	*Nb*
0,07	0,22	0,51	18,3	8.3	1,30	0,06	0,026	6,3	5,4	0,74	1,7	2,2
0,07	0,20	0,58	18,2	8 3	1,08	0,06	0,027	6,5	5,1	0,72	1,8	2,3
0,06	0,19	0,48	18,6	8,4	0,07	<0,01	0,024	7,1	5,1	0,68	1,9	0,7
0,08	0,21	0,58	18.3	8,2	0,72	0,06	0,025	9,1	6,0	0,78	2,1	2,0
0,06	0,19	0,52	18,5	8,1	0,86	0,06	0.024	8,7	5,7	0,77	2,5	1,9
0,06	0,22	0,48	18,1	8,3	0,07	<0,01	0,022	8,0	5,5	0,69	2,0	0,7
0,07	0,19	0,49	18,3	8.3	0,66	0,06	0,024	7,3	4,8	0 71	2,0	1,2
0,06	0,17	0,50	18,4	8,2	0,48	0,06	0,026	7,3	5,3	0,73	1,9	1.2
0,07	0,20	0,50	18,1	8,1	0,05	<0,01	0,020	8,1	5,4	0,77	1,7	0,5

то случај код ниобијума, код којег је искоришћење за 25 % веће.

Карактеристично је повећање количине азота у металу, која директно зависи од процента тантала у њему, али ипак не у тој мери као код базног начина. На основи тога се закључује да тантал није само јако дезоксидационо средство, већ и да везује азот.

Састав троске није зависан од количине додатог тантала, али се количина тантала у троски углавном повећава уз већи

Digitized by Google

додатак феро-легуре. И овде се губитак тантала, тј. његов прелаз у троску не може тачно да одреди, пошто знатне количине дифундују у облогу пећи, одакле се доцније враћају у шаржу, али без јасне правилности.

Таблица 4 Tabelle

Кисела облога пећи, додатак феро-тантала:

Састав метала у %								Састав троске у %				
C	*Si*	*Mn*	*Cr*	*Ni*	*Nb*	*Ta*	N_2	SiO_2	*FeO*	*MnO*	Cr_2O_3	*Ta*
0,12	0,92	0,35	17,8	8 3	~0,01	0,44	0,030	57,0	5,4	2,7	6,4	2,9
0,12	0,87	0,40	17,8	8,2	0.01	0,52	0,026	59,5	5,8	2,5	6,6	2,8
0,11	0,82	0,33	17,1	8,4	0,01	0,02	0,022	58,3	5.2	2,2	7,1	1,8
0,11	0,78	0,35	18.0	8,1	0,01	0,33	0,026	57,7	6,1	2,3	7,0	2,5
0,10	0,92	0,38	17,5	8,3	0,01	0.45	0,028	60,0	6,3	2,8	5,2	1,4
0,12	0,77	0,35	17,3	8,2	0,01	0,02	0,018	57,7	5,8	2,3	6.3	1,2
0,12	0,83	0,39	17,5	8,4	0.01	0,28	0,022	58,1	5,7	2,4	6,2	1,4
0,10	0,88	0,36	17,6	8,3	0,01	0,23	0.026	57,2	5,4	2,5	5,8	1,0
0,11	0,90	0,37	17,8	8,1	0,01	0,02	0,020	60,2	5,5	2,8	7,1	1,0

г) *При базном начину рада уз додатак тантала* његово се искоришћење креће од 48% до 62%, у просеку 55%. Значи, за 20% више него код киселог начина рада, али још увек за 15% мање него код исте врсте рада са ниобијумом.

Карактеристично је изразито повећање количине азота у металу које директно зависи од количине тантала.

Састав троске не показује јасну зависност од додатог тантала. Његов проценат у троски, премда јако варира, показује да се повећава са већим додатком тантала. Међутим,

Таблица 5 Tabelle

Базна облога пећи, додатак феро-тантала:

Састав метала у %								Састав троске у %				
C	*Si*	*Mn*	*Cr*	*Ni*	*Nb*	*Ta*	N_2	SiO_2	*FeO*	*MnO*	Cr_2O_3	*Ta*
0,08	0,20	0,51	18,4	8.2	~0,02	1,0	0,043	7,3	5,5	0,79	1,8	2,6
0,06	0.25	0,50	18,2	8,2	0,02	0,70	0,040	6,9	5,3	0,67	2,1	2,8
0,06	0,20	0,54	18,6	8,4	0,02	0,04	0,033	9,1	5,4	0,77	2,7	0,9
0,07	0,22	0,56	18,3	8.2	0,02	0,58	0,029	9,9	5,7	0,83	2,8	2,0
0,07	0,23	0,58	18,4	8,3	0,02	0,64	0,033	9,4	5,3	0,81	2,7	2.4
0,06	0,18	0,58	18,1	8,4	0,02	0,04	0,032	8,3	6,0	0,73	1,7	0,8
0,08	0,16	0,57	18,4	8,2	0,02	0,42	0,029	8,1	5,7	0,7.	1,8	1,0
0,08	0,22	0,51	18,3	8,5	0,02	0,34	0,022	9,1	5,5	0,82	2,0	0,9
0,07	0,19	0,53	18,4	8,5	0,02	0,04	0,018	9,0	5,6	0,82	2,1	0,8

као и код ниобијума, и овде се губитак тантала тј. његов прелаз у троску не може тачно да одреди, пошто знатне количине дифундују у облогу пећи, одакле се доцније враћају при следећим празним шаржама, али без јасне правилности.

Добијене легиране челике подвргнули смо и механичким испитивањима. Она су вршена на стандардним округлим штаповима, који су због лакшег упоређења према иностраним

Digitized by Google

испитивањима били израђени према ASTM (American Society for Testing Materials), са пречником од $^1/_2$ inch-a $\pm$ 0,01 inch и отстојањем реперних тачака од 2 inch-a $\pm$ 0,005 inch-a. Штапове смо били израдили од искованих и у води закаљених проба (са 1230°). Таблица 6 приказује резултате тих испитивања, из којих се види да добијени челици имају одличне механичке особине и то подједнако они са ниобијумом

Таблица 6 Tabelle

Карактеристичан састав*) у %	Ниобијум			Тантал		
	1,8	0,66	0,48	1,0	0,64	0,42
При собној температури						
Чврстоћа на затезање у kg/mm^2	84,1	86,2	82,7	83,6	82,2	82,5
Граница великих издужења у kg/mm^2	89,1	41,8	38,2	40,2	36,56	37,6
Издужење на 2 inch-a у %	54	50	47	54	54	57
Сужавање у %	70	65	65	56	60	65
При 780°						
Временска чврстоћа у kg/mm^2						
на 100 часова	22,2	24,1	21,1	23,1	21,6	21,0
на 1000 „	15,5	16,8	16,2	14,2	18,8	12,2
При 820°						
Временска чврстоћа у kg/mm^2						
на 100 часова	13,8	13,8	11,8	14,5	10,5	10,3
на 1000 „	10,2	8,7	8,2	11,0	9,1	5,6
При 730°						
Брзина трајног издужења (creeping)						
0,1 % на 1000 часова	10,5			10,5		
0,01 % на 1000 часова	7,7			7,0		
При 820°						
Брзина трајног издужења (creeping)						
0,1 % на 1000 часова	6,2			6,5		
0,01 % на 1000 часова	8,8			4,2		

као и са танталом. Поред тога они имаіу одличну чврстоћу и дуктилност, тј. способност за деформације при собној температури. При повишеним температурама временска чврстоћа и једне и друге врсте челика је у границама које се траже за челике за роторе реактивних мотора.

Сумарно се може рећи да је рад при добијању легираних челика са ниобијумом и танталом врло једноставан. Он је могућ и у кисело и у базнообложеној пећи, али ова последња има предност. При томе је искоришћење ниобијума веће од искоришћења тантала и у базно и у кисело обложеној пећи, јер тантал јаче сагорева, што је уједно у сагласности са његовим афинитетом према кисеонику. Из истих

* Састав основног челика означен је у тексту

Digitized by Google

разлога у кисело обложеној пећи тантал јаче редукује силицијумдиоксид из облоге. Међутим, тачно искоришћење нисмо могли установити, јер се није могло одредити колико се ниобијума, односно тантала, који недостају у билансу, губи испаравањем, колико одлази у облогу и колико се од овог дела искористи у идућој шаржи.

Поред тога, изгледа, да тантал има и јачи афинитет према азоту, па би могао добро да послужи за уклањање азота из челика у облику нитрида. Између утицаја ниобијума и тантала на механичке особине челика нема веће разлике, па се они могу произвољно заменити. Занимљиво је, да нема јаче разлике у механичким особинама челика, било да он садржи 0,5, било 1% легирајућих елемената.

Како је ова врста нерђајућег челика легирана са ниобијумом или танталом уједно и врло отпорна према корозионом дејству азотне киселине, а једнако се добро и заварује, то се из овог челика, бесумње, могу да израђују делови млазних авиона у којима се као погонско средство користе алкохол и азотна киселина, или хидразин и водоникпероксид. Исто тако, због малог степена легирања уз одличне механичке особине и велике способности за деформације, одн. уобличавање при собној температури, могао би се такав челик узети у обзир и за другу примену.

Ивод

Испитани су услови за израду челика са ниобијумом и танталом. Огледи су вршени у базно и кисело обложеној високофреквентној пећи, а као основни метал је коришћен нерђајући челик 18/8. При киселом начину рада искоришћење ниобијума износи у просеку 60%, а тантала 35%, док при базном начину искоришћење ниобијума износи 70%, а тантала у просеку 55%. Утврђено је да ови метали при киселом начину рада редукују силицијумдиоксид из облоге пећи и то тантал много јаче од ниобијума. При оба начина рада запажена је знатна дифузија оба метала у облогу пећи. Поред тога је запажено да се проценат азота у челику повећава паралелно са процентом тантала.

Механичке особине добијених челика потпуно одговарају условима за челик из којих се израђују ротори реактивних мотора. Види се, да нема већих разлика између утицаја ниобијума и тантала, па се они могу произвољно заменити. Занимљиво је, да не постоје веће разлике у механичким особинама челика, било да они садрже 0,5% или 1% легирајућих елемената.

Технолошки факултет
Завод за металургију
Београд

Примљено 24 јануара 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Erzeugung von Stahl mit Niob- und Tantalzusatz für Flugzeuge mit Gasturbinenantrieb

von

Branko I. Božić

Es wurden die Arbeitseinflüsse zur Erzeugung von Niob- und Tantalstählen mit verschiedenem Niob- und Tantalzusatz untersucht. Die Versuche wurden in sauer- und basisch-zugestelltem Hochfrequenzofen ausgeführt. Als Grundmetall wurde der bekannte Rostfreistahl 18/8 verwendet. Bei saurem Verfahren ist im Durchschnitt die Ausnutzung des Niobs 60 % und des Tantals 35 %, dagegen bei basischem 70 % für Niob und 55 % für Tantal. Bei saurem Verfahren wurde eine Reduktion der Kieselsäure aus der Ofenzustellung festgestellt und zwar in höherem Masse mit Tantal- als mit Niobzusatz. Bei beiden Verfahren wurde eine merkliche Diffusion der beiden Zusatzelemente in die Ofenzustellung festgestellt. Ausserdem wurde auch eine merkliche Stickstoffabbindung, proportional der zugegebenen Menge des Tantals, aufgefunden.

Die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Stähle entsprechen den gestellten Bedingungen. Es besteht kein grosser Unterschied zwischen Niob- oder Tantalzusatz, und aus diesem Grunde könnte man wahlweisen Austausch unternehmen. Bemerkenswert ist, dass auch kein merklicher Einfluss durch den Unterschied im Legierungsgrad (von 0,5 bis 1,3 %) auf die mechanischen Eigenschaften festzustellen ist.

Technologische Fakultät
Metallurgisches Institut
Beograd

Eingegangen den 24. Januar 1955

Литература

1) *Божић, Б.*, Глас Српске Академије Наука, CXCV, Одељење техничких наука, (1949) 1/83. Extrait de Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences, Tome II. Nouvelle série. Classe des Sciences techniques, No. 1 (13 December. 1948).

2) *Божић, Б.*, Глас Српске Академије Наука, CXCIX, Одељење техничких наука (1951) 53/63. Extrait de Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences, Tome II. Nouvelle série. Classe de Sciences techniques, No. 1 (13/IV 1950).

Digitized by Google

Digitized by Google

Прилог историји наставе из физике и хемије на Лицеуму, 1839-1863 год.

Константин Бранковић, Антоније Арнот, Сава Јовановић, Ђорђе Мушицки, Јанко Шафарик, Вук Мариновић, Михаил Рашковић и Константин Алковић

од

Одге Ђурковић

Настава из физике и хемије у новооснованом кнежеско-српском Лицеуму у Крагујевцу почела је 1839 године, т.ј. у другој години по његовом оснивању. Настава из хемије као посебног предмета почела је на Лицеуму тек после његове реорганизације, т.ј. 1853 године. Пре тога је хемија предавана у оквиру физике, о чему имамо податке већ из 1839 године, а наставу су вршили професори физике.

О настави из физике и хемије на Лицеуму немамо много објављених података, многа су документа нестала у току минулог немирног столећа а о многима је остао само траг.

На иницијативу и настојања проф. др инж. *П. С. Тутунџића* покушали смо да у Државној архиви НР Србије прикупимо и да средимо још постојеће оригиналне податке о томе како се настава из физике и хемије развијала за време постојања Лицеума, т.ј у раздобљу 1839-1863 године.

Указом кнеза српског Милоша Обреновића јуна 1838 године Крагујевачка гимназија је била „на степен Лицеума возвишена". Настава из физике на новооснованом Лицеуму била је предвиђена тек у његовој другој години, па према томе је требало да отпочне септембра 1839 године. У вези с тим марта 1839 године попечитељ просвештења се обратио новосадском сенатору *Јовану Хаџићу* с молбом да му за професора Лицеума препоручи једног „ученог човека" и то „да му наће лице ков би се за такво звање способношћу и наукомъ одликовало". (1)

Сенатор *Хаџић* је одмах препоручио попечитељу просвештења *Јована Рашка* „кои в науке философическе, математическе и юридическе изучіо, цензуру Адвокаціону положіо, и садъ као Адвокатъ и почестный вице-фишкалъ у Новомъ Саду съ практикомъ Адвокаціономъ одъ неколико година занима се". *Јован Хаџић* изражава наду „да бы Лицеумъ овдашній съ њимъ добитакъ учиніо, и да бы он за преда-

Digitized by Google

ванѣ како философически, тако и фисически, а и юридически наука заиста способанъ бıо и своме опредѣленію одговоріо“ (1).

Међутим је *Јован Рашк* због својих послова дошао у Србију тек 1841 године. па према томе није ни предавао физику на Лицеуму. Али се он у Новом Саду „занимао са израђиванѣмъ разны школски предмета, прво физике а затимъ штатистике“ које је затим слао попечителству просвештења (2). У деловодном протоколу попечителства просвештења за 1841 годину налазимо да је „*Јованъ Рашкъ* по налозима Попечителства овогъ Ручницу фїсіке до пегдесетъ табака сочиніо“ и „Списке фїсікалногъ Кабинета“ израдио (3), а из једног акта попечителства из исте године видимо да је *Јован Рашк* моли да му се урачунају године службе „одъ како е онъ сирѣчъ овамо за професора фисике при Лицеуму позванъ и како му е израђеніе истогъ предмета возложено“ (2). Даље у деловодном протоколу попечителства просвештења за 1840 годину налазимо да се 17 фебруара „професорv фїсіке *Антонію Арнотv* шалѣ списакъ фисикалнıих инштрумената одъ *Јована Рашка* изъ Новогъ Сада послалıый“ (4) и да 19 септембра 1841 године *Јованъ Рашкъ* наименованый бывшій за Професора фїсіке, салашный Професоръ Права у Лицеуму нашемъ шалѣ списакъ найнуждніи фисикалны инштрументи и апарати Попечителству овоме на усмотреніе“ (5) У истом деловодном протоколу стоји да се тај „списакъ инштрумената съ писмомъ Професора *Рашка* на Професора фїсіке у Бечу *Етшингенхаузена* спроведе Банкеру Германи, и да му се препоручи да писмо съ списком *Етшингенхаузену* преда“ (6).

Почетком школске године 1839/1840, пошто *Јован Рашк* није дошао у Србију, наставу из физике је примио *Константин Бранковић* професор математике и штатистике (7).

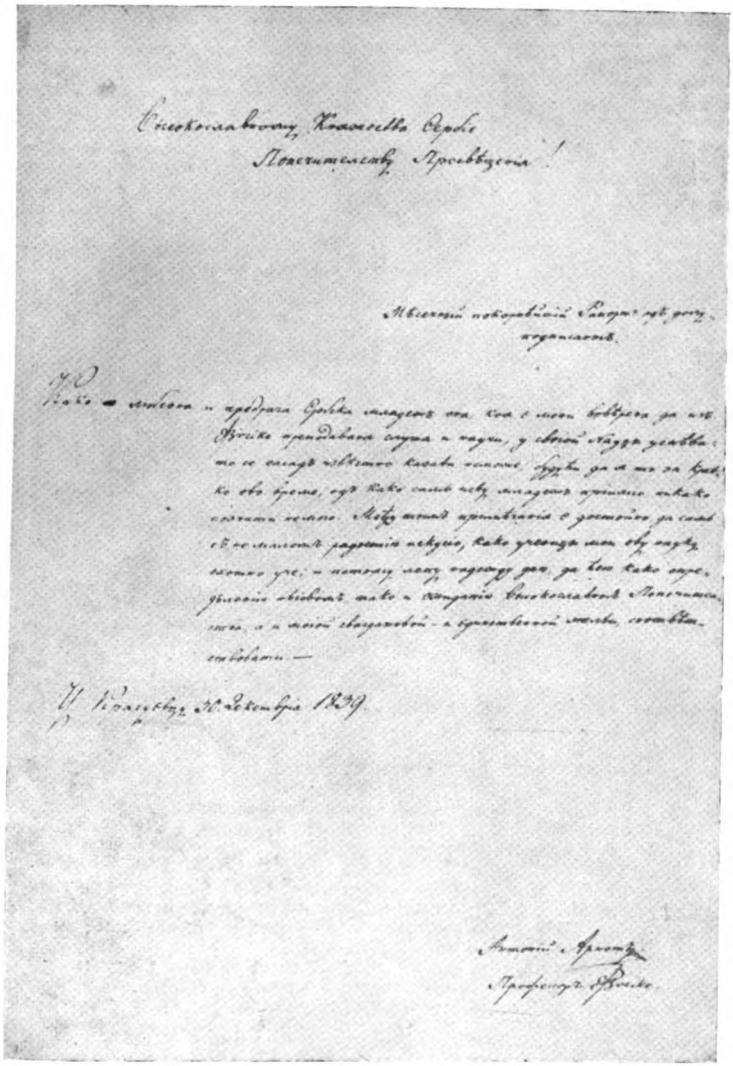
Ректор Лицеума у свом извештају од 24 октобра 1839 године износи тешкоће које су се показале већ у самом почетку предавања и то: „ученици філософіе тако су за ове високе Науке неприправни да се одъ њи пожелани успѣхъ и очекивати не може“ и „како ли ће имъ г. *Бранковићъ*, пакъ незнамъ ни какву фісіку, коя се на математики и нѣнимъ начелима оснива предавати, кадъ они ни едно ни друго незнаю? Пакъ ову неволю іоштъ и то умножава, што, ка предаваню фісіке нуждны инш рументи, да бы имъ баръ практически што показати могао, немамо? И какво ће предаванѣ фісіке и філозофіе быти, кадъ се оба Професора текъ преправляти, преводити, ковати и сочинявати мораю то ће намъ га едина мисао одговоръ дати, кадъ помислимо, да текъ што е Професоръ нешто преко ноћь превео, сутра данъ иде на часъ оно што предавати ученицима своима, о чему ни самъ іоштъ доволно времена ніе имао, да о онимъ предметима зрело разсуждева?“ (3).

Професор *Константин Бранковић* већ у свом првом месечном рапорту од 31 октобра 1839 године извештава попечителство просвештења „да бы истый успѣхъ ученика болій и вечій бıо, кадь бы разна физикална инштрумента имао да на овыма основана опыте и експерименте толкуе и показуе“ (9).

Попечителство просвештења одмах одговара ректору Лицеума „да е ово самога Попечителства желя и намѣра“[1]) и тражи да му се достави списак „физикалних инштрумената“ (9). Ректор Лицеума одмах шаље попечителству „списакъ

[1]) Попечитељ просвештења је већ 30 јуна 1838 године известио кнеза Милоша да је потребно да се за новоосновани Лицеум изврши набавка „физикалны и математически орудія“. Кнез Милош је онда одобрио набавку оруђа и препоручио свом попечитељу да „за ове кудъ знате пишете и набавите ій“ (10).

Digitized by Google



Сл. 1 — Месечни извештај професора Антонија Арнота о успеху ђака из 1839 године

Digitized by Google

за предаванѣ фисике нуждны стварій“ на немачком језику који је 25 новембра 1839 године потписао *Константин Бранковић* „привременый Професоръ фисике и нѣмачкогъ языка у Лицеуму Княжества Србскогъ“ (11). У овом списку „физикалних инштрумената“ налази се и нешто хемикалија, вероватно за приказиванье огледа из хемије. Из њега видимо да је професор физике тражио да му се набави алкохол, жива, оловни шећер, калај, поташа, сода, боракс, фосфор и разне киселине: хлороводонична, борна, угљена, сумпорна, фосфорна и азотна. Тражење ових хемикалија показује да је већ у другој години постојања Лицеума почела поред наставе из физике и настава из хемије. Наводимо тај списак у оригиналу:

1. Eberhards Diagonalmaschine; 2. Falsche Würfel; 1. Mann mit der Säge u.d.gl. (Schwerpunkt). Einige buchsbäumene von gleichem Durchmesser ($1\frac{3}{4}$ Zoll) an den Schnüren hängen le Kügelchen. (Elasti ität); 1. Schiefe Ebene mit allem Zubehör; 1. Zusammengesetzten Hebel; 1. Gemeinen und 1. Po'enzen Flaschenzug (Polyspastus communis 1. Pol. Archimedis); 1. Schraube ohne Ende; 1. Attwood'sche Fallmaschine; 1. Pendelmaschine; 1. Zentralmaschine; 1. Perkussionsmaschine; 1. Eine gewöhnliche Locufmannswage mit Gewichten; 1. Schnellwage; 1. Hydrostatische Wage mit allem Zubehör; 1. Nicholsons'ches Aräometer; 1. Alkoholmeter; 1. Allgemeine Senkwage von Locumé; 1. Segner'-sche Maschine; 1. Anatomischen Heber von Wolf; 1. Maschine in welcher sich dass Wasser in den Wein verwandelt; 1. Pneumatischen Apparat, als Ofen, Kohlenpfanne, einige Retorten ec.; 1. Pulshammer; 1. Hygrometer von Daniell; 1. Psychrometer von August; 1. Luftpumpe mit verschiedenen Recipienten; 8. Cartesiche Teufelchen; 1. Heronsball; 1. Heronsbrunnen; 1. Manometrum; 1. Gemeinen Heber; 1. Vexirbecher; 1. Fonticulus Kircheri; 1. Fons periodicus; 1. Magischen Trichter; 1. Barometer; 1. Reisebarometer; 1. Thermometer; 1. Thermometer am Barometer; 1. Windbüchse; 1. Wasserpumpe, in welcher Saug- und Druckwerk vereinigt sind; 2. Magdenburgische Halbkugeln; 1. Kleine Feuerspritze; 1. Kleinen Luftballon; 1. Endometrum Fontanianum emendatum und 1. Endometrum Ultamanum; 1. Sprachrohr; 1. Höhrrohr; 1 Gläserne Scheibe von gemeinem Fensterglase, beiläufig 8“ im Durchmesser; 1. Violinbogen; 1. Sekundenuhr; 1. Pyrometer; 1. Condensator von Ducarla; 1. Speculum conthicum; 1. Dreyseitiges Glasprisma; 1. Concav- und 1. Convex-Spiegel; 2—8 Pyramidale Polyeder. Einige Bilder, deren Theile zerstreuet gemahlt sind; 1. Einfaches und 1. Zusammengesetztes Mikroskop; 1. Samenmikroskop; 1. Magische Lampe; 1. Camera obscura; 1. Camera clara; 1. Convex-Glas von grosser Brennweite; 1. Taschenperspektiv; 1. Grosse, hohle beiläufig l' im Durchmesser enthaltende und mit einer Mündung versehene gläserne Kugel; 1. Elektrisirmaschine mit allem Zubehör, als Conductor, Auslader, Kette, Flaschen u.s.w. u.s.w.; 1. Isolirstuhl; 1. Elektroskop und 1. Elektrometer; 1. Elektrophor; 1. Condensator elektrikus; 1. Luftelektroskop; 1. Luftelektrometer; 1. Volta'sche Säule; 1. Galvanometer; 1. Stück Magnetsteins; 1. Magnetnadel. Einige magnetische Spielwerke; 2—3 Elektrische Pistollen; 1. Polarisationsinstrument von Liot; 1. Stampfers stroboskopische Scheibe; 50 Bologneser Fläschchen und 50 Glastropfer; 1. Loth Veilchen Syrup; 3—4 Loth Seminis likopodi. 2—3 Loth Spiritus vini 1. Loth Quecksilber, $\frac{1}{8}$ Loth Bleizucker. 2 Zinnene Trinkbecher. $\frac{1}{8}$ Loth Potasche. $\frac{1}{2}$ Loth Soda. $\frac{1}{4}$ Loth Borax. $\frac{1}{8}$ Loth Phosphor. $\frac{1}{2}$ Loth Salzsäure. $\frac{1}{4}$ Loth Flusspatsäure. $\frac{1}{4}$ Loth Boraxsäure. $\frac{1}{4}$ Loth Kohlensäure. $\frac{1}{2}$ Loth Schwefelsäure. $\frac{1}{2}$ Loth Salpetersäure. $\frac{1}{2}$ Loth Phosphorsäure.

Von allen unzerlegten Stoffen eine kleine Quantität“ (11).

Попечителство просвештења је одмах наредило да се тај списак пошље *Јосифу Миловуку* „трговцу и књижару-издавачу“ с тим да се у

Digitized by Google

Бечу или Пешти наруче „потребне за олакшанѣ предаваня фисіке, разне махіне и инштруме:ти" (11).

Професор *Константин Бранковић* је држао катедру физике веома кратко време, јер крајем новембра 1839 године долази на Лицеум нови професор физике — *Антоније Арнот*.

Име *Антонија Арнотта* налазимо први пут у једном акту попечитељства просвештења од 28 августа 1839 године. Попечитељство предлаже да се за цензора, редактора и коректора једног додатка Српских новина позове из Пеште *Антоније Арнот* бивши редактор пештанских „Српских новина или магазина за художество, књижевство и моду" и препоручује *Арнотта* као „човека, кой се таковимъ дѣлима занимао, и кой поготову све Европейске езыке разумева и ньима говори" (12).

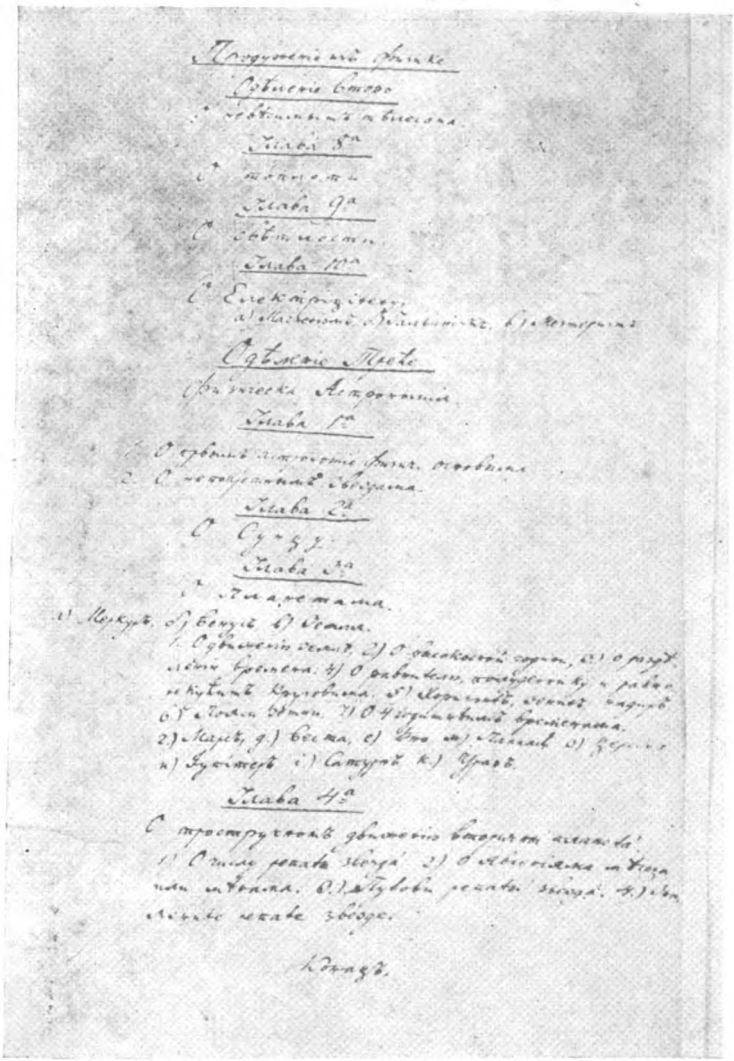
Истовремено је попечитељство упутило *Антонију Арноту* у Будим писмо којим га позива да дође за уредника „Економическог листа" а да „ будући пакъ да одређеный и позваный овамо за професора физике при овдашнѣмъ Лицеуму Адвокатъ и Вице-Фишкалъ Н. Садскій *Јован Рајић* због званичны и приватны нѣкій послова своій до идућегъ пролећа доћи не може, то се Попечитељство нашло побуђено, Вамъ на то одредити, да до доласка Рајићева, сирѣчь за идуће полгодишнѣ теченіе ученицима Лицеума физику предаете". Даље попечитељство препоручује Арноту да он тамо изабере „она физикална орудія и машине, ков су найобичніе и за садъ найнуждніе" и саветује му да „у исто време неће излишно быти, да Вы тамо начинъ поступаня съ гдикоимъ инштрументима, нарочито ако се какова по новімъ изобрѣтеніяма устроена налазе, кодъ надлежны вѣштака и Професора тамошньи разсмотрите и извыкнете, како ћете исто овде ученыцима съ већомъ лакоћомъ и извѣстностю показивати и преподавати моћи" (13).

Из других аката попечитељства просвештења видимо да је *Антоније Арнот* дошао у Србију 11 октобра 1839 године (14), да је 8 децембра исте године постављен за професора физике (15) и да је 19 децембра „исту науку предавати започео" (16). У једном плану наставе од 17 новембра 1839 године налазимо да *Антоније Арнот* треба да „прійми Физику у целой обширности нѣной и къ томе Пољску Економію" (17).

Први акт писан руком професора *Арнотта* јесте једно „школско известіе" за децембар 1839 године којим *Антоније Арнот* извештава попечитељство просвештења „како любезна и предрага Српска младежь она, коя в мени вовѣрена да изъ фисіке преподаваня слуша и научи, у своіой Науци успѣва: то се засадъ извѣстно казати неможе; будући да я то за кратко ово време, одъ како самъ исту младежь пріимио, никако познати немою. Међу тимъ примѣчанія в достойно, да самъ съ не маломъ радостію искусио, како ученипы мои ову науку охотно уче и потому лепу надежду даю, да ће ю како опредѣленію ньіовомъ, тако и ожиданію Высокославногъ Попечителства, а и моіой свагдашньой и єдинственной жельи, соотвѣтствовати" (18) (в. сл. 1).

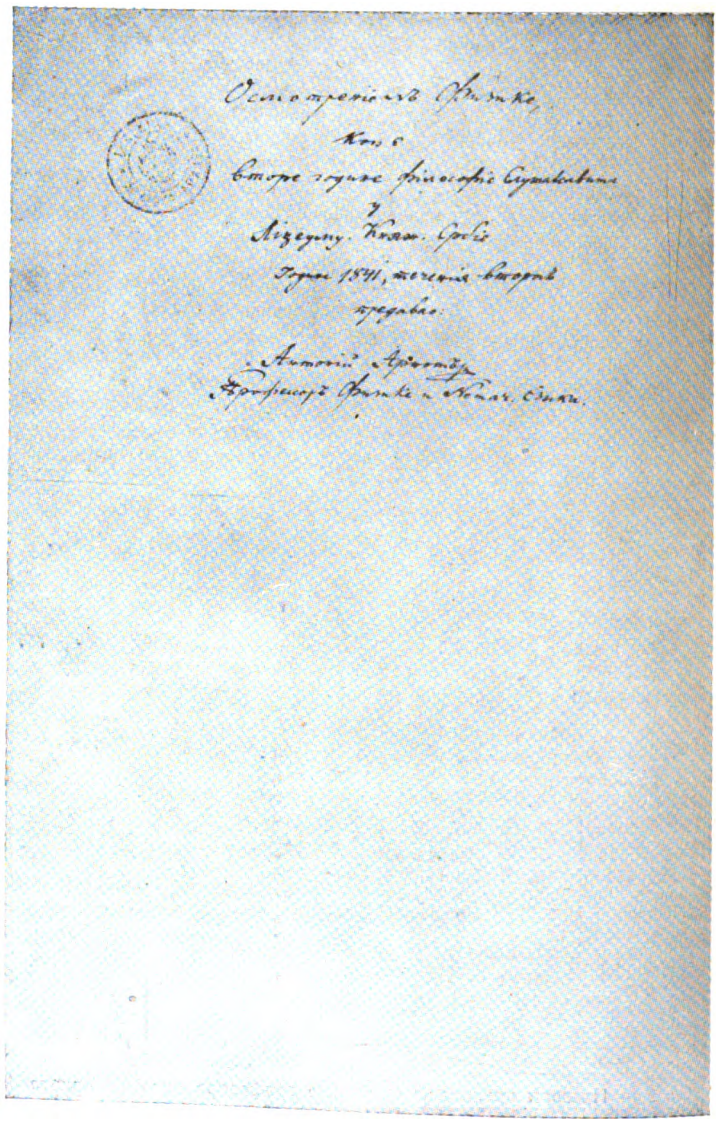
Следећег месеца професор *Арнот* извештава попечитељство просвештења да „слушатељи II године філософіе свршили су съ концемъ друге десетине овогъ месеца опредѣлену и равну половину изъ фисіке, коя се в по Брегнеру

Digitized by Google



Сл. 2 — Програм предавања из физике професора Антонија Арнота из 1841 године

Digitized by Google


Осмотрено въ Совѣтѣ
Кан. с
Второе годичное философіи Испытаніе
у
Лицеуму. Кнаж. Серб.
Годи. 1841, маія 4 дня
предъявл:
Антоній Архіеп.
Архимандр Сергій и Кнаж. Сим.

предавала; и зато се иста наука сада повторава. Изъ повтораваня овогъ искусити самъ могао съ не маломъ радостію, да су ученицы овьі при обстоятелствама садашньимъ, гдѣ се међу осталымъ и нуждны фѳсікалны орудія (коя су то у фѳсіки што ѳ одъ прилике душа у тѣлу) лишавамо, вообще рећи доста приличанъ, као што ће се то при явномъ испиту баръ освѣдочити моћи, успѣхъ учинили" (19).

Попечителство просвештења одмах шаље професору *Арношу* „списакъ физикалны инштрумента, одъ именованогъ одпре бывшегъ Професора фисике *Јована Раића* изъ Новогъ Сада посланый" и препоручује му „да одъ свію у истомъ списку изложены инштрументе оне нарочне, који су за нашъ Лицеумъ при предаваню физике найважніи и найнуждніи, а тако и оне, кои се у реченомъ списку наведени не налазе, а Вама су потребны, назначите и овамо што скоріе пошлѣте" (20).

У свом извештају од 31 марта 1840 године професор *Арнош* јавља попечителству просвештења да његови ђаци „преподаваня и толкованія изъ фѳсіке охотно и внимателно слушаю, и доста приличанъ успѣхъ показую; они су одъ полгодишнѣгъ испита дояко свршили главу о „Топлоти", а и главу о „Свѣтлости" започели". Овај свој извештај *Антоније Арнош* потписао је као професор физике и немачког језика (21).

Из једног „осмотреня" (22) из физике „кою ѳ вторе године філософіе Слушательима у Лицеуму Княж. Сербіе године 1841 теченія второго предавао *Антоній Арношъ*, Професоръ фѳсіке и Нѣмачкогъ ѳзыка" видимо да је лицеистима у летњем семестру предавано „продуженіе изъ фисике" и то:

„Одѣленіе второ: О невѣсимымъ тѣлесама.

Глава 8а. О топлоти. *Глава 9а.* О свѣтлости. *Глава 10а.* О електріцітету. а) Магнетізамъ, б) Гальванизамъ, в) Мезмеризамъ.

Одѣленіе треће: Физичка Астрономія

Глава 1а. О првымъ астрономіе физич. основама. 2. О непокретныхъ Звездама. *Глава 2а.* О сунцу. *Глава 3а.* О планетама: а) Меркуръ, б) Венусъ, в) Земля: 1) О движенію землѣ, 2) О высокосной години, 3) О раздѣленію времена, 4) О равнителю, полуденику и равнотекућимъ круговима, 5) Хоризонтъ, зенитъ, надиръ, 6) Пояси земли, 7) О 4 годишньимъ временама. г) Марсъ, д) Веста, е) Юно, ж) Палласъ, з) Цересъ, и) Јупитеръ, ј) Сатурнъ, к) Уранъ. *Глава 4а.* О тростручномъ движенію вторичны планета: 1) О числу репаты звезда, 2) О Явленіяма мѣсеца, или мѣнама. 3) Путови репаты звезда. 4) Знамените репате звезде" (в. сл. 2).

Професор *Арнош* је био 28 јуна 1840 године „изъ уваженія освѣдочены његовы темельны знаня и способности и осталы похвалны свойства" постављен за действителног професора на Лицеуму и одмах после тога он полаже заклетву (23) у Управителству вароши Београда.[1]).

[1]) Из једног списка добили смо о професору *Арношу* следеће податке: да је он „родомъ изъ Сегедина Крал. вароши у вармеђи Чонградской" и да је снабдевен пасошем придворне мађарске канцеларије (24).

Digitized by Google

Јуна 1841 године професор *Арнот* одлази у Пешту а крајем августа он извештава попечителство просвештења „да є онъ съ цѣломъ фамиліомъ своіомъ болестанъ", (25) затим „да є у тако люту болесчину пао, да ће тешко и за 3 и 4 месеца оздравити" (26). Ускоро после тога стиже извештај да је професор *Арнот* умро у Будиму 11 септембра 1841 године (26).

После смрти професора *Арнота* наставу из физике на Лицеуму примио је доктор *Ђорђе Мушицки* синовац познатог писца *Лукијана Мушицког* и бивши лични лекар кнеза Михаила Обреновића.

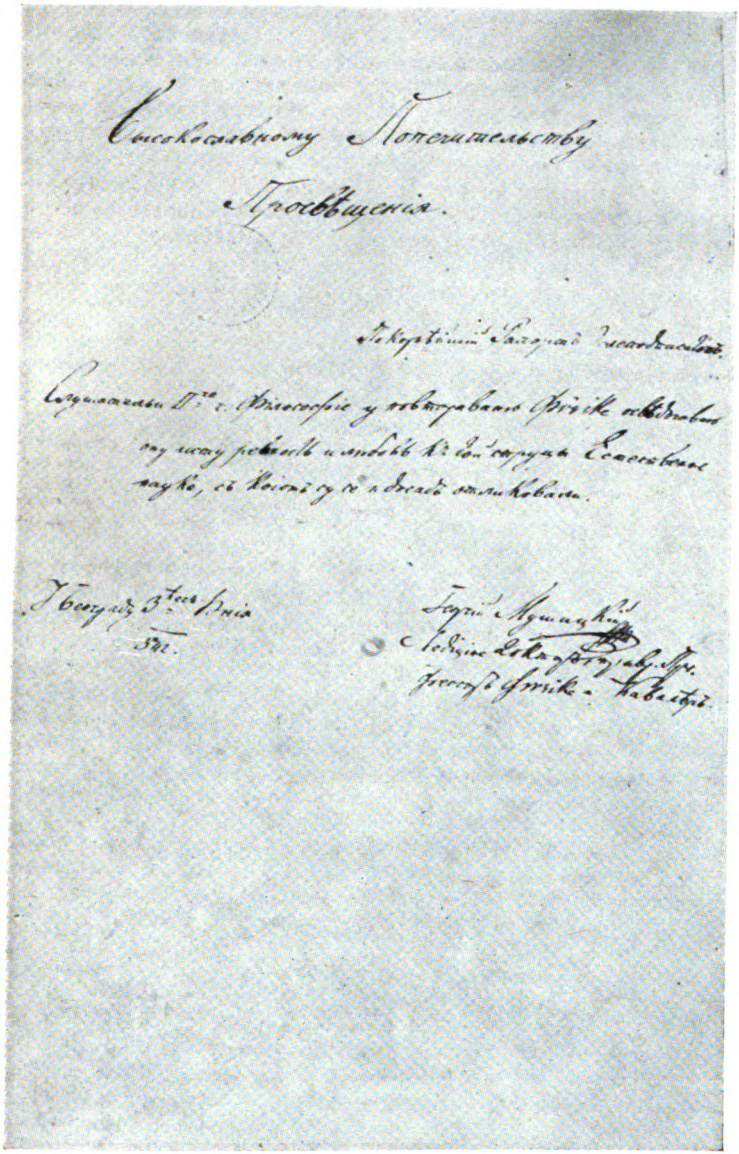
О постављењу доктора *Мушицког* за професора физике на Лицеуму било је већ говора јануара 1841 године када је *Антоније Арнот* требало да буде постављен за редактора Српских новина. Попечителство просвештења је онда известило Управителство вароши Београда да „познаваюћи и уважаваюћи знања и вѣжества тамо приватизираюћегъ Доктора Медіцине Г. *Ђорђа Мушицкогъ* особито у струци Естество-познаваня и Естество-испытованя, предварително се увѣрава, да ће онъ не само мѣсто поменутогъ Г. *Арнота*, као Професоръ физике заслужено заступати, но да ће и превасходно и съ већимъ успѣхомъ слушателя исто званіе одправляти" (27). Али се доктор *Мушицки* захвалио попечителству „како на позыву тако и на съ њимъ скопчаномъ отличію съ тымъ пакъ додаткомъ да никако радъ нисамъ из сфере мое Докторске изилазити, будућій да бы то само съ губиткомъ искуства у моіой науци скопчано быти морало" (27).

Међутим, после смрти професора *Арнота* доктор Мушицки 22 септембра 1841 године подноси попечителству просвештења молбу о постављењу за професора физике (27) у којој наводи: „Између ових наука, кое самъ я при Австрійскимъ Свеучилиштима на дугомъ и многотрудномъ путу до Доктората Медіцине слушао, и себи присвоіо, особиту самъ волю, наклоность и ревность на фізіку имао, као на науку, на коіой се све друге естественне науке оснивају, и коя є и са самымъ медіческимъ основоположеніяма онако силно скопчана, да се съ правдомъ съ медіческимъ наукама сроћена называ и сматра".[1]).

На предлог попечителства просвештења кнез одмах поставља доктора Мушицког за привременог професора физике на Лицеуму с том мотивацијом да он „ніє до садъ по струци оной зањиманія имао" (28) а попечителство извештава ректора Лицеума о постављењу новог професора физике и препоручује му да „досадъ заступавшегъ каѳедру фісіке, Суплента у Лицеуму нашемъ *Г. Саву Јовановића*, чимъ *Г. Мушицкій* дужность свою пріими, упути попечителству" (27).

[1]) Уз молбу доктора *Мушицког* налази се и његов „кондуитни лист" из кога видимо да је Ђорђе Мушицки 1841 године имао 30 година, да је родом из Ђурђева шајкачког батаљона, да је „Српске школе учио приватно, Немецке школе у Дмитровици, Латинске школе у Новомъ Саду, две класе човечности у штаврскомъ Грацу, філософію у Пешти, Медіціну у Бечу и да є способности добре". Да је у Србију дошао 1838 године, где је прво радио као лекар Алексиначког карантина све до 1 априла 1839 године. После тога је био „сопственi и придворни лекаръ бившегъ кнеза Милоша, блаженопочившегъ кнеза Милана и одъ 10 октобра 1839 до 3 јуна 1840 године лични лекаръ кнеза Михайла" а да је од 25 априла 1841 године ступио у службу као физикус вароши Београда. Да је „у точности и прилѣжавію у извршаваню званичны дѣла достоянъ похвале и у едномъ и другомъ смотренію" и да је „нарави благе и владаня и обхожденія примѣрногъ" (28)

Digitized by Google



Сл. 3 — Месечни извештај професора Ђорђа Мушицког о успеху ђака из 1841 године

Digitized by Google

Digitized by Google

Из деловодног протокола попечителства просвештења за 1842 годину сазнали смо да 1 октобра *Савва Јовановић* филосо̀фіе Докторъ Суплентъ Лицеума доставля да су слушательи II^re године филосо̀фіе у изучаваню фісике, као и Слушательи обе године філософіе, изъ Нѣмачкогъ єзыка пр. месеца Септемврія т. г. колико є изъ прозиваня и испитиваня за ово време искусити могао, вообще добаръ успѣхъ показали" (29).

Доктор *Мушицки* пошто се попечителство просвештења уверило „како о способности и ревности нѣговой у преподаваню врученогъ му предмета школскогъ, тако и о нѣговомъ моралномъ повеленію" био је 3 јула 1842 године постављен за дејствителног професора на Лицеуму (30).

У свом првом месечном извештају од 4 новембра 1841 године професор Мушицки извештава попечителство просвештења „да су слушательи II^re године філосо̀фіе у Лицеуму у Фісіки, а именно у Хеміи приличный успѣхъ учинили" (31).

У свом извештају од јуна 1843 године професор Мушицки извештава попечителство да су његови ђаци „у повтораваню фісіке освѣдочили ону исту ревность и любовь къ той струци єстественне науке, съ коіомъ су се и досадъ одликовали" (36) (в. сл. 3).

Из низа његових извештаја у току 1841 и 1842 године видимо да је он био задовољан успехом својих ђака и да се не жали, као што је случај код других професора, на неуредно похађање предавања. Тако у јануару 1842 године професор *Мушицки* извештава попечителство да „слушательи II^re године філософіе при ученю фісіке чине приличанъ успѣхъ, и показую похвале достойно трудолюбіе, ревность и любовь къ науки овой" (32) а у марту месецу у извештају професора *Мушицког* налазимо да његови ђаци „при проучаваню предаванній имъ предмета исто су тако прилѣжни, као и у посѣћаваню прописани часова" (33). Из извештаја професора *Мушицког* од 2 априла 1842 године видимо да су његови ђаци у марту месецу „у фізики учинили приличанъ успѣхъ кои ће при повтораваню предмета іоштъ већи быти, особито ако дотле и пренуждне справе фізіческе дођу" (34).

Професор *Мушицки* покушава да нађе излаз из тог зачараног круга и моли попечителство просвештења „да бы оно начертанія Просорима г. г. *Петровићу* или *Маркміллеру* наложити изволило, да бы они разне фігуре у фісіки мноме предаваной, по момъ упутствованію начертали у тако великомъ размѣру, како бы се не само у школи при повтор вавю, већь и при самомъ главномъ испыту, изъ далѣгъ одстоянія ясно и точно видети могле, будући да є како у школи а найпаче при испыту главномъ немогуће свакій часъ у предмету долазеће фігуре на табли начертавати. Фігуре такове морале би се на дебеломъ паперу прилепити, и са пантличицомъ за вѣшанѣ на табли снабдети" (35).

У „прегледу предмета предаваних на Лицеуму" налази се и једно „осмотреніе предаваны предмета изъ фисіке другогъ теченя 1842 године" које је потписао „*Георгій Мушицкій*, Мед. докторъ и привр. Професоръ фисікє" (37). Из овог осмотрења видимо да је лицеистима у другом семестру предавано:

Digitized by Google

Глава Iва. О движенію и покою вообште и о препятствіяма движенія. *Iво.* О ћуски. *2го.* О макари, точку на ваљку, полиспастима и машинама точковнимъ. *3ће* О средоточію тежине. *4то.* О слободномъ паду тѣла. *5то.* О средоточномъ движенію. *6то.* О косой равницы — клину и майтову. *7мо.* О шеталицы. *8мо.* О течнымъ тѣлама.

Глава IIга. О свѣтлости. *Iво.* Оптика. *2го.* Катоптрика. *3ће.* Діоптрика. О бояма.

Глава IIIћа. О Електріцитету. О Магнетизму.

Глава IVта. О физической Астрономіи (в. сл. 4).

После смрти *Антонија Арнолта* а пре доласка доктора *Мушицкоі*, попечителство просвештења је септембра 1841 године затражило од професора *Јована Раића* списак „најнуждніа инштрумената и апарата фісікалны“ и тај списак „инштрумената кои найвише до 1500 талира вредити могу“ доставља Државном савету с молбом да се одобре потребни кредити (38).

Савет „увѣренъ будући о томе, да се фісіка безъ нуждны апарата не може како валя предавати“ одобрио је њихову набавку али предлаже да се засад набаве само 34 апарата за 350 талира (38).

Из деловодног протокола попечителства просвештења за 1842 годину сазнали смо да правителствени банкер *Германи* шаље уместо наручених 34 апарата само 24 (39) и да ректор Лицеума извештава попечителство да је „послати му сандукъ съ фісікалнимъ инштрументима отворіо и у присуствію професора фіслке *Георгія Мушицкоіа* и столоначалника попечителства овогъ *Владислава Стоячновића* прегледао“ и „да е све инштременте професоръ Мушицкій подъ свое надзираніе прійміо, и да найпотребнія за ово теченіе машина електрическа оскудѣва и моли да Попечителство ово такову, коя се у Библіотеки нѣговой наоди, и коя бы се съ малимъ трошкомъ колико бы за найнуждніе опыты служити могла, оправити могла, Лицеуму уступи“ (40). У истом деловодном протоколу налазимо да је ректор примио од попечителства ову „електрическу“ машину али у неисправном стању (41). Даље из других аката видимо да професор Мушицки 23 марта 1843 године (42) извештава попечителство да „електрична“ машина још није оправљена а да би „Мойсило Живановићъ Учитель Пожаревачкій, кои сте нуждно заедно са *нуждимъ вѣжествама притяжава*, најбрже, и цѣли сходно машину оправити могао“[1]). На тражење попечителства *Мојсило Живановић* учитель „старіе нормалне школе пожаревачке“ одговара да би трошкови око „репарацію покварене фісическе електріческе машине износили 100 форинтій и 50 крајцера“ (42).

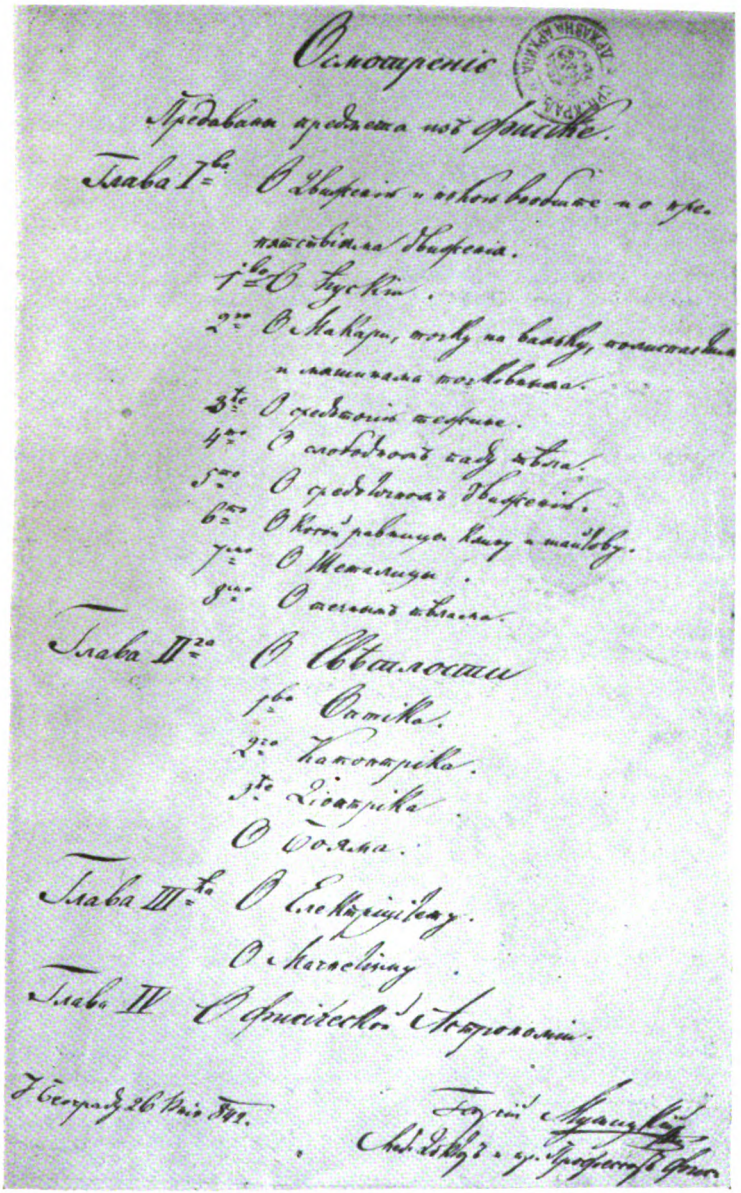
Каријера доктора *Мушицкоі* као професора физике на Лицеуму се врло брзо завршила, јер он 27 марта 1843 године подноси правительству оставку (43) на свој професорски положај.[2])

---

[1]) У Државној архиви НР Србије налази се један акт у коме *Живановић* извештава попечителство просвештења „да е у станю особиту машину плуга начинити, коимъ бы се оранѣ врло олакшало“ „машину съ плугомъ тога свойства, коя ће речени плугъ сама безъ коня или волова, помоћу руке човечіе вући моћи“ (42).

[2]) Професор *Мушицки* је био један од првих чланова Друштва српске словесности. Из првог броја Гласника овог Друштва видимо да је оно на свом главном заседању од 11 јуна 1841 године изабрало још осам редовних чланова а међу њима се налази „*Ђорђе Мушицкій*, Докторъ Медицине и Кавалѣръ, тад. проф. физике на Лицеуму К. С“. Ђорђе Мушицки и после свог одласка из Србије остао је члан Друштва српске словесности, касније Српског ученог друштва, све до своје смрти, т. ј. до 1887 године.

Digitized by Google



Сл. 4 — Програм предавања из физике професора Ђорђа Мушицког из 1843 године

Digitized by Google

Digitized by Google

По пријему оставке *Ђорђа Мушицког* попечитељство просвештења извештава ректорат да наставу из физике треба привремено да прими професор филозофије *Константин Бранковић* (44) а истовремено у Српским новинама објављен је конкурс за професора физике на Лицеуму (43).

На расписани конкурс се одмах јавља *Јанко Шафарик* који се већ 1840 године обратио попечитељству просвештења с молбом да би „желіо на полю народногъ изображенія Србскогъ као Славенскій Літераторъ дѣйствовати, а нарочито као Професоръ Свемірне и Славенски Народа Историје у нашемъ Лицеуму катедру полүчити" (45). На предлог попечитељства кнез одмах поставља Јанка Шафарика за професора физике на Лицеуму јер он „не само нүждне за исто званіе способности у изискүемой мѣри притяжава, но кои е и са стране кньижевны производа како кодъ свію славена вообште, тако и кодъ насъ довольно познатъ" (46).

По свом доласку у Србију *Јанко Шафарик* одмах прима наставу из физике на Лицеуму а из његових извештаја о успеху ђака из 1843 године видимо да се он потписује као професор физике и немачког језика.

Већ у свом првом извештају од 1 новембра 1843 године професор Шафарик јавља попечитељству да „по дужности моіой примѣтити морамъ, да се е кодъ предаваня хемичке части физике, оскудность у предметима хемичкимъ кое бы слушательима, кадъ е о ньима, ньиовимъ свойствама и дѣйствіяма говоръ, свагда показати требало, врло теготномъ показала; пробитачніе е то, да ученикъ тѣла, о коима се обучава, видити и средствомъ чувства и изкуства памети своіой предати може" (47) (вж сл. 5).

Крајем 1845 године попечитељство просвештења затражило је од професора Лицеума „пріуготоване за печатанѣ о повѣреномъ имъ за предаванѣ предмету школске кньиге". На то професор *Шафарик* извештава попечитељство да „я заиста не пропүштамъ по званичной дужности моіой, науке кое предаемъ израђивати и усавршенствовати"; да самъ нарочито физику по стању садашнѣмъ ове науке и по примѣру найновіи и найболіи у овой струци дѣла, знатно променіо, што се лако увидети може, ако се моя предаваня са штүдіяма пре могъ доласка писанима сравне, еръ самъ обшту Физику целу а изъ почастне Хемію основну сасвимъ наново израдіо, а друге части почастне Физике много дотерао; но ипакъ то признати морамъ, да штүдія коя Физику одъ мене при предаваню слушательима диктирану садржава, тако као што се садъ написана налази іоштъ за печатаніе ніе" (48).

У Државној архиви НР Србије налази се један интересантан акт у вези са набавком телескопа и микроскопа (49). Попечитељство просвештења пошто је марта 1846 сазнало да „Г. Консулъ Енглезкій нека орүдія при предаваню физике нүжна, имено еданъ телескопъ и еданъ мікроскопъ на продаю има, препоручило е ректору Лицеума Константину Бранковићу и Професору физике Јанку Шафарику, испытати вредность и важность исты инштрумента". У вези с тим ректор и професор физике су поднели следећи извештај:

„По налогу Высокославно ъ Попечительства подписани были су кодъ Госпоина Генералъ-Консула Великобританскогъ *Фонбланка*, и видели су она оптическа орүдія, коя истій Господинъ Высочайшемъ

Digitized by Google

Правителству нашемъ продати жели, и слѣдствомъ тога имаю честь явити Високославноме Попечительству да су орудія та заиста врло лепа, савршенїегъ рода и скупоцѣна. Телескопъ савъ одъ позлаћеногъ туча, са троногимъ штативомъ има главну цѣвъ одъ близу четири стопе дужине, и неколико комада особити окулара и сочивака, за употребленѣ земаљско и звездарско. Онъ е сачинѣнъ одъ познатогъ Оптика *Калагана* у Лондону, налази се у прекрасномъ, кадифомъ поставлѣномъ сандуку одъ махагона, кои се съ ключићемъ затворити може, и кои е опетъ покривенъ футроломъ одъ яке коже. Све ове части, као и само орудіе показую, да е врло мало употреблявано и скоро сасвимъ ново. — Ахроматическій сложеный Микроскопъ, одъ славногъ оптика *Шваліера* у Паризу сачинѣнъ, орудіе е врло савршеногъ рода, а за удивленіе лепо и точно, такођеръ одъ позлаћеногъ туча израђено. Покрай нѣга налази се неколико разни већма или манѣ увеличаваюћи обективни сочивака, една очна цѣвъ (оснивача) у резерви, огледала, носительи, една микрошкопна размѣра дивне нѣжности, и многи за сматранѣ опредѣлени ситни предмети прилѣплѣни за стакло.

И овай Микрошкопъ има сандучићъ одъ махагона, у кои се савъ сместити и съ ключићемъ затворити може, и тако исто футролъ одъ коже. Микрошкопъ чини се да е већъ био употребляванъ, но тако е савршено сачуванъ, као да е новъ.

Обадва ова орудія, као што већь рекосмо, сусу найблагороднїегъ скупоцѣногъ и савршеногъ рода, коя законе науке оптическе и чудна появленія светлости на удивленія достойный начинъ обясняваю и потврђую, и зато бы збирки нашой физикални орудія на найвеће украшеніе, учећой се младежи на велику ползу, а и самомъ Высочайшемъ Правительству на честь служила, кадъ бы се за истый физикалный кабинетъ набавила".

Из других аката видимо да ректор Лицеума извештава попечителство да је телескоп и микроскоп „исправно примио и у надлежной Кабинетъ оставіо."

Између аката попечителства просвештења за 1847 годину налази се и један мало детаљнији програм предавања из физике и то: (50):

„I. У уводу изложена су главна понятія о природи, о природнымъ появленіяма тѣлеснимъ, о начину испытиваня природе, далѣ польза и раздѣленіе ове науке.

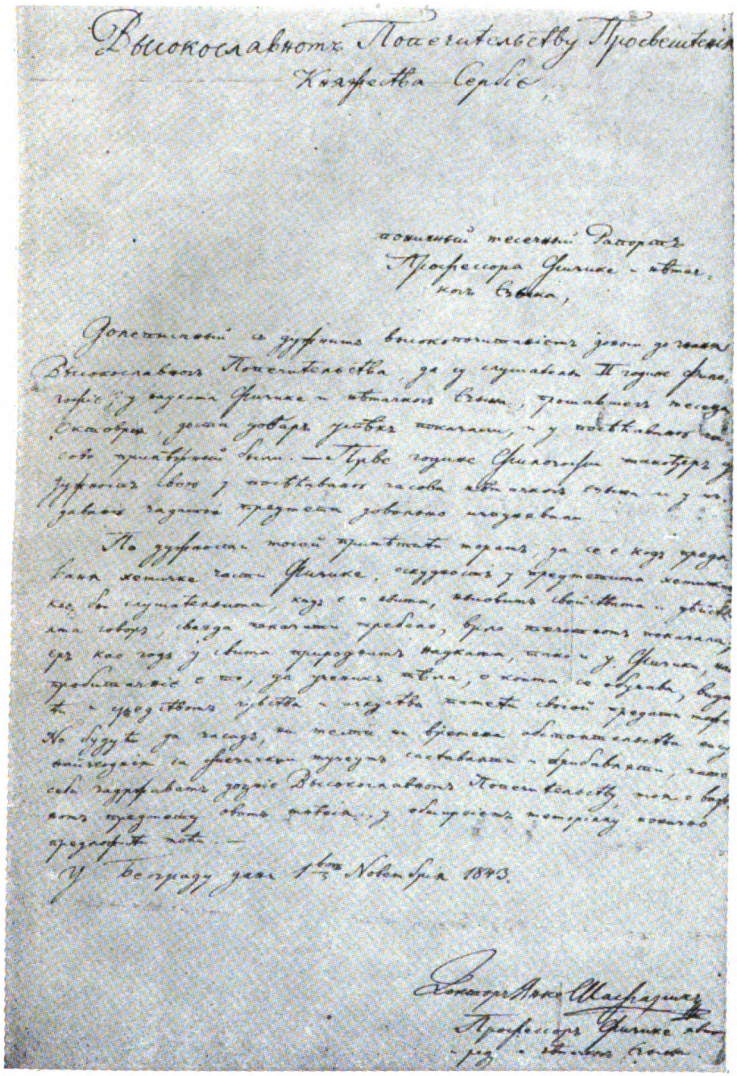
II. У Обштой физики, а именито у *части йервой* ове изложена е: Наука о тѣлу, тако да су у *Глави* Iвой описана општа свойства свю тѣла, а у *Глави* IIгой изложена е: Наука о основнимъ силама природе у тѣлима дѣйствуюћимъ. У *части другой* предавано е: Наука о поособнимъ свойствама тѣла, и на овимъ основаной различности њиовой, и то у *Глави* Iвой о различности састава тѣла, а у *Глави* IIгой о различности сложена тѣла.

III. У поособной физики, предавана е: *часть йерва*: Основна хемія, и то у *Глави* Iвой Наука о правоосновцима, у *Глави* IIгой о хемичкомъ сродству и сложенимъ тѣлима, и у *Глави* IIIой о хемичкимъ пословима и походима; особито изложенъ е походъ времня. У *части другой*, Основной Механики, говорено е најпре о движенію и равновѣсію у обште, далѣ у *Раздѣлу* Iвомъ предавана е Механика тѣла стална, у *Глави* Iвой о движенію и равновѣсію тѣла стални, у *Глави* IIгой о простимъ справама".

У другомъ школскомъ течењу слушатељима II године мудрословија предавано је:

„I. Наука о воздуху, и ту е говорено о свойствама воздуха физическима, о притискиваню воздуха на тѣла у њему налазећа се, и о орудіяма къ опитима воздушнимъ нужднима: воздухомѣру, воздушномъ шмрку, магдебургскимъ полушарїяма, картезіевомъ ђаволу, бунару на шмркъ и т. д.

Digitized by Google



Сл. 5 — Месечни извештај професора Јанка Шафарика о успеху ђака из 1843 године

Digitized by Google

Digitized by Google

Далѣ предавана е: поособне физике *часть трећа*, то есть Наука о неизмѣрнимъ вештествама, и то у: *Глави* Iьой: Наука о топлоти, о свойствама топлоте, о вѣнимъ дѣйствіяма на остала тѣла; о топломѣру; о начинама произведеня топлоте, о появленіяма воздухокруженія нашегъ на топлоти основанима, као што су: ветеръ, испареніе, магла, облакъ, роса, киша, снегъ, мразъ, ледъ и т. д. У *Глави* IIгой: Наука о Светлости или Оптика, раздѣлена Iво на Оптику у строжіемъ смислу, или науку о разпространяваню светлости праволинейномъ, где е говорено о орудію виђеня оку; 2го на Катоптрику или Науку о одбіеной Светлости, где е предавано о равномъ дубастомъ и пупчастомъ огледалу; и 3ће на Діоптрику или Науку о преломлѣной Светлости, о стакленимъ сочивкама, и на овимъ основанимъ орудіяма оптическимъ, ситногледу, далекогледу и т. д. Далѣ изложена е 4то Наука о бояма. У *Глави* IIIой предавана е: Наука о Електричности и Галванизму; а у *Глави* IVтой Наука о Магнетности. За тимъ следовала е: I. Физичка Астрономія или Наука о небеснимъ тѣлесама, особито о нашой сунчаной системи, и II. Физичко Землѣписаніе, то есть Наука о Шару Земномъ, нѣговомъ движенію и нѣговим свойствама“ (в. сл. 6).

Професор *Шафарик* радио је и на стварању српске терминологије из физике јер у једном чланку Константина Бранковића[1]) налазимо да је 1844 године на седницама Друштва српске словесности „узело в выше редовни членова неке предмете на израђиванѣ“ с тим да „редовни членови свакій по своме благоразсуђенію изабраный предметъ изванъ засѣданя израђую, и топрьъ готоьъ Друштву овоме на размотренѣ подносе.“ Даље видимо да је Друштво примило „одъ поводины' членова изванъ засѣданя израђене послове, а имено Г. Дра *Янка Шафарика* „Назывословне речи изъ генералне фисике“ и т. д.

Почетком 1847/1848 школске године професор *Шафарик* тражи (51) „да се за попуненѣ 'физикалногъ кабинета, къ онимъ орудіяма ков заведеніе наше вѣнъ притяжава слѣдующе справе и орудія као неоходимо нуждна набаве“:[2]).

I. Къ Науки основне Механике: 1. Атвудова справа паданя. 2. Добре ручне теразіе. 3. Єданъ добаръ кантаръ. 4. Теразіе за меренѣ относне претеге. 5. Двоструки ошилякъ идући у висину. 6. Хинечка лутка коя се премеће. 7. Хинечке лутке на ужету или на игли стоеће.

II. Къ науки о воздуху: 8. Воздушна запалываюћа справа. 9. Воздушна или ветрена пушка. 10. Воздушный Ареометеръ. 11. Воздухомѣръ. 12. Натега за киселине. 13. Танталова чаша. 14. Волшебный левакъ. 15. Воздушный шмркъ са къ нѣму принадлежаћимъ орудіяма. 16. Магдебургски полушари. 17. Обичный Ареометеръ.

III. Къ Науци о Топлоти: 18. Брегветовъ металный топломѣръ. 19. Сосировъ Влагомѣръ.

IV. Къ Науци о Светлости: 20. Троугальникъ стаклени. 21. Оптичкій млинъ. 22. Тамна оптичка комора. 28. Волшебный фенѣръ. 24. Калейдоскопъ. 25. Сунчани Ситногледъ.

V. Къ Науци о Електричности и Магнетности: 26. Обычный Електромѣръ. 27. Електричный пиштоль. 23. Куломбовъ Електромѣръ. 29. Електрична игла. 30. Магнетъ 31. Електромагнетъ.

VI. Къ Науци Основне Хеміе: 32. Кутія съ хемическимъ испиталама.

---

[1]) Гласник Друштва српске словесности I, 208 (1847)

[2]) У оригиналу називи су дати на српском и немачком језику.

Digitized by Google

VII. Къ Основной Астрономіи: 33. Карте небески созвѣздія".

На крају професор Шафарик моли попечителство просвештења да му се дозволи „осимъ гореспоменутогъ врло нуждногъ попуненія физикалногъ кабинета, да се нѣму пуномоћіе даде къ правленю физички а нарочито хемички опита нуждне справе и матеріе у свое време трошкомъ Правительственимъ набављяти".

На тражење попечителства да мало детаљније објасни свој захтев професор *Шафарик* одговара: „Дозволенѣ, да могу узимати на правителствени трошакъ нуждне къ опитима физичкима ствари, разумевамъ тако, да могу 1) из правительствене Апотеке нуждне ми къ хемичнимъ опытима вештества узимати; 2) потребне къ истимъ опытима чаше, шолѣ, у обште судове куплги, 3) кодъ овдашньи занатлія, стругара, столара, бравара и т. д. по потреби какво орудіе или моделъ, разне ситници дати начинити. Све ово неће много стати, но напредъ немогу знати шта ће ми све требати, єръ досадъ мало што и имамо у кабинету, я дакле молимъ, да се конте или рачуни кое у овомъ смотреню одъ трговца или майстора у свое време поднео будемъ, или одъ Висококословногъ Попечителства или пакъ одъ Лицеумскогъ Ректора уваже и исплате" (51).

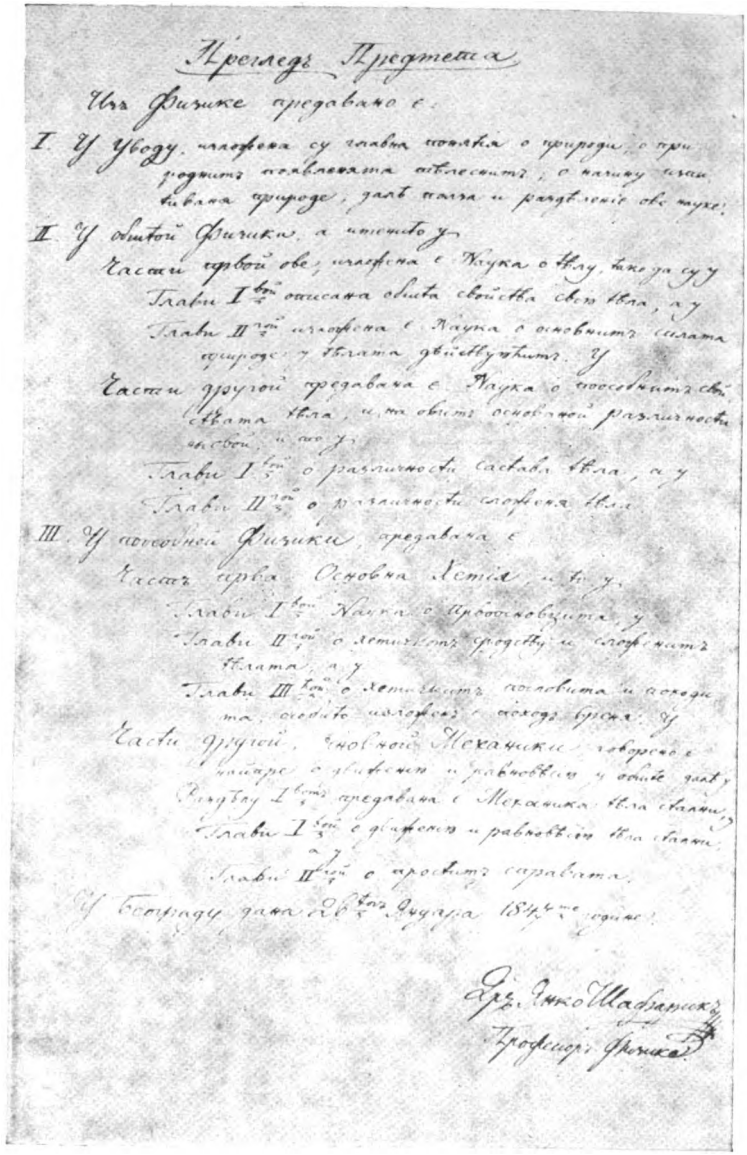
Јуна 1849 године после смрти професора Обште историје *Исидора Стојановића*, попечителство просвештења решава да се *Јанко Шафарик* премести на катедру Обште историје а да се за професора физике постави доктор *Вук Маринковић*. У предлогу који попечителство шаље кнезу налазимо да „Г. *Маричковић* є дояко лѣкарску дужность свою одправляо у Новомъ Саду. Лепо о нѣму име, кое га є по страданію нѣговомъ и до насъ пратило, обште му є овдѣ уваженіе задобило. Између осталихъ наука нѣму є физика найвећма омилѣна была: сведочанство о томе, што ю є овъ за време практицираня своегъ совршено израдіо быо, но сада при обштой несрећи у пожару изгубіо" (52).

На предлог попечителства просвештења кнез 7 јула 1849 године потписује указ о постављењу *Вука Маринковића* за контрактуалног професора физике (53) на Лицеуму а 1 септембра исте године *Маринковић* потписује уговор са попечителством просвештења (52) (в. сл. 7). Године 1858 он прелази у српско поданство (54) а 16 септембра исте године буде постављен за дејствителног професора физике на Лицеуму (52).

О школском раду и о програму предавања професора *Маринковића* најбоље говори његова књига „Начела физике" коју је он написао већ крајем 1849/1850 школске године, т. ј. у следећој години по доласку на Лицеум.

Школска комисија којој је био послат овај уџбеник одмах извештава попечителство просвештења да је прегледала „дѣло професора физике „Начела физике" определѣно за явно наставленѣ школско; и пошто се увѣрила, да є дѣло у свакомъ смотрею цѣлисходно и тако валяно сочиненно, да ће не само учећой се младежи нашой, него и целомъ читаюћемъ Обштеству Српскомъ на велику ползу и поученѣ служити и у обште књижество Српско обогатити" и решила је попеленѣ уведе". Школска комисија предлаже попечителству „изъ призренія на обште понятный и ясный слогъ, коимъ є ово важно, любопитно и обштепотребно дѣло списано, и на знаменитый трудъ, кои се по огромности нѣговой за израђенѣ нѣгово изискивао" „да Г. Сочинителю изволи дати награду найманѣ одъ сто комада цесарскоі' дуката" (55).

Digitized by Google



Преглед Предмета

Из Физике предавано је:

I. У Уводу, изложена су главна поглавља о природи, о природњим особинама тијесним, о начину сазнавања природе, даље подјела и разврстање ове науке.

II. У општој Физици, а имено у

Части првој ове изложена је Наука о Телу, шта су у

Глави I^{ва} описана општа својства свих тела, а у

Глави II^{га} изложена је Наука о основним силама природе у телима двојствујућим. У

Части другој предавана је Наука о посебним својствима тела, и то општи основаји разлике међу собом, и то у

Глави I^{ва} о разликости састава тела, а у

Глави II^{га} о разликости облика тела.

III. У посебној Физици, предавана је

Часть прва Основна Летија, и то у

Глави I^{ва} Наука о Тежини, у

Глави II^{ром} о летећим продуктима и слојевитим телима, а у

Глави III^{ћа} о летећим тијелима и односима особито изложен о односу броја. У

Части другој, Основној Механици, говорено је о тачки о равнотежи и равновјесју у опште дате, Књигу I^{ва} предавана је Механика тела сталних.

Глави I^{ва} о равнотежи и равновјесју тела сталних,

Глави II^{ром} о кретању тијела.

У Београду дана 20^{ога} Августа 1847^{ме} године.

Др. Јанко Шафарик
Професор Физике

Сл. 6 — Програм предавања из физике професора Јанка Шафарика из 1847 године

Digitized by Google

Digitized by Google

Књига „Начела физике за своє ученике и за самоуке“ коју је написао *Вук Маринковић* „Медицине Докторъ, у Лицеуму Княжества Србскогъ физике Професоръ, Друштва Србске словесности р. членъ“ са VI литографисаних таблица штампана је у Београду 1851 године „при правителственой књигопечатньи княж. Србскогъ“. У предговору професор *Маринковић* пише да су му за његову књигу послужили као извори „славни списатељи: *Шолцъ, Баумгартнеръ, Најманъ* и *Миллерь*; па онда *Пуилѣтъ, Ајвенлоръ, Марбахъ, Хелмутъ, Фрикъ, Шедлеръ, Шеѓловъ, Демаретъ, Реньолтъ, Делфсъ, Јанъ, Литровъ, Споршилъ, Хумболтъ, Кемпцъ* и іоштъ нека періодна дѣла“ и да је он бирао „што є за починателѣ лакше, и што на будућій животъ и опредѣленѣ ньіово уплива имати може“.

У књизи „Начела физике“ професора *Маринковића* налази се и једно веће поглавље из хемије и то: „О разнородномъ, природу єдно на друго дѣйствующи' матерія' меннюћемъ, или хемичномъ сродству (глава VIII) и „Сматранѣ поєдины стихія“ (глава IX).

Када је 1853 године хемија била издвојена као засебан предмет, наставу из хемије и технологије примио је новопостављени професор *Михаил Рашковић*[1]) (56). Програми предавања из ових предмета за 1853 годину не налазе се у сада приступачном архивском материјалу, али постоје програми предавања из 1861 године (57) који су, како изгледа из спроводног акта ректора Лицеума, веома слични оним из 1853 године.

Из једног распореда предавања из 1851 године видимо да је за предавање физике било одређено у II години Мудрословија по 10 часова недељно (58).

Одмах по свом постављењу за контрактуалног професора физике на Лицеуму *Вук Маринковић* подноси попечитељству просвештења списак „она оруђа и справа физичне, коіа, окромѣ већь наручени, іоштъ за одвећь нуждна налазимъ“ (59). Али пошто по томе 1849 године ништа није било рађено, прсфесор *Маринковић* се 4 августа 1850 године поново обраћа попечитељству са

„важность и крайню потребу єстествословны и физикалны наука у данашнѣмъ времену, када сваке државе благостанѣ и напредакъ одъ ти наука зависе, и кадъ се ови народи у развияню и присваяню естествословія а и физике међу собомъ надмећу у опширно доказива и мислимъ да нужде ніе. Безъ сходни пакъ справа и оруђа нити учитель у физикалнимъ наукама, по своіой природи опитнимъ, напредовати нит' дужность свою, поглавити задатакъ свога живота, према своимъ ученицима валяно чинити не може“. Даље професор *Маринковић* моли попечитељство да се набави „у списку приложеномъ назначено преко нуждно оруђе кое ће све єдва 7—800 форинти стати“(60).

Приложени списак је на немачком језику и подељен је према разним поглављима физике на следећи начин:

---

[1]) О Михаилу Рашковићу види Гласник хем. друштва Београд, 19, 461 (1954).

Dynamik: Parallelogram der Kräfte mit nötigen Gewichten. Hebel mit Eintheilung und Gewichten für Erklärung des Gesetzes des Hebels. Dynamometer. Brückenwaage als Model. Federwage. Hydrostatische Wage. Schwungmaschine für Erläuterung der Centralbewegung. Communicirende Röhren von Glas verschiedener Weite und Grösse. Vorrichtung um den Gewichtsverlust untergetäuchter Körper zu zeigen Nicholson's Areometer. Areometer mit Scalen von Glas. Etliche Haarröhrchen. Heberbarometer mit verschiebbaren Scale u. Nonius. Glasrohr auf einer Scala für das Mariotte'sche Gesetz. Luftpumpe mit 2 verticalen Cylindern und Zubehör. Recipient mit Stopfbüchse. Magdeburger Halbkugeln. Weckerwerk zu Schallversuchen im leeren Raume. Gefrieren des Wassers im leeren Raume. Fall der Körper eben daselbst. Flintenschloss für leeren Raum. Windbüchse samt Zubehör. Luftballon aus Goldschlägehaut. Bohnenbergers Maschine Atwoods' Fallmaschine.

Schall: Monochord mit sechs Saiten.

Licht: Prisma von Flintglas. Camera obscura et lucida. Zauberlaterne. Farbenpendel. Etliche und verschiedene Linsen.

Magnetismus: Hufeisenmagnet mit Anker. Magnetstein mit Armatur. Declinatonium u. inclinatonium.

Electricitaet: Goldblatt- und Strohbahn Electrometer. Electrophor von Hasz. Henley'scher Auslader. Franklinische Tafel. Zwei Zamboniche Säulen mit einer Pendel. Galvanische Batterie mit 6 constanten Elementen. Ein Wolhaston'sches Element. Hufeisenförmiger Electromagnet.

Wärme: Differentialthermometer nach Leslie. Metallene Kugel mit dazu passenden Ringe. Pyrometer, Eisenstab durch alcoholflamme angerust mit Zeigerwerk. Haarhydrometer von Saussure. Hydrometer von Daniel. Pulshammer. Pneumatisches Feuerzeug.

Еданъ художествени костуръ.

Попечителство просвештења одмах доставља Државном Савету списак тражених инструмената и моли да се они што пре набаве „и то утолико пре, што в и суседна држава Аустрія важность нашега Лицеума признала, и са свимъ га са постоећимъ у њој универзитетима сравнила“ (60).

Набавка ових „физикалних оруђа“ била је делимично извршена 1852 године, јер ректор Лицеума почетком школске године извештава попечителство просвештења (61) да је

„Физикалный кабинетъ у комъ су се досада орудія физикална за Лицеумъ чувала, есть една нешто 2° и 2′ у дужину и 1° и 3′ у ширину имаюћа сарачака, коя е и пре летошнѣ набавке новы орудя за свое опредѣленіе потесна была, и у коіой се сада осимъ такви орудія што се у еданъ орманъ сместити могу, іоштъ и гломазнія орудія, као велика шеталица, неки видови макара, маня и већа машина електрическа, и друга, за неволю смештена налазе, а у кою ће и еданъ асталъ морати доћи. При овой тескоби и запремини нарочито одъ стаклены' орудія, коя се лако найманьомъ необзрителносћу свалити, разбити и покварити могу, едва е саветно четиръ-петъ лица, приликомъ чиненя опыта у кабинетъ увести, да се небы орудія свакій часъ изъ нѣга у пространію школу преносила и тако на овай другій начинъ опасности квара излагала. Како пакъ у другой години филозофіе ове године 15 само редовны' ученика има; а на опыте физикалне покадкадъ и други млађи и старіи ученицы, а и млађи чиновници долазе; а како е къ томе сасвимъ несходно цѣли, да се нека, како за свакодашня примѣчанія нужна, тако и красно израђена орудія, као што е н. п. барометеръ, хигрометеръ и т. п. у орману, безъ сваке полze као у тами сакривена држе; него е управо погребно, да се у соби на видику на свомъ постояномъ месту поставе, што у тескоби због опасности квара неможе“. Даље Ректор Лицеума моли попечителство да се за физикални кабинет уступи соба учитеља начертања *Дерока*.

Digitized by Google

Уговор

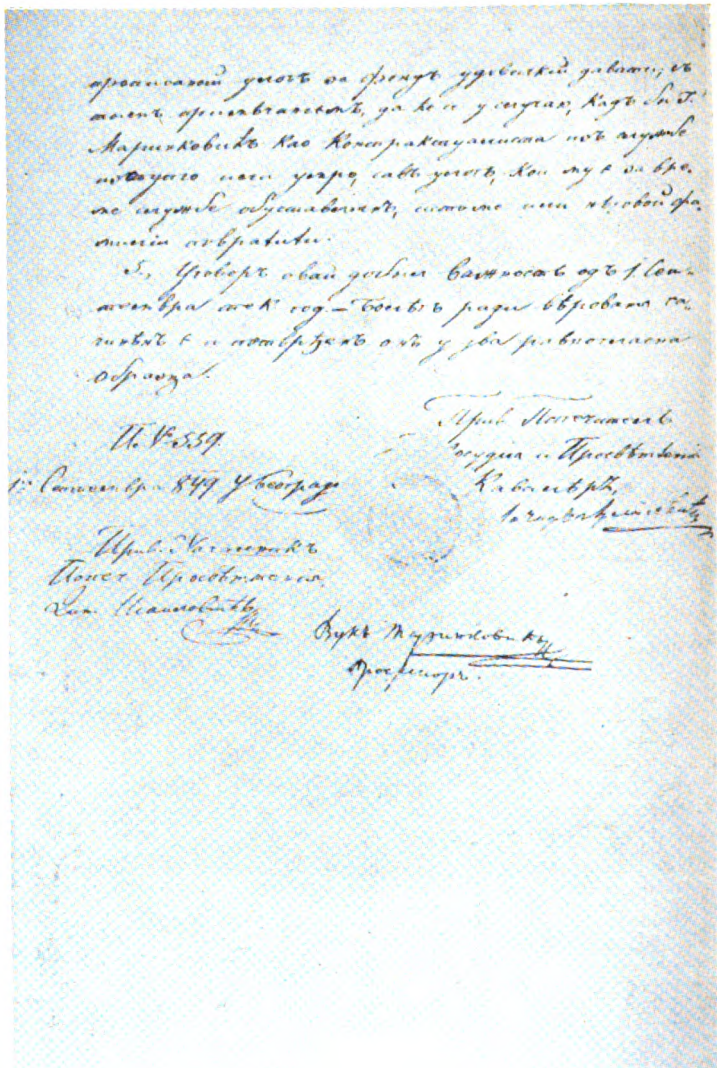
Као с једне стране Министарство Просвећења и Црквених Послова Краљевине Србије, а с друге стране, г. Сука Маринковића, као странац, ступају у погодбу:

1. По Високој одлуци Његове Светлости од 7. Јуна 1899. године Бр. 919. г. Министарство Просвећења г. Сука Маринковића за доцента Физике при Великој школи, одређује, да предаје у Београду 600 часова, који ће редовно одређени Распоред часова одређивати.

2. Г. Сук Маринковић дужан је сем предавања своје науке по одређеном распореду часова водити још и вежбања и приватно упућивати своје ђаке, но не сме ове своје наставне послове Министарство Просвећења у спомињање ретког Завода подводити под своје потребе сразмерно.

3. Ако би Министарство Просвећења г. Сука Маринковића одпустити хтело, или ако би он сам ступању свој отказати хтео, то ће дужан буде старао другог уредног за три месеца наперед Конзеју учинити одређено одказати.

4. Г. Маринковић обвезао се, према Високој одлуци од 30. Ап. ов. Бр. 1096. ове своје



Сл. 7 — Уговор између попечителства просвештења и професора Вука Маринковића

Digitized by Google

Али је главна набавка „физикалних оруђа" била извршена тек много касније. Крајем 1854 године професори Лицеума су упутили главном инспектору школа једну претставку у којој истичу „ползу естествены наука кою оне данась свету приносе, а коима се слободно рећи може да цѣломъ благостаню рода човеческогъ за основу служе" и моле инспектора да издејствује за потребне набавке 10.000 форинти. Главни инспектор одмах доставља попечителству претставку професора Лицеума уз своје мишљење да би се сума од 10.000 форинти могла смањити на 6.125 фор. и 49 кр. сребра. Између осталог он предлаже да „модели за набавку кои изискуе се 3672 фор. и 30. кр. за предаванѣ Технологіе могу се замънути начертанимъ фигурама и могу быти набавлѣны онда само, кадъ у новомъ Зданію заведенія буде више простора, у комъ бы се тій предмети могли не само сместити, но и опиты производити" али сматра да је потребно да се набаве „хемичны апарате" за 3.699 фор. и 3 кр. и „физикална оруђа и справе" за 1.370 фор. и моли попечителство за одобрење потребних кредита.

По одобрењу тражених кредита инспектор Симоновић извештава попечителство да је „Совѣтъ Лицея, желећи новце, што корисніе употребити" „заключіо є како ће нуждно и корисно быти, да се професори Лицея *Др. Маринковићъ* и *Рашковићь*, у Бечь ради набавке дотичны предмета пошлю" (62).

Даља преписка о овој набавци је изгубљена али имамо податке да је професор *Рашковић* у априлу 1856 године тражио једну собу „где може сместити куплѣне за хемическій лабораторіумъ апарате" и „єдну часть подрума, да смести матеріалъ за свой лабораторіумъ" (63).

После смрти професора *Маринковића* (7 августа 1859 године) катедру физике понова прима професор *Шафарик* (64). У кондуит-листи професора лицеума (65) од 17 фебруара 1860 године налазимо да је професор *Шафарик* у току 1859/1860 године предавао на Лицеуму физику, физикалну географију и метеорологију.[1])

Осим *Јанка Шафарика* јавио се за професора физике из Беча још један кандидат *Константин Алковић* правителствени питомац и будући професор физике на Лицеуму (66). Али је његова молба 1860 године стављена у архиву са мотивацијом да је место попуњено.

Јанко Шафарик је остао на Лицеуму као професор физике све до 18 маја 1861 године када он моли попечителство да га премести за библиотекара и чувара музеја (67). Попечителсто даје своју сагласност на премештај *Шафарика* јер сматра да би он „као библіотекаръ радіо бы тай посо

[1]) У овој кондуит-листи нашли смо необјављене податке о професору *Михаилу Рашковићу*, и то да је он гимназију свршио у Великом Вараду и да је пре доласка на Лицеум био „практикант при Рударству у Ц. К. служби".

као особитъ зналанъ и съ особитомъ любавлю, докле у Лицею съ едне стране, као што самъ каже нѣга издаю прси, а съ друге попунѣнѣмъ нѣговогъ места млађимъ човекомъ добили бы се яча ємства за темельніе предаванѣ физике, као науке, коя свакимъ даномъ тако знатне напретке чини". Професор *Шафарик* је 7 јула 1861 године био разрешен дужности (68) а истовремено је у Српским новинама расписан конкурс за професора физике на Лицеуму.[1])

На овај конкурс се одмах јавило пет кандидата и то: *Лазар Облучаревић* „провизорна Рачуноиспитателя котроле одправляюћи дужность", (69) *Др. Франц Тесер* „контрактуални привремени физикусъ окружія Валевскогъ", (70) *Константин Алковић*, (71) *Димитрије Нешић* (72) и *Стеван Јовановић*. (73) Сви су ови кандидати завршили београдски Лицеум и, осим доктора *Тесера*, били су правителствени питомци[2]). Пријављени кандидати су поднели уз своје молбе и уверења Бечке политехнике и Политехнике у Карлсру-у а доктор *Тесер*, у својој молби пише: „као доказъ съ каквомъ самъ прилежношћу, и съ каквымъ самъ успѣхомъ поменуте науке већъ у младости своіой загрліо, имамъ честь показати сведочанство са Лицея однешено, па да бы одостовѣріо, да самъ са истомъ любавлю се у поменутимъ предметима, чакъ до сада упражнявао, наговештавамъ, да самъ готовъ положити и строгъ испытъ изъ физикалнихъ предмета на коме му драго универзитету до године дана, ако бы се то одъ професуру тражећихъ взхтевало". (70). Али су молбе ових кандидата остали без одговора више од године дана.

Наставу из физике на Лицеуму у току 1861/1862 и почетком 1862/1863 године морао је примити професор хемије и технологије *Михаил Рашковић* о чему налазимо потврду у кондуит-листи професора Лицеума за 1862 годину (75). У истој кондуит-листи налазимо необјављене податке о *Михаилу Рашковићу* и то да „Правителство га є слало у Майданпекъ за комесара техничкогъ" и да „у техничкой радионици врло є често радіо послове препоручене му одъ Правителства[3]).

Даље из једног акта ректора Лицеума од 13 септембра 1862 године читамо да „увидивши Совѣтъ Лицея, да професори за упражнѣне

---

[1]) Српске новине, 1861, 87, 462

[2]) Попечителство просвештења је 1856 године послало десет „по науци и владаню одличны младића у стране образоване землѣ, да се у разныхъ струкама наука усавршаваю". Међу њима у Беч су били послати: *Димитрије Нешић* „за инџинирство", *Константин Алковић* и *Светозар Радовановић* „за математичке науке" а *Лазар Облучаревић* и *Стеван Јовановић* „ради изображенія у вышимъ техничкимъ наукама" у бечки Политехникум (74).

[3]) О овоі радионици његов савременик *М. Милићевић* пише следеће: „Радионица је ова благодарећи професору г. *М. Рашковићу*, тако уређена, да не само како ваља подмирује школску потребу, него је једина за све анализе, за које се потреба осети у држави." (Гласник Српског ученог друштва, VII, 123 (1868).

Digitized by Google

лицејске катедре постављени нису, а време за новый течај већ започиње, ніе пропустіо у ючерашньой седници по могућности побринути се о заступаню упоразнѣне катедре, на овай начинъ: да катедру физике, сходно § 28, 3 Устроенія Лицея, и ове године као и лане заступе професори Лицея г. г. *Панчићъ* и *Рашковићъ* и да по томе прваый Метеорологію и Физикалну Географію а другій Физику предае" (76).

Из једног распореда предавања на Лицеуму из 1862 године (77) видимо да је професор *Рашковић* требао да држи недељно 4 часа предавања из хемије, 4 часа из технологије и „хемичне практике„ и 4 часа из физике, што се свакако може сматрати као врло солидно оптерећење.

У Државној архиви НР Србије сачувани су програми из хемије, хемичне технологије, аналитичне хемије и физике из 1861 године (57) које потписао: *„Михаилъ Рашковићъ* професоръ Хеміе и хемичне Технологіе".

У спроводном акту ректор Лицеума извештава попечителство просвештења да „ни лане, ни ове године програми предаваня тога ради нису у засѣданію Совѣта Лицейскогъ прегледани, што се ни еданъ професоръ ніе явіо, да бы радъ быо шта у своме досаданѣмъ програму мењати, а програмъ свію предмета, іоште, кадъ е Устроевѣ Лицея (1853.4) у животъ ступило, преко Главногъ Инспектора школа послати су данашнѣмъ Попечителству Просвете, и оноій е емично одобрило". Наводимо ове програме у оригиналу (57).

Програм из Хеміе

1. Определенѣ Хеміе. — Разделенѣ тела; раздељивост матеріе. — Станѣ наслаганя тела. — Хемично сродство. Закон о единеню стихія са кисеоником. — Знаци за специфично определенѣ тела. — Кристалне форме. — О справама, коима се служимо за хемично пословань и о хемичном послованю. — 2. Хемична Номенклатура. Нужност нѣна. — Єдиненя: киселине, базис и соли. — Распознаванѣ и разликованѣ ньихово по ньиховом саставу. Правленѣ ньихових имена. — Владанѣ воде према киселинама и базису. — Легиранѣ. — Амалгамиранѣ. — Окончењ, кое се дае, кад се металоид са металоидом или са металом едини. — Знаци и формуле, кои се употреблюю у Хеміи. — О томе, како Хемици деле проста тела и о правилности тог деленя. 3. Добиванѣ кисеоника. Нѣгова свойства. — Гасометер, нѣгово употребленѣ и свойства нѣгова. — Сажиганѣ у кисеонику. Добиванѣ водоника и нѣгова свойства. — Добиванѣ хлора и нѣгова свойства. — Добиванѣ флуора и нѣгова свойства. 4. Добиванѣ азота и нѣгова свойства. — Састав атмосферског ваздуха и о томе, да ли е смеша или единенѣ. — Сажиганѣ у ваздуху. — Добиванѣ сумпора и нѣгова свойства. 5. Свойства угленика и нѣгово добиванѣ. — Добиванѣ фосфора и нѣгова свойства. — Добиванѣ јода и нѣгова свойства. — Добиванѣ арсеника и нѣгова свойства. 6. Околности у коима се едини кисеоник са водоником и свойства воде. — Добиванѣ хлороводоничне киселине и нѣна свойства. — Добиванѣ флуороводоничне киселине и нѣна свойства. Добиванѣ сумпороводоничне киселине и нѣна свойства. 7. Добиванѣ Амоніяка и нѣгова свойства. Уплив металоида, водоничних и кисеоничних киселина на Амоніяк. Добиванѣ амалгама Амоніума, Хлорамоніума и угленокиселог Амоніяка. 8. Сразмерице у коима се може единити угленик са кисеоником и свойства ньихових единења. — Єдиненѣ силиціума са кисеоником и свойства единења. — Єдиненѣ бора са кисеоником. — Єдиненѣ угленика са азотом; нѣгово добиванѣ. — Правленѣ ціяноводоничне киселине. — Сразмерице у коима се едини угленик са водоником и свойства ових единења. 9. Физикална и хемична свойства метала. — О солима уопште. 10. Добиванѣ каліума. Нѣгова свойства. Сразмерице у коима се едини

са кисеоником и нѣгове соли. — Добиванѣ угльенокиселог калія. — Правленѣ салитре. — Добиванѣ сумпорокиселог калія. — Свойства, саставне части и правленѣ барута. — Реагенціе по коима се познаю калія соли. 11. Добиванѣ натріума и нѣгова свойства. — Позната єдиненя натріума са кисеоником и ньихово добиванѣ. Соли натріума. Добиванѣ куйнске соли, соде, азотнокиселог натрона, силицїумкиселог натрона и сумпорокиселог натрона. — Реагенціе за натронове соли у раствору. 12. Добиванѣ калціума и нѣгова свойства. — Єдиненя калціума са кисеоником. — Соли нѣгове: угльенокисели креч и сумпорокисели креч. — Добиванѣ алуминіума и нѣгова свойства. — Єдиненѣ алуминіума са кисеоником и нѣгова свойства. Правленѣ порцелана. — Добиванѣ магнезіума и нѣгова свойства. Єдиненя нѣгова са кисеоником и соли. — Реагенціе на соли креча, алуминіе и магнезіе у раствору. 13. Добиванѣ цинка, калаја, олова, никла и кобалта. Ньихова свойства. Єдиненя са кисеоником, соли и реагенціе. 14. Добиванѣ гвожђа, антимона и визмута. Ньихова свойства, єдиненя са кисеоником, соли и реагенціе. 15. Добиванѣ живе, бакра; ньихова свойства, єдиненя са кисеоником, соли и реагенціе. 16. Добиванѣ сребра, злата и платине. Ньихова свойства, єдиненя са кисеоником, соли и реагенціе. 17. О еквивалентима. 18. Метод при испиту органичних тела. — Матеріе, коє рађа билѣ за време свога растеня; разликованѣ ових производа. Стихіе из коих е сложено билѣ. — Различност биля и узрок што се лако раздвая. Кліянѣ разног биля; начин на кои то бива. — Действо киселина и алкалія на бильно влакно; уплив узвишене температуре на бильно влакно при слободном приступу ваздуха а и онда, кад ваздух приступити неможе (сува дестилація). Производи несавршеног сажижаня каменог угльена и ньихово наличіе на производе, коє вулканска топлота у земльи прави. — Растваранѣ и труленѣ. 19. Рађанѣ хумуса, тресета, мрког и каменог угльена. — Тела у коима се налази и како се добива штирак, беланце биля, бильне сирне матеріе и леп. Претваранѣ штирка на гумy и шећер. Реагенціе коима шећер у раствору налазимо. Добиванѣ и чишћенѣ (рафинираньѣ) шећера. Действо топлоте и киселине на шећер. — Промена беланцегу подобних вештества действом труленя. 20. Претваранѣ шећера на шпиритус и овога на етер. — Правленѣ вина, пива, ракіе и шпиритуса. — Єдиненя етера са киселинама. — Претваранѣ шпиритуса на етер. 21. Масти и мастни олаи. Добиванѣ масти, ньихова свойства, процес при правленю сапуна. Добиванѣ стеарина и олеине киселине. — Добиванѣ ветренастих или етерних олая и ньихова свойства; правленѣ парфима, помаде, мирисног оцета, ликера и т. д. Добиванѣ смоле, гуми смоле, каучука и ньихова свойства. 22. Извлачна вештества и ньихово добиванѣ. — Добиванѣ фарбаних матерія. — Добиванѣ органичних базиса. — Добиванѣ органичних киселина. 23. Анорганске саставне части биля. Раненѣ биля. 24. Летрор. Испит са летрором и нѣгове реагенціе".

Програмъ изъ Технологиє

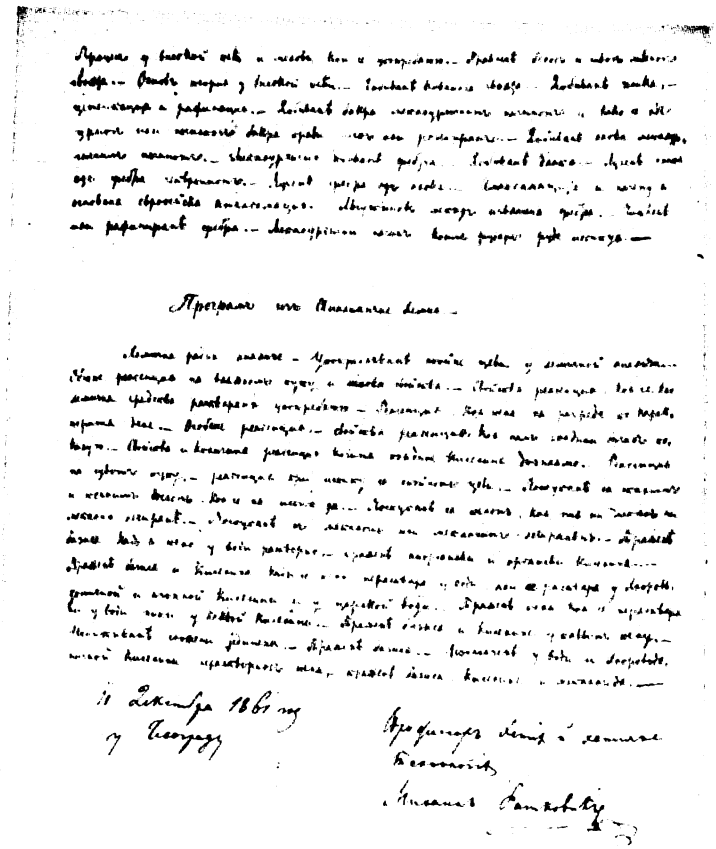
Цѣль Технологиє. — Сажиганѣ и материє коє употреблюемо за сажиганѣ. — Углѣнисанѣ дрвета, тресета, мркогъ и каменогъ угльена. Грянѣ соба. — Осветленѣ и о материяма коє се за осветленѣ употреблюю. — О добиваню стеарина киселине. — О правленю стеарина и лоянихъ свећа. — О светлећемъ гасу, о добиваню нѣговомъ дестилациомъ каменога угльена, чишћенѣ одъ катрана и одъ осталихъ странихъ части. — О пуненю гасометра и о томе како се у здания уводи. — Добиванѣ сумпора у Сицилии, Француской, Шлезии, Ческой и Саксонии. — Фабрикация енглеске сумпорне киселине. — Фабрикация саксонске сумпорне киселине. — О куйнской соли, о добиваню нѣномъ изъ морске и слане изворне воде. — Градиранѣ и лученѣ соли одъ воденогъ раствора. — О добиваню лужне соли. — О пепелу и нѣговимъ саставним частима. О количкоћи пепела у разнимъ растенияма. — Добиванѣ лужне соли у Шведской и Русии. — О апаратима у коима бива испараванѣ. — О излаганю сирове лужне соли жару да бы бела постала. — О добиваню природне соде. — Художествени начинъ добиваня соде у Француской одъ Лебланка. — О апаратима у коима се

Digitized by Google

Програмъ изъ Психологије.

С.Р.П. КРАЉ. ДРЖАВНА АРХИВА

Циљ Психологије — Састојци и закони тих појединости за саставе...
Удешавање духова. Односи њихови и Психичке појаве. Призив појава — Свесност и њене врсте, и за свесност употребити... О дубини свесности. О правилном осећању и лепоти свести — О односима међу појединим свестима — Психичка целина. Психички живот као целина. Психичке појаве као појединости. Психички живот као целина. Психички живот као целина. О сукобу осећања и воље, како се у свести збива... Појмови Субјекта и објекта. Француски Wundt, Lipps и Lehmann — Проширивање појмова субјекта и објекта. Проширивање појмова психичке појединости. — О будућој свести, и појмови њихови као покрет и сваки покрет воље — Градивни и крајњи појмови који садрже појединости... О односима међу њима... — О изразу и њиховим састављеним појмовима — О везаности појмова у разним психичким... Појмови душе свој и Шведској и Француској. — О везаности појмова у Кинеза себе посматрају... О односима покрета душе свој и Шведској и Француској. О дубини природе свој... Душевни живот појмова свој и Француској од Декарта — О посматрању у Кинеза се предмети посматрају и посматрају покрети свој. — Појмови механичке свој (сачма) — Појмови свој на наши мере рачун... — Појмови свој... Појмови свој... — Појмови свој Кинеза и обичаји и правила Кинеза... Проширивање појединости Кинеза... — Проширивање Јапон Кинеза... — Јапон као Кина Кинеза... Појмови Јапонаца — Кинеза и њихов посматрају у посматрању. — Кинеза у опреци... Појмови Кинеза у Шведској и Швајцарској — Појмови Кинеза — Кинеза појмови Кинеза... Посматрају сложе појмови и њихов посматрају у посматрању — Кинеза и њихов посматрају — Кинеза и њихов посматрају — Кинеза и њихов посматрају



Сл. 8 — Програм предавања из хемиске технологије и аналитичке хемије професора Михаила Рашковића

Digitized by Google

предузима растварање и испаравање сирове соде. — Добивање шпанiолске соде (барила) од биља које на обали мора расте. — Добивање стипсе. — Добивање галице. — Добивање борне киселине у Тошкани и прављење бората. — Фабрикација хлороводоничне киселине. — Фабрикација азотне киселине. — Хини или калија салитра. — Добивање азотокиселог натрона и његово употребљење у фабрикама. — Салитра у природи. — Добивање салитре у Шведској и Швајцарској. Плантажа салитре. — Теорија рађања салитре. — Испирање гомила салитрене земље и апарати у којима се то чини. — Прављење и уређење пећи за испаравање раствора салитре, — о појавама при испарављању течности, — луч̌ење куйнске соли, хлоркалиума од салитре при првом испаравању. — О баруту. — О угљену за барут. — Мешање смеше, сушење и пилирање барута. Барут у спрашеној форми и о узроцима зашто е хрђав. — Анализа барута. — История стакла. — О својствама стакла. — Деленье стакла по техничкой потреби. — Прављење шуплjег стакла, стакла за прозоре и огледала. — Прављење фарбаног стакла. — Добивање емайля, — позлаћено и посребрено стакло. — Добивање стакла које се у води раствара. — О глини и о упливу које стране материе на њу показују. — Разделење глине у технологичном смислу. — Фабрикация порцелана. — Печење и стаклисање порцелана. — Фарбање порцелана.— Добивање креча. — Гипс и начин како се пече. — Прављење брашна. — Печење леба. — Прављење штирка. — Фабрикация шећера. — Прављење вина. — Добивање ракије. — Добивање пива. — Фабрикация сирћета. — Прављење туткала. — Добивање фосфора. — Прављење различних фарбии. — Металургия. — Добивање ливеног гвожђа металургичним начином, — о својствима његовим, и о дејству које на њега показује фосфор, арсен, манган, бакар и и селен. — Шлака, смеша и додатак. — Процес у високой пећи и мехови кои се употребљују. — Прављење белог и сивог ливеног гвожђа. Основ теорие у високой пећи. — Добивање кованог гвожђа. — Добивање челика, цементация и рафинация. — Добивање бакра металургичним начином и како се од црног нечистог бакра прави чист или розетиран. — Добивање олова металургичним начином. — Металургично добивање сребра. — Добивање злата. Луч̌ење злата од сребра четвртином. — Луч̌ење сребра од олова. Амалгамация и на чему е основана европейска амалгамация. — Августинов методъ извлачения сребра. — Чишћење или рафинирање сребра. Металургични начин којим рудар руде испитује —

Програмъ изъ аналитичне хемие

Хемична радня анализе. — Употребљяване спойне цеви у хемичной анализи. — Обште реагенције на влажном путу и њиова свойства. — Свойства реагенция, које се као хемична средства растваряня употребљују. — Реагенције које тела на разреде по карактерима деле. — Особине реагенције, свойства реагенция, које нам поједини базисъ показују. Свойства и количине реагенция којима поједине киселине дознаемо. — Реагенције на сувом путу, — реагенције при испиту са спойном цеви. — Поступање са сталнимъ и течнимъ теломъ, које се на испитъ да. Поступакъ са теломъ, које ниje ни металъ ни метално легиранъ. — Поступање съ металомъ или металнимъ легиранъмъ. — Траженъ базиса кадъ е тело у води растворно, — траженъ анорганскi и органски киселина. — Траженъ базиса и киселина кадъ се тело нераствара у води, али се раствара у хлороводоничной или азотной киселини и у царской води. Траженъ тела које се нераствара ни у води, нити у каквой киселини. — Траженъ базиса и киселине у таквом телу. Испитиване сложени единења. — Траженъ базиса. — Изналазење у води и хлороводоничной киселини нерастворног тела, — траженъ базиса, киселине и металоида (в. сл. 8).

Из ранијих података видели смо да је професор *Михаил Рашковић* у току 1861/1862 године предавао на Лицеуму

осим својих предмета и физику, па према томе се између ових програма налази и програм из физике који је потписао „професоръ Хеміе и хемичне Технологіе Михаилъ Рашковиић".

Програмъ предаваня изъ физике

Уводъ. — Појавь – тела или матеріе – примѣчаніе – опитъ – основны узроци - естествени закони. *Глава прва.* Суштество матеріе - обшта свойства матеріе. *Глава друга.* О движеню и равнотежи. — Сударанѣ телеса. — Помоћница движеня. — Препречице движеня. *Глава трећа.* О привлаченю — земно привлаченѣ у већемъ растояню. Тежина — шеталично движенѣ. *Глава четврта.* Привлаченѣ у најманѣмъ растояню. — Саюзность или равнородно сродство. *Глава пета.* Наслаганѣ телеса. — Скристалисанѣ. — Стална тела. — Течна тела; капљичаво течна. *Глава шеста.* Меренѣ специфичне тежине. *Глава седма.* Течности ширљиве или воздуси. — Барометеръ. — Маріотеовъ законъ. — Далтоновъ законъ. — Оруђа: воздушни шмркъ — сабіячъ пневматичне каде. *Глава осма и девета.* О разнородномъ сродству — Лепљивость — Касасте цеви — Хемично сродство — Сматранѣ поединій знаменитій стихія — вренѣ. *Глава десета.* О звуку — простиранѣ звука. — Ячина звука, висина и дебљина звука. — Трептаня самозвучни телеса — трептаня одъ сабштеногъ звука. — Осећанѣ звука.

О немерљивимъ вештествама. Глава прва. О топлоти. — Термометеръ. — Движенѣ топлика — Специфични топликъ — Ладноћа — Промена наслаганя телеса — Пара и парне машине — Извори топлоте. *Глава друга.* О светлости. — Одбіянѣ светлости — преламанѣ светлости – расипанѣ светлости — фарбе — савіянѣ, интерференшія, и поларизація светлости. — О виду. — Огледала — Сочива — Оптична оруђа — Хемично дѣйство светлости. *Глава трећа.* О електрицитету — Махина електрична — Саобштаванѣ и подела електрицитета — електроноше — и неелектроноше — електрично привлаченѣ и одбіянѣ. — Супротни електрицитети — Франклинова табла, Клайстонова флаша, батерія, обарачъ. — електро-форъ и сабіячъ. *Глава четврта.* О Галванизму — Волтинъ стубъ — Опити съ галванскомъ батеріомъ — Цамбонинъ стубъ. електрохемія — животински електрицитетъ — електрисанѣ загреванѣмъ. *Глава пета.* О ма нетизму — магнетско привлаченѣ и одбіянѣ. — Правацъ магнета и земный магнетизамъ — Саобштаванѣ магнетизма — електромагнетизамъ — животински магнетизамъ.

У једном извештају Савета Лицеума од јула 1861 године (57) налазимо следеће интересантне податке у вези са наставом из хемије и то да:

„Совѣтъ Лицея имаюћи по смислу Устроенія дати III год. Лицеистима на израђенѣ наградоносна питања, одредіо є благовремено, те су таковы задата изъ хеміе и Обште Историе" и то изъ хеміе" за какву потребу служе азотно-киселе соли у Техники. У коимъ се државама налази салитра у природи, у коимъ предѣлама у Србіи и како се добива. Подъ каквимъ се околностима прави салитра у природи. Фабрикація салитре у Швайцарской, Шведской и Француской. Художно правленѣ салитрене землѣ. Теорія рађаня салитре. Испиранѣ салитрене землѣ, справе за испиранѣ салитреногъ раствора и рафинація сирове салитре. Претваранѣ кубичне салитре на призматичну. Анализа салитре. Анализа ташмайданскогъ кречно ъ камена и ташмайданске салитре. Какавъ бы се матеріялъ могао употребити за фабрикацію салитре у околини Београда и како?"

Као што смо раније видели професор *Рашковић* је био постављен за суплента физике и за 1862/1863 годину (76).

Digitized by Google

Међутим 22 октобра 1862 године Управа просвете неочекивано шаље молбе *Лазара Облучаревића, Др. Франца Тесера* и *Стевана Јовановића* ректору Лицеума с тим да Савет да о њима своје мишљење. Ректор Лицеума већ 27 октобра одговара министарству (78) да,

„Прегледаюћи ова свѣдочанства Саветъ Лицея видіо, да є најстаріи кандидатъ г. *Др. Тесерь*, іоштъ у оно време учіо Физику, к-дъ ова наука іоштъ овако ніе развіена была, и да по томе нѣму, као човеку, кои се одъ оно доба съ другимъ чимъ, а не физикомъ занимао, немораю познати быти резултати ове науке у новіемъ времену. Што се тиче два млађа кандидата, г. г. *Лазара Облучаревића* и *Стевана Јовановића*, Саветъ Лицея примеtіо є да су они, еданъ више другій манѣ времена, слушали само обшту физику, као што се она учи у техничкимъ институтима за техничке цели, а ни еданъ ніе слушао у едно и примењене гране физике, кое се по универсситетима и кодъ насъ предаю, т. е. Астрономію, Физикалну Географію и Метеорологію. Исто тако примеtіо є Совѣтъ Лицейскій, да се ни еданъ одъ ньи ніе довольно занимао ни съ Хеміомъ и Механикомъ кои'є основно познаванѣ за професора физике врло нуждно. — Најпосле Совѣтъ Лицейскій ніе нашао у сведочанствима и еданъ одъ ова кандидата, да су они слушали експерименталну физику, у коіой прилична є вештина нужна професору, кои има руковати съ нашимъ доста богатимъ физикалнимъ кабинетомъ.

Све ово узевши у расматранѣ Совѣтъ Лицейскій изявіо є ово понизно мнѣніе: да бы, поредъ све спремности свію кандидата за друге цели, у садашнѣмъ времену желити было, да у нашъ Лицей, где се физика не као обште образуюћа, него као стручна наука предавати има, за професора фіісике доће већма стручно приуготовлѣно лице."

На основу мишљења лицеумског савета министарство одбија молбе пријављених кандидата, али 29 октобра три нова кандидата подносе молбе за постављење за професора Лицеума и то: *Константин Алковић* (79), *Димитрије Нешић* (80) и *Светозар Радовановић* (81). Министарство шаље молбе пријављених кандидата ректору Лицеума на мишљење, а ректор одмах одговара министарству да:

„Совѣтъ Лицея скупивши се іуче" „сравніо є како просбе тако и приключена овима сведочанства г. г. *Свѣтозара Радовановића* иницира ужичкогъ, *Косте Алковића* и *Димитрія Нешића*, правителствены питомаца, и уверіо се, да бы сви просительи, по себи узети, были способни за тражена места. Затимъ є приступлѣно гласаню, кое се тиме свршило, што су се мнѣнія членова Совета сасвимъ сложила, да се катедра физике повери г. *Кости Алковићу*, а катедра математике г. *Димитрію Нешићу*" (79).

На предлог министарства кнез 30 октобра поставља „*Косту Алковића* правителственог питомца за суплента упражнѣне катедре физике" (82) а 1 новембра 1862 године *Алковић* прима наставу из физике на Лицеуму (82).

Константин Алковић је већ 27 новембра исте године затражио од министарства дозволу да може због својих приватних послова отпутовати у Беч а да ће њега у току његовог двомесечног одсуства заступати суплент математике *Димитрије Нешић* (83).

Историја кнежеско-српског Лицеума завршава се 24 септембра 1863 године када је била извршена његова реорганизација у Велику школу. Професор *Михаил Рашковић* и

Digitized by Google

суплент *Константин Алковић* су 26 септембра 1863 године били, заједно са осталим професорима Лицеума, постављени за професоре Велике школе и продужили су и даље да врше наставу из хемије, хемичне технологије и физике али већ у оквиру Велике школе.

Увод

Настава из физике и хемије на новооснованом књеже-ско-српском Лицеуму у Крагујевцу почела је 1839 године, т. ј. у другој години по његовом оснивању. Настава из хемије као посебног предмета почела је на Лицеуму тек после његове реорганизације, т. ј. 1853 године. Пре тога је хемија предавана у оквиру физике, о чему имамо податке већ из 1839 године, а наставу су вршили професори физике.

На основу оригиналних података добивених из Државне архиве НР Србије утврдили смо да је први професор физике на књежеско-српском Лицеуму у Крагујевцу требало да буде новосадски адвокат Јован Раић кога је попечитељство просвештења марта 1839 године позвало да дође у Србију и да прими наставу из физике на Лицеуму. Али Јован Раић септембра 1839 године није могао доћи у Крагујевац, па је наставу из физике на Лицеуму примио Константин Бранковић.

Први професор физике на Лицеуму Константин Бранковић држао је катедру физике врло кратко време и то од почетка школске године 1839/1840 до 8 децембра 1839 године, када на Лицеум долази као професор физике Антоније Арнот бивши редактор пештанских „Српских новина, или магазина за художество, књижевство и моду". Професор Арнот је држао катедру физике од 8 децембра 1839 године до своје смрти, т. ј. до 11 септембра 1841 године. После њега катедру физике заступа врло кратко време Сава Јовановић „доктор филозофије и суплент филозофических наука на Лицеуму" а 27 септембра исте године буде постављен на Лицеуму као професор физике доктор медицине Ђорђе Мушицки, физикус вароши Београда и бивши лични лекар кнеза српског Михаила Обреновића. Професор Мушицки води наставу из физике на Лицеуму све до 27 марта 1843 године када неочекивано подноси оставку на професорски положај. Наставу из физике поново преузима професор Константин Бранковић, опет на врло кратко време, и води је до 26 маја исте године када за професора физике на Лицеуму бива постављен доктор медицине Јанко Шафарик. Професор Шафарик води катедру физике упоредо са катедром славенске филологије све до 1849 године када после смрти професора Исидора Стојановића преузима катедру опште историје. На његово место долази 7 јула 1849 године доктор медицине Вук Маринковић новосадски лекар који води наставу из физике на Лицеуму све до своје смрти, т. ј. до 7 августа 1859 године. После њега катедру физике поново преузима

Digitized by Google

професор Јанко Шафарик и води је све до краја школске године 1860/1861 када је на своју молбу постављен за библиотекара и чувара Народног музеја. По његовом одласку катедру физике заступа професор Михаил Рашковић који је води поред наставе из хемије и технологије све до 1 новембра 1862 године када је за суплента физике постављен правителствени питомац Константин Алковић, који врши дужност суплента физике до 26 септембра 1863 године када бива постављен за професора физике на Великој школи. У току двомесечног одсуства Константина Алковића наставу из физике на Лицеуму је вршио суплент математике Димитрије Нешић.

Настава из хемије као посебног предмета почела је на Лицеуму 1853 године. Као први професор хемије и технологије 26 септембра 1853 године био је постављен Михаил Рашковић који је вршио наставу из тих предмета све до краја постојања Лицеума а затим је и даље водио као професор Велике школе све до 1872 године.

У раду је наведено више оригиналних докумената у вези са наставом из физике и хемије на Лицеуму (месечни извештаји о успеху ђака, програми предавања и спискови тражених наставних средстава).

Пријатна ми је дужност да се и овом приликом захвалим професору др инж. *Панти С. Тутунићу* на сталном интересовању које је он показао за овај рад и на помоћи коју ми је пружио у току сређивања података.

Користимо ову прилику да се захвалимо Управнику и особљу Државне архиве НР Србије на предусретљивости и помоћи коју су нам пружили у току прикупљања потребних података.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 22 марта 1955

SUMMARY

A Contribution to the History of the Instruction in Physics and Chemistry at the Liceum 1839—1863

by

Olga Djurković

The Instruction in physics and chemistry at the then newly established Liceum of the Princedom of Serbia in Kragujevac began in 1839, that is in the second year after it was established. The instruction in chemistry as a separate subject began at the Liceum only after its reorganisation, i. e. in 1853. Prior to that,

Digitized by Google

chemistry was taught together with and as a part of physics, of which there are data as early as 1839, the instruction being done by the professors of physics.

On the basis of the original documents furnished by the State Archives of the P. R. of Serbia, we have established that the first professor of physics at the Liceum of the Princedom of Serbia in Kragujevac should have been Jovan Raić, a Novi Sad lawyer, who was offered by the Ministry of Education (Popečitelstvo prosveštenja) in March 1839 to come to Serbia and be in charge of the instruction in physics at the Liceum. Jovan Raić, however, was unable to come to Kragujevac in September 1939, so that the teaching of physics at the Liceum was entrusted to Konstantin Branković.

The first professor of physics at the Liceum, Konstantin Branković, held the chair of physics only for a very short time, i. e. from the beginning of the school year 1839/1840 to December 8, 1839, when Antonije Arnot, former editor of the Budapest „Serbian Paper or Magazine for Art, Literature and Fashion" („Serbske novine ili magazin za hudožestvo, književstvo i modu") joined the Liceum as professor of physics. Professor Arnot occupied the chair of physics from December 8, 1839 till his death on September 11, 1841. In the chair of physics he was succeeded by Sava Jovanović, „doctor in philosophy and lecturer of philosophical sciences at the Liceum", but only for a very short time, since on September 27 of that year doctor in medicine Djordje Mušicki, the physician of the town of Belgrade and formerly private doctor of the Prince of Serbia Mihailo Obrenović, was appointed professor of physics at the Liceum. Professor Mušicki was in charge of the instruction in physics at the Liceum until March 27, 1843, when he unexpectedly resigned the position of professor. The instruction in physics was taken over again by professor Konstantin Branković, this time too for a very short period, namely until May 26 of that year, when doctor of medicine Janko Šafarik applied for that position and was appointed professor of physics at the Liceum. Professor Šafarik was in charge of the chair of physics parallelly with that of slavic philology until 1849, when, after the death of professor Isidor Stojanović, he took over the chair of general history. He was replaced on July 7, 1849 by doctor of medicine Vuk Marinković, a Novi Sad physician, who taught physics at the Liceum till his death on August 7, 1859. After Marinković, the chair of physics was again taken by Janko Šafarik, who was in charge of it until the end of the school year 1860/1861, when at his own request he was appointed librarian and custodian of the National Museum. After Šafarik's departure, the chair of physics was occupied by professor of chemistry and technology Mihail Rašković, who was in charge of it in addition to the instruction of chemistry and technology until November 1, 1862, when Konstantin Alković, a graduated Government fellow, was appointed lecturer of physics. He remained

Digitized by Google

in that capacity until September 26, 1863, when he was appointed professor of physics at the University (Velika škola). During Konstantin Alković's two-months absence the instruction in physics was done by lecturer of mathematics Dimitrije Nešić.

The instruction in chemistry as a separate subject began at the Liceum in 1853. On September 26, 1853 Mihail Rašković was appointed the first professor of chemistry and technology — he lectured these subjects until the Liceum was closed down, whereupon he continued lecturing at the University until 1872.

In this paper several original documents concerning the instruction in physics and chemistry at the Liceum (monthly reports on the success of students, programmes of lectures, and lists of the requested instruction equipment) are quoted.

Faculty of Technology
Institute for Organic Chemistry
Beograd

Received March 22, 1955

Литература

Државна архива НР Србије
1) Просвета, 1839, 808
2) Совет, 1841, 354
3) Просвета, Деловодни протокол, 1841, 1439
4) " " " 1840, 301
5) " " " 1841, 1429
6) " " " 1841, 1754
7) " 1839, 463
8) " 1839, 463, 1183
9) " 1839, 220
10) К. К / XXXVIII — 163
11) Просвета, 1839, 544
12) " 1839, 367, 1196
13) " 1839, 367, 1385
14) " 1839, 365
15) " 1842, 349
16) " 1839, 463, 1839
17) " 1839, 463, 1826
18) " 1840, 4, 17
19) " 1840, 4, 271
20) " 1840, 145
21) " 1840, 4
22) " 1841, II, 41
23) " 1841, 322
24) Мин. унутрашњих послова, 1841, III, 115
25) Просвета, 1841, IV, 167
26) " 1841, I, 86
27) " 1841, I, 14
28) Мин. иностраних послова, 841, V, 164
29) Просвета, Деловодни протокол, 1841, 1547
30) " 1842, V, 836
31) " Деловодни протокол, 1841, 1793
32) " 1842, I, 8
33) " 1842, III, 137

Digitized by Google

34) „ 1842, IV, 194
35) „ 1842, IV, 232
36) „ 1842, IV, 288
37) „ 1842, I, 26
38) Савет, 1841, 72
39) Просвета, Деловодни протокол, 1842, 664
40) „ „ „ 1842, 780
41) „ „ „ 1842, 957
42) „ 1843, III, 90
43) „ 1843, III, 189
44) „ 1843, III, 231
45) Савет, 1840, 123
46) Просвета, 1843, III, 204
47) „ 1848, VI, 547
48) „ 1845, IV, 66
49) „ 1847, II, 112
50) „ 1847, I, 26
51) „ 1848, IV, 820
52) „ 1849, XIII, 99
53) „ 1849, III, 227
54) Мин. унутрашњих послова, 1858, V, 143
55) Просвета, 1850, II, 493
56) „ 1853, V, 914
57) „ 1861, X, 1798
58) „ 1850, II, 385
59) „ 1849, IV, 338
60) „ 1851, II, 301
61) „ 1852, VI, 359
62) „ 1856, VI, 21
63) „ 1856, III, 101
64) „ 1870, VII, 1092
65) „ 1860, II, 279
66) „ 1859, IX, 148
67) Савет, 1861, 624
68) Просвета, Деловодни протокол, 1861, 1808
69) „ 1861, X, 1782
70) „ 1861, X, 1788
71) „ 1861, I, 107
72) „ 1861, X, 1685
73) „ 1861, VI 1151
74) Мин. иностраних послова, 1858, I, 67
75) Просвета, 1862, III, 398
76) „ 1862, VI, 1186
77) „ 1862, VI, 1259
78) „ 1861, VI, 1151
79) „ 1862, VI, 1124
80) „ 1862, VI, 1111
81) „ 1862, XI, 1714
82) „ 1862, VI, 1182
83) „ 1862, I, 6

Digitized by Google

ГРЕШКЕ

У радовима П. С. Тутунџића, М. Лилер и Ђ. Косановића, Гласник Хем. друштва, 20, 481 и 497 (1955) поткрале су се следеће важније грешке, које треба исправити:

Стр. 485. Лева страна једначине Andrade-a треба да гласи $\eta v^{1/3}$, а не $\eta^{v^{1/3}}$.

„ 485. У првом реду испод таблице 4 треба да стоји „ова", уместо „ових".

„ 487. У левој формули кумарина изостала је дупла веза између C и O.

„ 487. У другом реду одоздо стоји „анологно", уместо „аналогно".

„ 488. Испод слике 3 у последњем реду под D. стоји „Sulfuric acid", уместо „Phosphoric acid".

„ 494. У осмом реду одоздо испред речи „system" изостало је „the".

„ 494. У седмом реду одоздо испред речи „ethyl benzoate" изостале су речи „sulfuric acid — "

„ 495. У првом реду стоји у загради 5 c, b, а треба само 5 c.

„ 495. У другом реду стоји „respectiwely" уместо „respectively", и такође „weaher" уместо „weaker".

„ 506. У заглављу таблице 7 стоји свуда грчко слово η, уместо слова n.

Google

Digitized by Google

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

SOMMAIRE

Page

Djorgje Stefanović, Vera Vandjel and *Jelena Bojanović:* Reactions of Bisamides. IX. Reactions of *para*-Substituted Aldehydes with Compounds Possessing Active Methylene Groups, in the Presence of Acetamide 551

Erich Adler: Beitrag zur Synthese des 2-Chlorcinchoninsäure-β-diaethyl-aminoaethylamids 555

Aleksandar F. Damanski et *Milan O. Mirić:* Contribution à la connaissance des produits de degradation, formés par l'action d'hydroxyde de calcium sur la solution aqueuse de l'acide L-ascorbique (réductones, l'acide glicolique et l'acide glyoxylique) 561

Momčilo St. Mokranjac et *Sava Radmić:* Contribution à la question du plomb normal dans le sang humain 567

Djorgje Stefanović and *Tomislav Janjić:* A New Method for the Separation of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium by Paper Chromatography. Part I 574

Branko I. Božić: Erzeugung von Stahl mit Niob- und Tantalzusatz für Flugzeuge mit Gasturbinenantrieb 588

Olga Djurković: A Contribution to the History of the Instruction in Physics and Chemistry at the Liceum 1839–1863 607

Comité de Redaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milić*, Prof. Dr. *V. M. Mitchovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Dj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google

540.57
2

Књига 20 1955 Свеска 10

THE JOHN CRERAR LIBRARY
MAY 2 - 1956

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЏИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Редакција:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1955

Гласник хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd

ПРОМАКЛА ЈЕ СЛЕДЕЋА ГРЕШКА:

стр. 622, 77) у другом реду после **Ванђел** ставити , избацити и, а после **Михајловић** додати „и **Зорка Максимовић**“

ERRATA

p. 635, 2) penultim line on the right. Cancel sl- and substitute by s^1

p 636, 5) Insert in the right side: The Crystalline Structure of Cesium Hexaiodotellurite

p. 636, 8) left side. Insert „**and Toma Tasovac**“ after **Vladimir Vukanović**
Insert on the right side: Intensity Measurement of Radioactive Radiation by Absorption method

p. 636, 9) Insert on the right side: Preparation of Radioactive P^{32} without Carrier

p. 641, 36) left side. Cancel the first line and substitute by **Nada Živković, Branislav Radosavljević**

p. 647, 77) Cancel the second line and substitute by **Mihailo Lj. Mihailović** and **Zorka Maksimović**

p. 657, 79) left side. Cancel the parenthesis in the last line insert as next line „Institute of Chemistry, Beograd)“

p. 650, 98) left side. Insert as last line: „of the PR of Serbia, Beograd)“

p. 660. Insert as third line from the top:
MEETING OF THE GROUP FOR THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF CARBOHYDRATES

p. 660. Cancel the 3rd line from below:
„January 27, 1956“

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
Књига 20 Volume 1955 Свеска 10 No.

V САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА НР СРБИЈЕ

ГОДИШЊА СКУПШТИНА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

23—27 јануара 1956 год.

на Технолошком факултету Универзитета Београд

ПРЕТХОДНИ ПРОГРАМ

23 јануар

СЛУШАОНИЦА А

од 8,30 до 10 ч.

СВЕЧАНО ОТВАРАЊЕ V САВЕТОВАЊА ХЕМИЧАРА НР СРБИЈЕ

од 10 до 13 ч.

1) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику техничких факултета, Београд)

Сложена ацидо-базна и оксидационо-редукциона функција атомних групација

2) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику техничких факултета, Београд)

Радијус атома за структуре металног карактера као функција атомског броја и типа структуре. I. Радијуси атома s^1-метала

После сваког реферата дискусија.

Digitized by Google

3) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику техничких факултета, Београд)

Графикон валенције и његова примена при проучавању варијација валентног стања

4) **Гвидо Бах-Драгутиновић**
(Институт за физику техничких факултета, Београд)

Валентно стање d-елемената у цијанометалатима, према дивалентној концепцији

5) **Љубица Манојловић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Кристална структура цезијум-хексајодотелурита

6) **Марија Митровић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Један интересантан случај поклапања спектралних линија кобалта и бора у области 2496 Å

7) **Александар Р. Деспић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд, Imperial College of Science & Technology, London)

Нова метода одређивања преводних бројева јона употребом радиоактивних индикатора. I. Теориска разматрања

8) **Владимир Вукановић** и **Тома Тасовац**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Мерење интензитета радиоактивног зрачења апсорпционом методом

9) **Олга Ковачевић** и **Смиља Станковић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Добијање радиоактивног P^{32} без носача

Digitized by Google

10) **Наталија Белегишанин**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)
Флуоресцентне особине цера у растопу *Ce-NaF*

11) **Милица Лилер**
(Хемиски институт, Београд)
Једначина за вискозитет ирационалних бинарних течних смеша

12) **Паула Путанов**
(Хемиски институт, Београд)
Један начин експерименталног прилажења проблему дифузионих потенцијала

13) **Панта С. Тутунџић и Душан М. Ранчић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)
Индекс преламања и густина течних бинарних система хлоралхидрата и хлоралалкохолата са бензолом, монохлорбензолом, угљентетрахлоридом и сирћетном киселином

14) **Панта С. Тутунџић и Душан М. Ранчић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)
Индекс преламања и густина течних бинарних система хлорала са водом, бензолом, монохлорбензолом, етилалкохолом, диетилетром, мрављом киселином и сирћетном киселином

15) **Душан М. Ранчић и Озра Ж. Татић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)
Индекси преламања и густине тернерних смеша хлорал-бензол-вода

од 15 до 19 ч.

16) **Видосава М. Георгијевић**
(Природно-математички факултет, Физичко-хемиски завод, Београд)
Рефрактометриска испитивања 2,2-бис-(*p*-хлорфенил) 1-1-1-трихлоретана (DDT-а) у неким хидроксилним растварачима

Digitized by Google

17) **Панче Кирков, Нада Чумбелиќ-Гигова, Александра Виларова-Бабамова и Дивна Ташковска**
(Медицински факултет, Институт за медицинску хемију, Скопје)

Експериментални осврт на утицај састава отопина и отапала на механизам електрокемијских промена на капајућој живиној електроди. I. Промена електрокапиларитета у систему 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник

18) **Панче Кирков, Дивна Ташковска, Александра Виларова-Бабамова и Нада Чумбелиќ-Гигова**
(Медицински факултет, Институт за медицинску хемију, Скопје)

Експериментални осврт на утицај састава отопина и отапала на капајућој живиној електроди. II. Потенцијал излучивања и пренапетост водика у систему 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник

19) **Панта С. Тутунџиќ и Паула Путанов**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд, Хемиски институт, Београд)

Потенциометриска испитивања структуре течних бинарних система сирћетне киселине и α-пиколина, 2,4-лутидина и 2,6-лутидина

20) **Панта С. Тутунџиќ и Паула Путанов**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електро-хемију, Београд Хемиски институт, Београд)

Понашање водоникове електроде и стаклених електрода у течним бинарним системима сирћетне киселине и неких органских база

21) **Панта С. Тутунџиќ и Паула Путанов**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд) Хемиски институт, Београд)

Каломелова и сулфатна електрода у глацијалној сирћетној киселини, у α-пиколину, у 2,4-лутидину и у 2,6-лутидину

Digitized by Google

22) **Панта С. Тутунџић и Паула Путанов**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)
Хемиски институт, Београд)

Потенциометриске титрације органских база и сирћетне киселине без присуства растварача

23) **Слободан Кончар-Ђурђевић и Гордана Поповић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Преношење масе при атсорпцији из раствора под преображајним режимом струјања

24) **Слободан Кончар-Ђурђевић и Милан В. Митровић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Преношење масе из раствора на површину атсорбенса која осцилује

25) **Слободан Кончар-Ђурђевић и Душан М. Симоновић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Преношење топлоте са површине која осцилује на течни медијум

26) **Душан М. Ранчић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Компаративна манометарска метода за мерење густина течности

27) **Слободан Кончар-Ђурђевић и Красица С. Сотировић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Понашање силика гела при сушењу

28) **Миодраг Ђ. Јанчић, Душан С. Трифуновић и Михаило Ђ. Михаиловић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Разлагање амонијака на неким катализаторима

Digitized by Google

29) **Александар М. Леко** и **Владимир Ј. Рекалић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Пероксид олова, дериват водоник-пероксида

30) **Александар М. Леко, Велимир Д. Цанић** и **Јелица Д. Мишовић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд
Медицински факултет, Хемиски институт, Београд)
Реакције метала са перхлорном киселином

31) **Владимир Ј. Рекалић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Дејство тровалентног арсена на *-S-S-* везу

24 јануар
од 8,30 до 13 ч.

32) **Зоран Б. Максимовић** и **Миленко В. Шушић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)
Утицај редукције јона паладијума на редукцију неких елемената

33) **Драгослав Павловић** и **Надежда Павловић**
(РР Заводи, Хемиско оделење развоја радиоцеви, Ниш)
Справљање и особине једне суспензије мешаних кристала *Ba-Sr-Ca-CO*$_3$ за катафоретско наношење на катоде радиоцеви

34) **Владимир Ј. Рекалић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Нови поступци за добијање политионских киселина

35) **Ђорђе Стефановић** и **Вилим Вајганд**
(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд)
Нов начин индицирања завршне тачке титрације у броматометрији

Digitized by Google

36) **Нада Живковић, Бранислав Радосављевић и Иван Драганић**

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

Дозиметрија јонизујућих зрачења мереньем неких хемиских промена

37) **Панта С. Тутунџић и Сретен Младеновић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Кулометриска бихроматометрија

38) **Панта С. Тутунџић и Даринка Ј. Стојковић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Кулометриска металометрија. Плумбометриско одређивање хромата, бихромата, фероцијанида и оксалата

39) **Сретен Младеновић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Кулометриско фери-јодометриско одређивање калаја

40) **Панта С. Тутунџић, Милан Пауновић и Наталија Ј. Пауновић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд
Медицински факултет, Хемиски институт Београд)

Кулометриско пермангнатометриско квантитативно одређивање јодида

41) **Панта С. Тутунџић и Милан Пауновић**

(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Услови примене о-фенантролин-феро комплекса и 5-нитро-о-фенантролин-феро комплекса у кулометриској перманганатометрији

42) **Миленко В. Шушић и Зоран Б. Максимовић**

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

Директно полароrрафско одређивање бакра у сировинама и производима Борског рудника

Digitized by Google

43) **Миленко В. Шушић** и **Зоран Б. Максимовић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Одвајање и одређивање паладијума, селена и живе редукцијом аскорбинском киселином

44) **Зорица Д. Драганић** и **Иван Т. Драганић**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)

Спектрофотометриско одређивање микрограма оксалне киселине помоћу $Cu(NH_2-\langle\rangle-\langle\rangle-NH_2)_n^+$ комплекса

45) **Милена П. Шкрбљак**
(Технолошки институт, Београд)

Спектрофометриско одређивање метала у алуминијумовим легурама

46) **Спасоје Ђ. Ђорђевић** и **Иван Д. Дорословачки**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Фотометриско одређивање германијума фенилфлуороном

47) **Спасоје Ђ. Ђорђевић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Београд)

Фотометриско одређивање никла у растворима намењеним електролитичком добивању цинка

48) **Душан Живановић**
(Рударско-топионичарски базен, Лабораторија, Бор
Рудници и топионице олова и цинка Трепча, Лабораторија, Звечан)

Фотоколориметриска метода за одређивање цинка помоћу метилвиолетног

49) **Душан Живановић**
(Рударско-топионичарски базен, Лабораторија, Бор
Рудници и топионице олова и цинка Трепча, Лабораторија, Звечан)

Потенциометриска титрација и „dead-stop" титрација сулфатних јона

Digitized by Google

50) **Момир С. Јовановић** и **Стеван Ђ. Јанковић**

(Технолошки факултет, Хемијско-технички завод, Београд,
Грађевински факултет, Београд)

Одвајање бизмута од кадмијума и цинка брзом електролизом раствора сулфата

51) **Иван Перман**

(Словенска академија знатности ин уметности, Институт „Јожеф Штефан", Љубљана)

Чишћење угљених електрода за спектрохемиске сврхе

од 15 до 19 ч.

52) **Милутин Јовановић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Утицај термичке обраде на механичке особине *H*-стакла

53) **Дејан Делић, Александар Гризо, Тома Јанаћковић** и **Радивој Планојевић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Утицај минерализатора на трансформацију кварцита

54) **Александар Гризо, Марија Тецилазић-Стевановић** и **Душанка Дакић**

(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)

Дехидратација глина засићених различитим катјонима

55) **Надежда Пејчић** и **Славољуб Урошевић**

(Економски факултет, Технолошки завод, Београд)

Цигларске земље Војводине, њихов хемиски састав, физикохемиске и механичке особине

56) **Славко Илић**

(Завод за геолошка истраживања, Сарајево)

Резултати испитивања мотајичког каолина

Digitized by Google

57) **Драгослав Павловић** и **Надежда Павловић**

(РР Заводи, Хемиско одељење развоја радиоцеви, Ниш)

Контрола електрохемиског таљења метала (алуминијум) методом кулометрије

58) **Владимир Г. Логомерац**

(Жељезара, Сисак)

Индустриско таложење урана амонијумсулфидом

59) **Чедомир М. Теофиловски**

(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча Погон Идрија, Идрија)

Индустриско добијање уранилсулфида „*R*—*T*" поступком

60) **Фран Подбрежник** и **Воја Поповић**

(Завод за заштиту материјала, Београд)

Инхибитори корозије после цементације челика

61) **Фран Подбрежник** и **Оливера Јагровић**

(Завод за заштиту материјала, Београд)

Испитивање неких поступака пасивирања поцинкованих површина

62) **Миро Л. Арсенијевић, Бранко Церовац, Душан Поповић, Миодраг Ђ. Јанчић** и **Душан С. Трифуновић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд Институт „Никола Тесла", Београд)

Неке особине високофреквентних језгара изграђених од редукованог гвозденог праха

63) **Миро Л. Арсенијевић, Миодраг Ђ. Јанчић, Душан С. Трифуновић** и **Драган Васиљевић**

(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Особине гвозденог праха добијеног атомизацијом ливеног гвожђа

Digitized by Google

64) **Миро Л. Арсенијевић, Миодраг Ђ. Јанчић, Душан С. Трифуновић** и **Чедомир Петровић**
(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)
Инхромирање гвозденог праха

65) **Миро Л. Арсенијевић, Миодраг Ђ. Јанчић, Душан С. Трифуновић** и **Радмила Ристановић**
(Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)
Одређивање гранулометриског састава металних прахова модификованом Андреазеновом пипетом

66) **Слободан Кончар-Ђурђевић** и **Тодор Димовски**
(Технолошки факултет, Завод за неорганску хемиску технологију, Београд)
Понашање неких југословенских азбестних руда под елементарним условима ситњења

67) **Петар Максимовић** и **Дане Матијевић**
(Предузеће „Тито", Вогошће код Сарајева)
Израда рударских експлозива на бази старих барута

23 јануар

СЛУШАОНИЦА Б
од 10 до 13 ч.

68) **Душан Хаџи**
(Природословно-математична факултета, Кемични одделек, Љубљана)
Инфрацрвени спектри и структура неких таутомерних једињења

69) **Aleksander Novak**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)
Vodikova vez v nekaterih kislih soleh karbonskih kiselina

70) **Ђорђе М. Димитријевић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
О механизму реакције анхидрида хинолинске киселине с аминима

Digitized by Google

71) **Ђорђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
Прилог познавању конституције хинолин-аминских киселина

72) **Вукић М. Мићовић, Михаило Љ. Михаиловић и Растко И. Мамузић**
(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд)
Оксидација алкохола помоћу *N*-бромсукцинимида

73) **Јоланда Хојман**
(Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Физичко-хемиска лабораторија, Београд-Винча)
Испитивање комплекса дехидромалеинске киселине

74) **Милица И. Милосављевић-Јовановић**
(Хемиски институт, Београд)
О понашању аскорбинске киселине у растворима разних *pH* вредности према разним оксидационим растворима

75) **Слободан Д. Радосављевић и Милосав Д. Драгојевић**
(Технолошки факултет, Хемиско-технички завод, Београд)
Прилог познавању контактних маса погодних за добијање органохалогенсилана

од 15,30 до 18,30 ч.

76) **Ђорђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
О реакцији имида и *N*-супституисаних имида хинолинске киселине с амонијаком и аминима

77) **Ђорђе Стефановић, Јелена Бојановић, Вера Ванђел и Михаило Љ. Михаиловић**
(Природно-математички факултет, Хемиски институт, Београд
Медицински факултет, Хемиски институт, Београд
Хемиски институт, Београд)
Реакције бисамида. X. Конденсације арилиден-*N*,*N*-бисамида са фенолима

Digitized by Google

78) **Ђорђе Стефановић и Милутин Стефановић**
(Природно-математички факултет,
Хемиски институт, Београд)

О реакционим способностима бисамида. XI. Синтеза анестетика из серије α-амино-4-диалкиламино-дифенилметана (4-диалкиламинобензхидриламинам)

79) **Ђорђе Стефановић, Михаило Љ. Михаиловић, Вера Ванђел и Јелена Бојановић**
(Природно-математички факултет,
Хемиски институт, Београд
Хемиски институт, Београд
Медицински факултет,
Хемиски институт, Београд)

Кондензације изатина са кетонима и дикетонима

80) **Боривоје Л. Бастић и Василије Б. Голубовић**
(Технолошки факултет, Завод за
органску хемију, Београд)

Хидролиза лактамских прстена једињења настала кондензацијом ароматских двобазних киселина са *о*-диаминима

81) **Слободан Д. Радосављевић и Михаило С. Јаћовић**
(Технолошки факултет, Хемиско-
технички завод, Београд)

Хидрогеновање производа кондензације алкилхлорсилана са двохидроксилним бензолима

82) **Слободан Д. Радосављевић и Лазар Д. Јовић**
(Технолошки факултет, Хемиско-
технички завод, Београд)

Алкиловање органополисилоксана

83) **Миодраг А. Богосављевић и Момчило М. Ристић**
(Прва Искра, Барич)

Директно нитровање *о*-крезола у 4,6-динитро-*о*-крезол без претходног сулфоновања

24 јануар

од 8,30 до 13 ч.

84) **Александар Ф. Дамански**
(Фармацеутски факултет, Институт
за броматологију, Београд)

Проблем *l*-аскорбинске киселине *in vivo* и *in vitro*

Digitized by Google

85) **Милка М. Миленковић-Беначек**

(Хемиски институт, Београд)

Прилог познавању улоге *l*-глутаминске киселине *in vivo*

86) **Вида Маринковић**

(Српска академија наука, Институт за медицинска истраживања, Београд)

Заштитно дејство цистеина и глутатиона на промене изазване иксзрацима у појединим фракцијама белančевина серума

87) **Иван А. Беркеш** и **Персида Беркеш-Томашевић**

(Медицински факултет, Биохемиски институт, Скопје)

Утјецај инзулина на аеробно врење квасца

88) **Синиша Ч. Станковић**

(Шумарски факултет, Катедра хемије, Београд)

О утицају еколошких чинилаца на хемиске промене у иглицама неких домаћих четинара

89) **Синиша Ч. Станковић** и **Добрила Карапанџић**

(Шумарски факултет, Катедра хемије, Београд)

Прилог изучавању етарских уља из иглица неких домаћих четинара

90) **Јелена Ђорић** и **Јулка Бабин**

(Хемиски институт, Београд)

Истраживање олиго-елемената у македонском опијуму и однос између њихових количина и садржаја морфина. I. Манган и гвожђе

91) **Матија Крајчиновић** и **Миро Л. Арсенијевић**

(Технички факултет, Завод за органску кемијску технологију, Загреб
Технолошки факултет, Завод за механичку технологију, Београд)

Испитивање штетног утицаја сумпордиоксида на вегетацију у околини Борског рудника

Digitized by Google

92) **Ангелина Д. Стојковска** и **Анатолије Т. Богуславски**
(Земјоделско-шумарски факултет, Катедра за педологија и агрохемија, Скопје
Централен хигијенски завод, Скопје)
Утицај минералних ђубрива на садржај витамина *C* у кромпиру

93) **Персида Беркеш-Томашевић** и **Мајда Калпакцијан**
(Медицински факултет, Биохемиски институт, Скопје)
Одређивање аминокиселина у серуму електрофорезом и накнадном хроматографијом

94) **Радмила Топаловић-Аврамов**
(Фармацеутски факултет, Институт за биохемију, Београд)
Издвајање појединих фракција говеђе жучи методом електрофорезе на хартији

95) **Ангелина Д. Стојковска**
(Земјоделско-шумарски факултет, Катедра за педологија и агрохемија, Скопје)
Реакција (*pH* вредност) македонских дувана

од 15,30 до 18,30 ч.

96) **Драгољуб Антонијевић, Божидар Вајић, Александар Јанковић, Станимир Шибалић, Сергиј Радоничић, Михаило Наумовић, Оливера Јовановић, Мирјана Марковић-Хус, Вера Миловић, Даница Милетић, Невенка Новаковић, Нада Радеј** и **Борка Сокић**
(Хигијенски институт НР Србије, Београд)
Хемиски састав неких животних намирница у НР Србији

97) **Влада Адамовић, Сергиј Радоничић, Михаило Наумовић** и **Оливера Јовановић**
(Хигијенски институт НР Србије, Београд)
Садржај хранљивих материја у уљаним погачама сунцокрета

98) **Света Живановић** и **Фрања Ријавец**
(Институт за индустриска истраживања, Београд
Институт за испитивање материјала НР Србије, Београд)
Нова метода за производњу тиокарбамида

Digitized by Google

99) **Бранимир Т. Милићевић и Олга Д. Виторовић**

(Институт за заштиту биља,
Београд-Топчидер
Фармацеутски факултет, Институт
за физичку хемију, Београд)

Рефрактометриска анализа фитофармацеутских производа. I. Одређивање линдана

100) **Миро Л. Арсенијевић, Миодраг Ђ. Јанчић, Душан С. Трифуновић и Радмила С. Ристановић**

(Технолошки факултет, Завод за
механичку технологију, Београд)

Отпорност према дејству ватре текстила импрегнисаног двојним смешама неких соли

101) **Душан Д. Божић и Сава С. Поповић**

(Текстилни лабораторијум, Београд)

Зависност топлотне проводљивости памучних тканина од врсте импрегнационих средстава против запаљивости и од услова импрегнације

102) **Миодраг А. Богосављевић**

(Прва Искра, Барич)

Апарат за континуелно дозирање течности

Digitized by Google

ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА УГЉА, НАФТЕ И ПРИРОДНОГ ГАСА

25 јануар

СЛУШАОНИЦА А

од 8,30 до 13 ч.

1) **Maks Samec**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Pregled o raziskavah na premogih in sorodnih področjih izvršenih v Ljubljani

2) **Божидар Поповић**
(Институт за угаљ, Београд)

Преглед радова на производњи кокса из домаћих сировина

3) **Божидар Поповић** и **Градимир В. Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)

Кокс из смеше домаћих угљева Раше, Какња, сушене Креке и полукокса из Креке

4) **Божидар Поповић** и **Милорад Вуковић**
(Институт за угаљ, Београд)

Карактеристике кокса добијеног из бинарних смеша коксног угља са мрким угљем Какањ, сушеним лигнитом Креке и полукоксом из лигнита Крека

5) **Градимир В. Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)

Испитивање могућности употребе неких домаћих угљева за производњу кокса из смеша

После сваког реферата дискусија

Digitized by Google

6) **Божидар Поповић и Градимир В. Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)
Полукокс литнита као компонента у смеши за коксовање

7) **Градимир В. Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)
Испитивања неких страних угљева на употребљивост за производњу металуршког кокса у смеши са мрким угљем Какањ

8) **Божидар Поповић, Ђорђе Јанковић и Градимир В. Павловић**
(Коксара „Борис Кидрич", Нови Лукавац
Институт за угаљ, Београд)
Индустриске пробе коксовања смеша

9) **Божидар Поповић, Градимир В. Павловић и Јован Марјановић**
(Институт за угаљ, Београд)
Производња кокса из литнита

10) **Миодраг Ристић**
(Институт за угаљ, Београд)
Реактивност кокса из смеша коксних угљева с угљевима нижег степена угљенисања

11) **Boris Lavrenčič, Staza Černič, Damjan Kozak i Marko Reisner**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)
Vpliv dodatkov na reološke lastnosti in koksne sposobnosti

12) **Boris Lavrenčič, Staza Černič, Damjan Kozak i Marko Reisner**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)
Reologija plastičnega stanja premogov in koksne lastnosti

13) **Boris Lavrenčič, Marko Reisner i Staza Černič**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)
Primerjava laboratorijskih koksov s koksi dobijenimi v komori

Digitized by Google

14) **Boris Lavrenčič** i **Marko Reisner**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Rezultati pokusnih koksanj v polindustrijski komori

15) **Boris Lavrenčič** i **Staza Černič**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Ponašanje žvepla v premogih med koksanjem

16) **Rajko Kavčič**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Proizvodnja koksa iz domačih lignitov s pomočjo delnega hidriranja

17) **Boris Lavrenčič, Damjan Kozak** i **Marko Reisner**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Reološka karakteristika premogov iz raškega bazena

18) **Dušan Hadži** i **Hubert Vouk**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Prenos vodika med dihidroantracenom in nespekavimi premogi

от 15 до 19 ч.

19) **Dušan Hadži** i **Aleksander Novak**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Omočitvene toplote žveplenih premogov iz Istre in nekaterih drugih jugoslovanskih premogov

20) **Rajko Kavčič**
(Slovenska akademija znanosti
in umetnosti, Kemični inštitut
„Boris Kidrič", Ljubljana)

Kemična narava produktov hidrogenacije raškega premoga

Digitized by Google

21) **Љубомир Новаковић**

(Институт за угаљ, Београд)

Структурни модел угља у зависности од петрографске поделе матсјајан, геолошке старости и термичког оплемењивања

22) **Божидар Поповић, Нада Гвоздаревић** и **Љубомир Новаковић**

(Институт за угаљ, Београд)

Вештачко утљенисање и хемиске промене угљене материје

23) **Божидар Поповић** и **Љубомир Новаковић**

(Институт за угаљ, Београд)

Зависност термичке декомпозиције од ранга, генезе и услова вештачког утљенисања

24) **Dušan Hadži** i **Aleksander Novak**

(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Infrardeči spektri velenjskega lignita

25) **Љубица Арсин** и **Борисав Марковић**

(Институт за угаљ, Београд)

Критички осврт на израчунавање температуре топивости пепела из хемиске анализе

26) **Марија Митровић** и **Димитрије Пешић**

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

Спектрохемиска анализа неких наших графита

27) **Љубомир Новаковић**

(Институт за угаљ, Београд)

Оплемењивање угља сушењем

28) **Живан Панковић** и **Нада Гвоздаревић**

(Институт за угаљ, Београд)

Садржај и особине битуменске супстанце у угљу у зависности од примењеног растварача

Digitized by Google

29) **Љубица Арсин** и **Наталија Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)

Садржај испарљивих материја у зависности од температуре одређивања и од састава минералних материја у угљу

30) **Живан Панковић** и **Нада Гвоздаревић**
(Институт за угаљ, Београд)

Хуминске киселине у нашим и страним угљевима по различитим методама

31) **Mirko Čeh** i **Dušan Hadži**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Infrardeči spektri in struktura huminskih kislin

32) **Божидар Поповић, Живан Панковић** и **Нада Гвоздаревић**
(Институт за угаљ, Београд)

Одређивање лигнинске супстанце у угљу

33) **Ludvik Strauch** i **Mirko Dermelj**
(Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Kemični inštitut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Določanje dušika v premogih in koksih po *Kjeldahl*-u

34) **Љубица Арсин** и **Љиљана Бркић**
(Институт за угаљ, Београд)

О минералним материјама неких наших угљева

35) **Панта С. Тутунџић** и **Вера Шћепановић**
(Технолошки факултет, Завод за физичку хемију и електрохемију, Хемиско-технички завод, Београд)

Ванадијум у пепелу угља Раше

36) **Борисав М. Марковић**
(Институт за угаљ, Београд)

Прилог познавању топивости пепела угља

26 јануар

СЛУШАОНИЦА А

од 8 до 10 ч.

37) **Љубица Арсин**
(Институт за угаљ, Београд)
Једна бржа метода за одређивање пепела у угљу

38) **Стеван Ђ. Јанковић и Милоје Б. Милојевић**
(Грађевински факултет, Лабораторија санитарне технике, Београд)
Могућност добивања средстава за коагулацију из пепела домаћих угљева

39) **Божидар Поповић и Љиљана Бркић**
(Институт за угаљ, Београд)
Одређивање конституционе влаге угља

40) **Градимир В. Павловић**
(Институт за угаљ, Београд)
Дестилација на ниској температури неких домаћих угљева

41) **Ољег Подгајни**
(Институт за угаљ, Београд)
Квалитативна и квантитативна петрографска анализа лигнита из косовског, кичевског и неготинског угљеног базена

42) **Мира Митровић**
(Институт за угаљ, Београд)
Флотација угља из рудника Ртањ и Јерма са неким домаћим и страним флотационим средствима

43) **Ђорђе М. Димитријевић, Милан Т. Стојисављевић и Бранко Табаковић**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемију, Београд)
Испитивање конституције једне лендавске нафте

44) **Ивана Бургер**
(Рафинерија нафте „Борис Кидрич", Ријека)
Примјена n_dM анализе у испитивању степена рафинације уља

Digitized by Google

45) **Боривоје Терзић, Григорије Илић и Јелена Васиљевић**

(Природно-математички факултет,
Завод за горива и мазива
Хемиског института, Београд)

Испитивање оксидационе стабилности домаћих моторних уља

46) **Мира Хропић**

(Рафинерија нафте
„Борис Кидрич", Ријека)

Истарски бокситн као катализатори код десулфурације бензина

47) **Миодраг Митрашиновић, Ангелина Пујић, Анђелија Ђукановић и Слободанка Јеремић**

(Природно-математички факултет,
Завод за горива и мазива
Хемиског института, Београд)

Састав шкриљаца Алексиначког базена и производа добивених пирогеним разлагањем

26 јануар

од 10 ч.

САСТАНАК НАСТАВНЕ СЕКЦИЈЕ

1) **Миленко Милић**

(Ветеринарски факултет, Београд)

Извештај о раду Наставне секције у 1955 год.

2) **Јован Шепа**

Настава хемије у обавезним школама и школама општег образовања

3) **Коста Космајенко**

(Виша педагошка школа,
Кабинет за хемију, Сарајево)

Настава хемије у вишим педагошким школама у светлости опште школске реформе

Digitized by Google

САСТАНАК СПЕКТРОХЕМИСКЕ СЕКЦИЈЕ

Иван Перман
(Словенска академија знаности ин уметности, Инштитут „Јожеф Штефан", Љубљана)

О организацији и перспективном развоју спектрохемије у Институту „Јожеф Штефан", Љубљана

САСТАНАК МЕТАЛУРШКЕ СЕКЦИЈЕ

1) **Благојевић,**
(Институт за испитивање материјала НР Србије, Београд)

Израда отковака од алуминијумових легура за авионске моторе, од домаћих сировина

2) **Тома Рајић,**
(Жељезара, Смедерево)

Природан гас као гориво у *Мартин-Сименс*-овим пећима

САСТАНАК РАДНЕ ГРУПЕ ЗА ХЕМИЈУ И ТЕХНОЛОГИЈУ СИЛИКАТА

САСТАНАК РАДНЕ ГРУПЕ ЗА ХЕМИЈУ И ТЕХНОЛОГИЈУ УГЉЕНИХ ХИДРАТА

1) **Александар Хоровиц**
(Технолошки факултет, Завод за органску хемиску технологију, Београд)

Оплемењивање наше техничке целулозе

САСТАНАК РАДНЕ ГРУПЕ ЗА ХЕМИЈУ И ТЕХНОЛОГИЈУ УГЉА, НАФТЕ И ПРИРОДНОГ ГАСА

1) **Александар Мошић**
(Рафинерија нафте, Сисак)

Комбиновано постројење за дестилацију нафте и каталитичко крековање, типа „*Orthoflow*"

СЛУШАОНИЦА А

од 16 ч.

ГОДИШЊА СКУПШТИНА СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

27 јануар

ЕКСКУРЗИЈЕ

Digitized by Google

SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

THE FIFTH CONGRESS OF CHEMISTS OF THE PR OF SERBIA

ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

January 23—27, 1956

On the Faculty of Technology of the University Beograd

PRELIMINARY PROGRAM

January 23, 1956

AMPHITHEATRE A

From 8,30 to 10 hrs.

Opening Ceremony of the Fifth Congress of Chemists of the PR of Serbia

From 10 to 13 hrs.

1) **Guido Bach-Dragutinović**
(Physical Institute of the Technical Faculties, Beograd)

The Composite Acid-Base and Oxidation-Reduction Functions of Atomic Groupings

2) **Guido Bach-Dragutinović**
(Physical Institute of the Technical Faculties, Beograd)

The Radius of the Atom for Structures of Metallic Character as Function of the Atomic Number and the Type of Structure. The Radii of the sl-Metals

---

Discussion after each report

Digitized by Google

3) **Guido Bach-Dragutinović**
(Physical Institute of the
Technical Faculties, Beograd)

The Graph of Valency and Its Application at the Study of Variations of the Valent State

4) **Guido Bach-Dragutinović**
(Physical Institute of the
Technical Faculties, Beograd)

The Valent State of the d-Elements in the Cyano-Metallates according to the Divalent Conception

5) **Ljubica Manojlović**
(Institute for Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of
Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

6) **Marija Mitrović**
(Institute for Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of
Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

On an Interference of the Bor and Cobalt Lines in the Spectral Region 2496 A

7) **Aleksandar Despić**
(Faculty of Technology, Institute
of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Beograd
Imperial College of Science
& Technology, London)

The Use of Radio-Tracers for Transport Number Determinations. I Theoretical Considerations

8) **Vladimir Vukanović**
(Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of
Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

9) **Olga Kovačević** and **Smilja Stanković**
(Institute for Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of Physical
Chemistry, Beograd—Vinča)

10) **Natalija Belegišanin**
(Institute for Nuclear Sciences
„Boris Kidrič", Laboratory of Physical
Chemistry, Beograd—Vinča)

The Fluorescence of Cerium in Sodium Fluoride Melts

Digitized by Google

11) **Milica Liler**

(Chemical Institute, Beograd)

Viscosity Equation of Irrational Binary Liquid Mixtures

12) **Paula Putanov**

(Chemical Institute, Beograd)

A Method of Experimental Evaluation of Diffusion Potentials

13) **Panta S. Tutundžić** and **Dušan M. Rančić**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Refractive Indices and Densities of Liquid Binary Systems of Chloral Hydrate and Chloral Alcoholate with Benzene, Chlorbenzene, Carbon Tetrachloride, and Acetic Acid, respectively

14) **Panta S. Tutundžić** and **Dušan M. Rančić**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Refractive Indices and Densities of Liquid Binary Systems of Chloral with Water, Benzene, Chlorbenzene, Ethylalcohol, Diethylether, Formic Acid, and Acetic Acid, respectively

15) **Dušan M. Rančić** and **Ozra Ž. Tatić**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

Refractive Indices and Densities of the Ternary System Chloral-Water-Benzene

---

From 15 to 19 hrs.

16) **Vidosava M. Georgijević**

(Fraculty of Sciences, Institute for Physical Chemistry, Beograd)

Refractometric Investigations on 2,2-Bis(p-chloropheny)-1-1-1-Trichloroethane in some Hydroxylic Sol-

Digitized by Google

17) **Panče Kirkov, Nada Čumbelić-Gigova, Aleksandra Vilarova-Babamova** and **Divna Taškovska**
(Faculty of Medicine, Skopje)

The experimental Survey of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarisation Process of the Dropping Mercury Electrode. I. Change of the Electrocapillarity in Mixtures of 1,4-Dioxan-Water and 1,4-Dioxan-Water-Hydrogen Chloride

18) **Panče Kirkov, Divna Taškovska, Aleksandra Vilarova-Babamova** and **Nada Čumbelić-Gigova**
(Faculty of Medicine, Skopje)

The experimental Survey of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarisation Process of the Dropping Mercury Electrode II. Hydrogen Overvoltage and Development in Mixtures of 1,4-Dioxan-Water and 1,4-Dioxan-Water-Hydrogen Chloride

19) **Panta S. Tutundžić** und **Paula Putanov**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikaliche Chemie und Elektrochemie, Beograd
Chemisches Institut, Beograd)

Potentiometrische Untersuchung der Struktur flüssiger binärer Systeme der Essigsäure mit α-Picolin, 2,4-Lutidin und 2,6-Lutidin

20) **Panta S. Tutundžić** und **Paula Putanov**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikaliche Chemie und Elektrochemie, Beograd
Chemisches Institut, Beograd)

Wasserstoff- und Glaselektroden in flüssigen binären Systemen der Essigsäure mit einigen organischen Basen

21) **Panta S. Tutundžić** and **Paula Putanov**
(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd
Chemical Institute, Beograd)

Calomel and Sulfate Electrodes in Acetic Acid, α-Picoline, 2,4- and 2,6-Lutidine, respectively

Digitized by Google

22) **Panta S. Tutundžić** and **Paula Putanov**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd
Chemical Institute, Beograd)

Potentiometric Titrations of some Organic Bases and Acetic Acid in the Absence of Solvent

23) **Slobodan Končar-Đurđević** and **Gordana Popović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Mass Transfer by Adsorption from Solution under Transient Flow of Fluid

24) **Slobodan Končar-Đurđević** and **Milan V. Mitrović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Mass Transfer from Solution on Oscillating Surfaces of Adsorbens

25) **Slobodan Končar-Đurđević** and **Dušan M. Simonović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Heat Transfer from Oscillating Surface onto Liquid Medium

26) **Dušan M. Rančić**

(Faculty of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Beograd)

A Comparative Manometric Method for Density Measurements of Liquids

27) **Slobodan Končar-Djurdjević** and **Krasica S. Sotirović**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Behaviour of Silica Gel on Drying

28) **Miodrag Đ. Jančić, Dušan S. Trifunović** und **Mihailo Đ. Mihailović**

(Technologische Fakutät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Die Zersetzung von Ammoniak an einigen Katalysatoren

Digitized by Google

29) **Aleksandar M. Lecco and Vladimir J. Rekalić**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

Lead Peroxide, Derivative of Hydrogen Peroxide

30) **Aleksandar M. Lecco, Velimir D. Canić, and Jelica D. Mišović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd
Faculty of Medicine, Institute of Chemistry, Beograd)

Reactions of Metals with Perchloric Acid

31) **Vladimir J. Rekalić**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

The Action of Trivalent Arsenic on -S-S-Linkages

January 24 1956

From 8,30 to 13 hrs.

32) **Zoran B. Maksimović** and **Milenko V. Šušić**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

The Influence of the Reduction of the Palladium Ion on the Reduction of Some Elements

33) **Dragoslav Pavlović** und **Nadežda Pavlović**
(RR Zavodi, Chemische Abteilung zur Entwicklung von Radioröhren, Niš)

Herstellung und Eigenschaften einer Suspension von Mischkristallen von Ba-Sr-$CaCO_3$ für die kathaphoretische Auftragung auf Kathoden von Radioröhren

34) **Vladimir J. Rekalić**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

New Preparation Methods for Polythionic Acids

35) **Gjorgje Stefanović** and **Vilim Vajgand**
(Faculty of Sciences, Chemical Institute, Beograd)

A New Method for the Determination of the End-Point in the Bromate Titration

Digitized by Google

36) **Gjorgje Stefanović** and **Vilim Vajgand** and **Ivan Draganić**

(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

Dosimetry of Ionising Radiations Using Some Chemical Phenomena

37) **Panta S. Tutundžić** und **Sreten Mladenović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Coulometrische Bichromatometrie

38) **Panta S. Tutundžić** und **Darinka Stojković**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Coulometrische Plumbometrie. Plumbometrische Bestimmung von Chromat, Bichromat, Ferrozyanid und Oxalat

39) **Sreten Mladenović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Coulometrische Ferri-Jodometrische Zinnbestimmung

40) **Panta S. Tutundžić, Milan Paunović** und **Natalija J. Paunović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd

Medizinische Fakultät, Chemisches Institut, Beograd)

Coulometrische permanganatometrische quantitative Bestimmung von Jodid

41) **Panta S. Tutundžić** und **Milan Paunović**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Arbeitsbedingungen für die Anwendung von o-Phenantrolin-Ferro Komplex und 5-Nitro-o-Phenantrolin-Ferro Komplex in der coulometrischen Permanganatometrie

Digitized by Google

42) **Milenko V. Šušić** and **Zoran B. Maksimović**

(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

Direct Polarographic Determination of Copper in Raw Materials and Products of the Bor Mine

43) **Milenko V. Šušić** and **Zoran B. Maksimović**

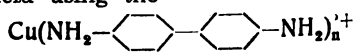
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

Separation and Determination of Palladium, Selen and Mercury by Reduction with Ascorbic Acid

44) **Zorica Draganić** and **Ivan Draganić**

(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)

Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Oxalic Acid using the



Complex

45) **Milena P. Škrbljak**

(Institut de Technologie, Beograd)

La détermination spectrophotométrique des métaux dans les alliages d'aluminium

46) **Spasoje Dj. Djordjević** und **Ivan D. Doroslovački**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Photometrische Bestimmung des Germaniums mit Phenylfluoron als Reagens

47) **Spasoje Dj. Djordjević**

(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd)

Photometrische Bestimmung des Nickels in Elektrolyten der Zinkelektrolyse

Digitized by Google

48) **Dušan Živanović**

(Kupferbergwerk Bor, Laboratorium, Bor
Blei- und Zinkbergwerk Trepča, Laboratorium, Zvečan)

Photometrische Bestimmung von Zink mit Methylviolett

49) **Dušan Živanović**

(Kupferbergwerk Bor, Laboratorium, Bor
Blei- und Zinkbergwerk Trepča, Laboratorium, Zvečan)

Potentiometrische und „Dead-stop"-Titration von Sulfationen

50) **Momir S. Jovanović** und **Stevan Dj. Janković**

(Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd
Bautechnische Fakultät, Beograd)

Trennung des Wismuts von Kadmium und Zink durch Schnellektrolyse von Sulfatlösungen

51) **Ivan Perman**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und Künste, Institut „Jožef Štefan", Ljubljana)

Renigung von Kohle-Elektroden für spektrochemische Zwecke

From 15 to 19 hrs.

52) **Milutin Jovanović**

(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Der Einfluss thermischer Bearbeitung auf die mechanischen Eigenschaften des H-Glases

53) **Dejan Delić, Aleksandar Grizo, Toma Janaćković** und **Radivoj Planojević**

(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Der Einfluss von Mineralisatoren auf die Quarzittransformation

Digitized by Google

54) **Aleksandar Grizo, Marija Tecilazić-Stevanović Dušan S. Trifunović** und **Radmila Ristanović**
(Technologische Fakultät, Institut für Anorganische Chemische Technologie, Beograd)

Dehydratation der durch verschiedene Kationen gesättigten Tone

55) **Nadežda Pejčić** und **Slavoljub Urošević**
(Ekonomische Fakultät, Technologisches Institut, Beograd)

Ziegeltone aus der Vojvodina, ihre chemische Zusammensetzung und physikochemischen und mechanischen Eigenschaften

56) **Slavko Ilić**
(Institut für geologische Untersuchungen, Sarajevo)

Untersuchungsergebnisse des Kaolins von Motajica

57) **Dragoslav Pavlović** und **Nadežda Pavlović**
(RR Zavodi, Chemische Abteilung zur Entwicklung von Radioröhren, Niš)

Kontrolle der elektrochemischen Verdünnung des Metalls (Aluminium) auf coulometrischem Wege

58) **Vladimir G. Logomerac**
(Iron and Steel Works, Sisak)

Industrial Precipitation of Uranium by Ammonium Sulfid

59) **Čedomir M. Teofilovski**
(Institute of Nuclear Scionces „Boris Kidrič", Beograd—Vinča Work Idrija, Idrija)

Industrial Production of Uranyl Sulfid by the „R-T"-Process

60) **Fran Podbrežnik** und **Voja Popović**
(Institut für Materialschutz, Beograd)

Korrosionsinhibitoren nach der Stahlzementierung

61) **Fran Podbrežnik** und **Olivera Jagrović**
(Institut für Materialschutz, Beograd)

Untersuchung einiger Passivisierungsverfahren verzinkter Oberflächen

Digitized by Google

62) **Miro L. Arsenijević, Branko Cerovac, Dušan Popović, Miodrag Dj. Jančić** und **Dušan S. Trifunović**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd
Institut „Nikola Tesla", Beograd)

Einige Eigenschaften der aus reduziertem Eisenpulver hergestellten Hochfrequenzmassekernen

63) **Miro L. Arsenijević, Miodrag Dj. Jančić, Dušan S. Trifunović** und **Dragan Vasiljević**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Die Eigenschaften des aus Gusseisen durch Atomisierung hergestellten Eisenpulvers

64) **Miro L. Arsenijević, Miodrag Dj. Jančić, Dušan S. Trifunović** und **Čedomir Petrović**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Das Inchromieren von Eisenpulver

65) **Miro L. Arsenijević, Miodrag Dj. Jančić, Dušan S. Trifunović** und **Radmila Ristanović**

(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Die Bestimmung der granulometrischen Zusammensetzung von Metallpulvern mittels einer modifizierten Andreasen Pipette

66) **Slobodan Končar-Djurdjević** and **Todor Dimovski**

(Faculty of Technology, Institute of Inorganic Chemical Technology, Beograd)

The Behaviour of Some Yugoslav Asbestos Ores Under Basic Conditions of Grinding

67) **Petar Maksimović** et **Dane Matijević**

(Entreprise „Tito", Vogošće près de Sarajevo)

Fabrication d'explosifs pour usage civil à partir des poudres sans intérêt militaire

Digitized by Google

January 23, 1956

AMPHITHEATRE B

From 10 to 13 hrs.

68) **Dušan Hadži**
(Faculty of Sciences, Chemical Department, Ljubljana)

Infrared Spectra and Structure of Some Tautomeric Compounds

69) **Aleksander Novak**
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)

Hydrogen Bonding in Some Acid Salts of Carboxylic Acids

70) **Djordje M. Dimitrijević**
(Technologische Fakultät, Institut für Organische Chemie, Beograd)

Über den Mechanismus der Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen

71) **Djordje M. Dimitrijević** und **Živorad D. Tadić**
(Technologische Fakultät, Institut für Organische Chemie, Beograd)

Beitrag zur Kenntnis der Konstitution von Chinolinaminsäuren

72) **Vukić M. Mićović, Mihailo Lj. Mihailović** and **Rastko I. Mamuzić**
(Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, Beograd)

Oxydation of Alcohols with N-Bromsuccinimide

73) **Jolanda Hojman**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd — Vinča)

Studies of the Dihydroxymaleïnate Complex

74) **Milica I. Milosavljević-Jovanović**
(Institut de Chimie, Beograd)

Sur le rôle de l'acide L-ascorbique dans les solutions de différents pH par rapport aux différentes solutions oxydatives

Digitized by Google

75) **Slobodan D. Radosavljević** and **Milosav D. Dragojević**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

A Contribution to the Investigation of Contact Masses Suitable for Organohalogenosilanes Production

From 15,30 to 18,30 hrs.

76) **Djordje M. Dimitrijević** und **Živorad D. Tadić**
(Technologische Fakultät, Institut für Organische Chemie, Beograd)

Über die Reaktion des Chinolinsäureimids und der N-substituierten Chinolinsäureimide mit Ammoniak und Aminen

77) **Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović, Vera Vandjel** and **Mihailo Lj. Mihailović**
(Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, Beograd
Faculty of Medicine, Institute of Chemistry, Beograd
Institute of Chemistry, Beograd)

Reactions of Bisamides. X. Condensations of Aryliden-N, N-Bisamides with Phenols

78) **Gjorgje Stefanović** and **Milutin Stefanović**
(Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, Beograd)

Reactions of Bisamides XI. Synthesis of Anaesthetics of the Series of α-Amino-4-Dialkylamino-Dephenylmethane (4-Dialkylaminobenzhydrilamines)

79) **Gjorgje Stefanović, Mihailo Lj. Mihailović, Vera Vandjel** and **Jelena Bojanović**
(Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, Beograd
Faculty of Medicine, Institute of Chemistry, Beograd)

Condensations of Isatin with Diketones

Digitized by Google

80) **Borivoje L. Bastić** and **Vasilije B. Golubović**
(Faculty of Technology, Institute for Organic Chemistry, Beograd)

Hydrolysis of Lactam Rings of Compounds obtained by Condensation of Aromatic Dicarboxylic Acids and o-Diamines

81) **Slobodan D. Radosavljević** and **Mihailo S. Jaćović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

Hydrogenation of Condensation Products of Some Dehydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes

82) **Slobodan D. Radosavljević** and **Lazar D. Jović**
(Faculty of Technology, Chemical Technical Institute, Beograd)

Alkylation of Organopolysiloxanes

83) **Miodrag A. Bogosavljević** and **Momčilo M. Ristić**
(Prva Iskra, Barič)

Nitration of o-Cresol to 4,6-Dinitro-o-Cresol without previous Sulfonation

January 24, 1956

From 8,30 to 13 hrs.

84) **Aleksandar F. Damanski**
(Faculté de Pharmacie, Institut de Bromatologie, Beograd)

Le problème de l'acide L-ascorbique *in vivo* et *in vitro*

85) **Milka M. Milenković-Benaček**
(Institut de Chimie, Beograd)

Contribution à la connaissance du rôle de l'acide L-glutamique *in vivo*

86) **Vida Marinković**
(Academie des Sciences Serbe. Institut de recherches médicales, Beograd)

Action protectrice de la cystéine et du glutathion sur les modifications provoquées par les rayons X dans différentes fractions de protéines du sérum

Digitized by Google

87) **Ivan A. Berkeš** and **Persida Berkeš-Tomašević**
(Medical Faculty, Institute of Biochemistry, Skopje)

The Influence of Insulin on the Respiration of Yeast

88) **Siniša Č. Stanković**
(Faculté forestière, Institut de chimie, Beograd)

Sur l'influence des facteurs écologiques sur les transformations chimiques, produites dans des aiguilles de certaines espèces indigènes de conifères

89) **Siniša Č. Stanković** et **Dobrila Karapandžić**
(Faculté forestière, Institut de chimie, Beograd)

Contribution à l'étude de l'essence des aiguilles de certaines espèces de conifères indigènes

90) **Yelena Djoritch** et **Youlka Babin**
(Institut de chimie, Beograd)

Recherche des oligo éléments dans les opiums de Macédoine et le rapport entre leurs quantités et la teneur en morphine. I. Manganèse et fer

91) **Matija Krajčinović** und **Miro L. Arsenijević**
(Technische Fakultät, Institut für Organochemische Technologie, Zagreb
Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Untersuchung der schädlichen Wirkung von Schwefeldioxyd auf die Vegetation in der Umgebung des Kupferbergwerks Bor

92) **Angelina D. Stojkovska** and **Anatolije T. Boguslavski**
(Faculty of Agriculture and Forestry, Institute of Soil Science, Skopje
Central Institute of Hygiene, Skopje)

The Influence of Fertilizers on Vitamine C in Potato

Digitized by Google

93) **Persida Berkeš-Tomašević** and **Majda Kalpakdžijan**

(Medical Faculty, Institute of Biochemistry, Skopje)

The Determination of Amino Acids in Serum by Electrophoresis on Paper Followed by Chromatographic Separation

94) **Radmila Topalović-Avramov**

(Pharmazeutische Fakultät, Institut für Biochemie, Beograd)

Die Trennung einzelner Fraktionen aus Rindergalle mittels Papierelektrophorese

95) **Angelina D. Stojkovska**

(Faculty of Agriculture and Forestry, Institute of Soil Science, Skopje)

The Reaction (pH Value) of the Tobacco of Macedonia

From 15,30 to 18,30 hrs.

96) **Dragoljub Antonijević, Božidar Vajić, Aleksandar Janković, Stanimir Šibalić, Sergij Radoničić, Mihailo Naumović, Olivera Joanović, Mirjana Marković-Hus, Vera Milanović, Danica Miletić, Nevenka Novaković, Nada Radej** and **Borka Sokić**

(Institute of Hygiene of the PR Serbia, Beograd)

Chemical Composition of Some Foodstuffs in PR Serbia

97) **Vlada Adamović, Sergij Radoničić, Mihailo Naumović** and **Olivera Joanović**

(Institute of Hygiene PR Serbia, Beograd)

The Content on Nutritive Substances in Sunflower Cakes

98) **Sveta Živanović** and **Franja Rijavec**

(Institute of Industrial Research, Beograd
Institute of Material Testing

A New Method for the Production of Thiocarbamide

Digitized by Google

99) **Branimir T. Milićević** and **Olga D. Vitorović**
(Institut für Pflanzenschutz, Beograd
Pharmazeutische Fakultät, Physikalisch-chemisches Institut, Beograd)

Refraktometrische Pflanzenschutzmittelanalyse. I. Lindanbestimmung

100) **Miro L. Arsenijević, Miodrag Dj. Jančić, Dušan S. Trifunović** und **Radmila Ristanović**
(Technologische Fakultät, Institut für Mechanische Technologie, Beograd)

Die Feuerfestigkeit von mit einigen binären Salzmischungen imprägnierten Textilien

101) **Dušan D. Božić** et **Sava S. Popović**
(Laboratoire textil, Beograd)

Dépendance de la conductibilité thermique des tissus de coton des moyens d'imprégnation employés contre l'inflammabilité et des conditions d'imprégnation

102) **Miodrag A. Bogosavljević**
(Prva Iskra, Barič)

Continuous Fluid Dosing Apparatus

Digitized by Google

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF COAL, MINERAL OIL, AND NATURAL GAS

January 25 1956

AMPHITHEATRE A.

1) **Maks Samec**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Übersicht über Studien an Kohlen und an verwandten Gebieten, ausgeführt in Ljubljana

2) **Božidar Popović**

(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Übersicht der Arbeiten über Kokserzeugung aus einheimischen Rohstoffen

3) **Božidar Popović** and **Gradimir V. Pavlović**

(The Coal Institute, Beograd)

The Coke from the Blend of Domestic Coals Raša, Kakanj, Dried Kreka, and Semicoke from Kreka

4) **Božidar Popović** und **Milorad Vuković**

(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Eigenschaften des Kokses aus binären Mischungen von Kokskohle mit Braunkohle Kakanj, trockenem Lignit Kreka oder Halbkoks aus Lignit Kreka

5) **Gradimir V. Pavlović**

(The Coal Institute, Beograd)

Investigation of the Possibilities for the Use of Some Domestic Coals in the Blends for the Production of Cokes

Digitized by Google

6) **Božidar Popović** and **Gradimir V. Pavlović**
(The Coal Institute, Beograd)

The Semicoke from Lignite as a Component in the Coking Blend

7) **Gradimir V. Pavlović**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Untersuchungen einiger ausländischer Kohlen auf ihre Verwandbarkeit zur Erzeugung von metallurgischem Koks aus Mischungen mit Braunkohle Kakanj

8) **Božidar Popović, Djordje Janković** and **Gradimir V. Pavlović**
(The Coking Plant „Boris Kidrič", Novi Lukavac
The Coal Institute, Beograd)

Industrial Scale Tests of Blend Coking

9) **Božidar Popović, Gradimir V. Pavlović** und **Jovan Marjanović**
(Kohlenforschunginstitut, Beograd)

Die Erzeugung von Koks aus lignitischen Kohlen

10) **Miodrag Ristić**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Die Reaktionsfähigkeit von Koks aus Mischungen von Kokskohle mit niedriger inkohlten Kohlen

11) **Boris Lavrenčič, Staza Černič Damjan Kozak** und **Marko Reisner**
(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Einfluss verschiedener Zusätze auf die rheologischen Eigenschaften und das Kokungsvermögen

12) **Boris Lavrenčič, Staza Černič, Damjan Kozak** und **Marko Reisner**
(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Rheologie des plastischen Zustandes der Kohlen und ihr Kokungsvermögen

Digitized by Google

13) **Boris Lavrenčič, Marko Reisner** und **Staza Černič**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Vergleichung von Koksen aus Laboratorium- und Kammerversuchen

14) **Boris Lavrenčič** und **Marko Reisner**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Ergebnisse von Versuchsverkokungen in der halbtechnischen Kammer

15) **Boris Lavrenčič** und **Staza Černič**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Verhalten des Kohlenschwefels während der Verkokung

16) **Rajko Kavčič**

(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana

Coke Manufacture from Domestic Brown Coals *via* Partial Hydrogenation

17) **Boris Lavrenčič, Damjan Kozak** und **Marko Reisner**

(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Rheologische Charakteristik der Kohlen aus dem Raša-Becken

18) **Dušan Hadži** and **Hubert Vouk**

(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)

Hydrogen Transfer Between Dihydroantracene and non-Coking Coal

Digitized by Google

From 15 to 19 hrs.

19) **Dušan Hadži** and **Aleksander Novak**
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)

The Heats of Wetting of Sulphur Coals of Istria and of Some Other Yugoslav Coals

20) **Rajko Kavčič**
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)

Chemical Nature of Hydrogenation Products of Raša Coal

21) **Ljubomir Novaković**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Das Strukturmodell der Kohle in Abhängigkeit von der petrographischen Einteilung Mattkohle-Glanzkohle, dem geologischen Alter und der thermischen Veredelung

22) **Božidar Popović, Nada Gvozdarević** und **Ljubomir Novaković**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Künstliche Inkohlung und chemische Veränderungen der Kohlensubstanz

23) **Božidar Popović** und **Ljubomir Novaković**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Die Abhängigkeit des thermischen Abbaus vom Rang, der Genesis und den Bedingungen der künstlichen Inkohlung

24) **Dušan Hadži** and **Aleksander Novak**
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)

Infrared Spectra of Velenja Brown Coal

25) **Ljubica Arsin** et **Borisav Marković**
(Institut de charbon, Beograd)

Aspect critique sur la calculation des températures de fusibilité des cendres basées sur des analyses chimiques

Digitized by Google

26) **Marija Mitrović** and **Dimitrije Pešić**
(Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrič", Laboratory of Physical Chemistry, Beograd—Vinča)
Spectrochemical Analysis of Some Yugoslav Graphites

27) **Ljubomir Novaković**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)
Die Kohlenveredelung durch Trocknung

28) **Živan Panković** und **Nada Gvozdarević**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)
Der Gehalt und die Eigenschaften der Bitumensubstanz in Kohlen in Abhängigkeit von den angewandten Lösungsmitteln

29) **Ljubica Arsin** et **Natalija Pavlović**
(Institut de charbon, Beograd)
Le contenu des matières volatiles du charbon en dépendance de la température de détermination et de la composition des matières minérales

30) **Živan Panković** und **Nada Gvozdarević**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)
Der Gehalt an Huminsäuren einheimischer und ausländischer Kohlen nach verschiedenen Bestimmungsmethoden

31) **Mirko Čeh** and **Dušan Hadži**
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Chemical Institute „Boris Kidrič", Ljubljana)
Infrared Spectra and Structure of Humic Acids

32) **Božidar Popović**, **Živan Panković** und **Nada Gvozdarević**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)
Die Bestimmung des Ligningehaltes der Kohle

Digitized by Google

33) **Ludvik Strauch** und **Mirko Dermelj**
(Slowenische Akademie der Wissenschaften und der Künste, Chemisches Institut „Boris Kidrič", Ljubljana)

Die Stickstoffbestimmung in Kohlen und Koksen nach Kjeldahl

34) **Ljubica Arsin** und **Ljiljana Brkić**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Über Mineralstoffe einiger einheimischer Kohlen

35) **Panta S. Tutundžić** und **Vera Šćepanović**
(Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Technologische Fakultät, Chemisch-technisches Institut, Beograd)

Vanadium in der Asche der Kohle aus Raša

36) **Borisav M. Marković**
(The Coal Institute, Beograd)

A Contribution to the Knowledge of Coal-Ash Fusibility

January 26, 1956

AMPHITHEATRE A

From 8 to 10 hrs.

37) **Ljubica Arsin**
(The Coal Institute, Beograd)

A Time-Saving Method for the Determination of Ash in Coal

38) **Stevan Dj. Janković** und **Milivoje B. Milojević**
(Bautechnische Fakultät, Laboratorium für Sanitärtechnik, Beograd)

Die Möglichkeit der Gewinnung von Koagulationsmitteln aus den Aschen einiger einheimischer Kohlen

39) **Božidar Popović** und **Ljiljana Brkić**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Die Bestimmung der Konstitutionsfeuchtigkeit von Kohlen

40) **Gradimir V. Pavlović**
(The Coal Institute, Beograd)

The Low-Temperature Distillation of Some Domestic Coals

Digitized by Google

41) **Oljeg Podgajni**
(Institut de charbon, Beograd)

Analyse qualitative et quantitative pétrographique des lignites de Kosovo, Kičevo et Negotin

42) **Mira Mitrović**
(Kohlenforschungsinstitut, Beograd)

Die Flotation der Kohlen Rtanj und Jerma mit einigen einheimischen und ausländischen Flotationsmitteln

43) **Djordje M. Dimitrijević, Milan T. Stojisavljević and Branko Tabaković**
(Faculty of Technology, Institute of Organic Chemistry, Beograd)

Investigation of the Constitution of a Mineral Oil from Lendava

44) **Ivana Burger**
(Mineralölraffinerie „Boris Kidrič", Rijeka)

Anwendung der n_d M Strukturgruppenanalyse bei der Prüfung des Raffinationsgrades der Öle

45) **Borivoje Terzić, Grigorije Ilić** und **Jelena Vasiljević**
(Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät, Institut für Brennstoffe und Schmiermittel des Chemischen Instituts, Beograd)

Untersuchung der Oxydationsbeständigkeit einheimischer Motoröle

46) **Mira Hropić**
(Mineral-Oil Rafinery „Boris Kidrič", Rijeka)

Gasoline Desulfuration with Istra Bauxite as Catalyst

47) **Miodrag Mitrašinović, Angelina Pujić, Andjelija Djukanović** und **Slobodanka Jeremić**
(Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät, Institut für Brennstoffe und Schmiermittel des Chemischen Instituts, Beograd)

Zusammensetzung der Schiefer des Bassins von Aleksinac und der durch pyrogene Zersetzung gewonnenen Produkte

Digitized by Google

January 26 1956

Beginning at 10 o'clock

MEETING OF THE TEACHING SECTION

1) **Milenko Milić**
(Veterinary Faculty, Beograd)

Report on the Activities of the Teaching Section in 1955

2) **Jovan Šepa**

The Teaching of Chemistry in Obligatory Schools and in Schools of General Education

3) **Kosta Kosmajenko**
(High Pedagogical School, Department of Chemistry, Sarajevo)

The Teaching of Chemistry on High Pedagogical Schools from the Standpoint of the General Schools Reform

MEETING OF THE SECTION FOR SPECETROCHEMISTRY

Ivan Perman
(Slovenian Academy of Sciences and Arts, Institute "Jožef Štefan", Ljubljana)

The Organization and Futur Development of Spectrography on the Institute "Jožef Štefan" in Ljubljana

MEETING OF THE SECTION FOR METALLURGY

1) **Blagojević**
(Institute for the Testing of Materials of the PR Serbia, Beograd)

Manufacture of Mouldings from Aluminium Alloys for Plane Motors from Domestic Raw-Materials

Toma Rajić
(Iron Works, Smederevo)

Natural Gas as Fuel in Simens-Martin Furnaces

Google

MEETING OF THE GROUP FOR THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF SILICATES

1) **Aleksandar Horovic**
(Faculty of Technology, Institute for Organic Chemical Technology, Beograd)
Purification of Domestic Chemical Wood Pulp

MEETING OF THE GROUP FOR THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF COAL, MINERAL OIL AND NATURAL GAS

Aleksandar Mošić
(Mineral-Oil Rafinery, Sisak)
A Combination with an "Orthoflow" Fluid Catalytic-Cracker

AMPHITHEATRE A

Beginning at 10 o'clock

ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
January 27, 1956

January 27 1956

Excursions

Digitized by Google

Српско хемиско друштво примило је у размену за свој часопис Гласник хемиског друштва Београд, од 15-XII-1954 до 15-XII-1955 године ове часописе:

1. Abstracts of Bioanalytic technology, Chicago, Vol. II, No 4; Vol. III, 1, 2, 3.

2. Abstracts from Kagaku-Kenkyu-jo Hokoku (Reports of the Scientific Research Institute), Vol. 24 (1954).

3. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest, Tomus 5, No 1—2, 3—4; Tomus 6, No 1—2, 3—4, Tomus 7, No 1—2.

4. Acta Pharmaceutica Jugoslavica, Zagreb, God. IV, No 4, God. V, No 1, 2.

5. Agrokémia es Talajtan, Budapest, Tom 3, No 3, 4; Tom 4, No 1, 2.

6. Annales de la Asociation quimica Argentina, Tomo 42, No 3; Tomo 43, 1, 2.

7. Annali di chimica, Roma, Vol. 44, Fasc. 11, 12; Vol. 45,

8) Anzeiger, Oesterreichische Akademie der Wissenschaften, Wien.

9. Архив за фармацију, Београд, Год. V, No 1, 2—3.

10. Arhiv za higijenu rada, Zagreb, Vol. 6, No 1, 2.

11. Arhiv za kemiju, Zagreb, god. XXVI, No 4; god. XXVII, No 1, 2.

12. The British Chemist, London.

13. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Tokyo, Vol. 27, No 7, 8, 9; Vol. 28, No 2, 3, 4, 5, 6.

14. Bulletin de l'Institut du froid, Paris, Tome XXXIV, No 5, 6; Annexe 1954, No 4; Tome XXXV, No 1, 2, 3, 4; Annexe 1955, No 1, 2.

15. Bulletin of the Institut of Nuclear Sciences »Boris Kidrichs«, Beograd, Vol. 5 (1955).

16. Bulletin de la Société scientifique de Bretagne, Reinnes, Tome XXIX, Fascicule hors série.

17. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, Tome LXXVIII, No 7 à 9.

18. Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 23^{e} année No 1, 2, 3—4, 5, 6—7—8, 9—10, 11—12; 24^{e} année No 1, 2—3, 4—5, 6—7—8—9.

19. Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar, Gothen-Sweden (Transaction of Chalmers University of Technology), 1953, No 148, 150, 151, 152, 158.

20. The Chemical Bulletin, Chicago.

21. La Chimica e l'Industria, Milano, Anno 36, No 12. Anno 37, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.

22. Chimie analitique Paris, Vol. 36, No 11, 12; Vol. 37, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

23. Collection of Czechoslovak Communications, Praha, Vol. 19, No 5, 6; Vol. 20, No 1, 3, 4.

24. Chemicke Zvesti, Bratislava, Ročnik 8, No 1, 2—3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 — priloha; Ročnik 9, No 1, 2, 3, 4, 5, 9.

25. Chemicke Listy, Praha, Ročnik 49, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

26. Chemia, Lodz, 1955, No 1, 2, 3.

27. Доклади Болгарской Академий Наук, София, Том 7, No 1.

28. Дуван, Прилеп, год. IV, No 11, 12; год. V, No 1, 2, 3, 4, 5—6, 7—8, 9, 10.

29. Endeavour, London, Vol. XIV, No 53, 54, 55, 56.

30. Glasnik društva hemičara N. R. Bosne i Hercegovine, Sarajevo, Vol. 3 (1954).

31. Helvetica Chimica Acta, Vol. XXXVII, No 7, 8, Vol. XXXVIII, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

32. Hempro Bilten, Beograd, god. IV, No 22—23, 24. god. V, No 1—2, 3—4, 7—8, 9—10.

33. Himika Hronika, Athènes, Grèce, 19 année, No 9—10, 11—12 .

34. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46, No 11, Vol. 27, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.

35. Industria y Quimica, Buenos Aiers, Vol. XVI, No 6, 7, Vol. XVII, No 1, 2, 3.

36. Journal of the American Chemical Society, Vol. 76, Fasc. 1, 2—3, 4—5, 6—7—8, 9—10, 11.

37. Journal of the Association of offical Agricultural Chemists, Washington, Vol. 38, No 1, 2, 3, 4.

38. Journal de Chimie physique, Paris, Tome 51, No 9, 10, 11—12; Tome 52, No 1, 2, 3, 5, 7—8, 9, 10.

39. Journal of the Indian Chemical Society, Calcuta, Vol. XXXI, No 7, 8, 9, 10, 12; Vol XXXII, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

40. Journal of the Scientific Research Institute, Tokyo. Vol. 48, No 1358—1368, 1369—1375; Vol. 49, No 1376—1390, 1391—1395.

41. Kemija u industriji, Zagreb, god. III, No 7, 8, 9, 10, 11, 12; God. IV, No 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

Digitized by Google

42. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Götingen, Mathematisch-Physikalisch-Chemische Abteilung, 1954, No 4, 5, 6; 1955, No 1.

43. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Götingen, Biologisch-Physiologisch-Chemische Abteilung, 1954, No 4.

44. Nova Proizvodnja, Ljubljana, 1954, Št. 1, 2, 3—4, 5, 6; 1955, Št. 1, 2, 3, 4.

45. Proceeding of the American Academy of Arts and Sciences, Boston, Vol. 83, No 5; Vol. 85, No 1. Vol. 86, No 1.

46. Public Health Reports, Washington, Vol. 67, No 1—12, Vol. 68, No 1—10, 12, Vol. 69, No 2—12, Vol. 70, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

47. Reports of the Governement Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, Vol. 49, No 10, 11, 12; Vol. 50, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

48. Roczniki Chemii, Warszawa, T. 27, No 4; T. 28, No 1, 2, 3, 4; T. 29, No 1, 2—3.

49. Rasprave, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana 1953, IV/1; VI/2, VI/3 VI/4.

50. The Science Report of the Research Institutes, Serie 1, Tohoku University, Sendai, Japan, Vol. 6, No 6; Vol 7, No 1, 2, 3, 4.

51. Tehnički pregled, Zagreb, God. V, No 1, 2, 3, 4, 5—6; God. VI, 1, 2, 3, 4, 5—6; God. VII, No 1—2, 3, 4.

52. Scientific Papers of the College of General Education University of Tokyo, Vol. 4, No 2; Vol. V, No 1.

53. Vestnik Slovenskega kemijskega društva, Ljubljana, Vol. 1, No 2—4.

54. Verhandelingen der Koninklijke Nederlandse Akadevan Wetenschappen, Aft. Naturkunde, Amsterdam. 1909—1919, Deel X, No 1, 2; Deel XI komplet, 1915—17, Deel XII No 1, 2, 3, 4; 1919—28, Deel XIII, No 1, 4, 5; 1929—31, Deel XIV, No 2, 3, 4; 1943, Deel XV, No 2, 1936—38, Deel XVI, No 1, 2, 3, 4; 1939—1940, Deel XVII, No 1, 2, 3; 1941—1944, Deel XVIII, No 1, 2, 3, 4; 1948—1949, Deel XIX, No 2, 3, 4; 1953—1954, Deel XX, No 1, 2, 3, 4, 5; 1954, Deel XXI, No 1.

55. Известия на химическия институт, София Том 1 (1951); Том II (1953).

56. Memoirs of the Faculty of Science, Fukuoka, Japan, Vol. 2, No 1.

No 21, 22, 23, 24; Vol. 77, No 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21.

Digitized by Google

Digitized by Google

НОВИ ЧЛАНОВИ

примљени на седници од 8 децембра 1955 године

1. Агатоновић Михајло Р., металург. Нова Колонија 21, Звечан
2. Антонијевић Мирјана Л., инж., Маршала Тита улица 6, Београд
3. Беркеш Персида А., инж, Медицински факултет-Биохемиски институт, Скопље
4. Богосављевић Миодраг А., Пере Велимировића 16, Београд
5. Божић Душан Д., инж., Тадеуша Кошћушког 16, Београд
6. Васиљевић Бранко М., инж. металургије, Колонија 218, Звечан
7. Вељковић Даринка С., инж. металургије, 7 Јул 1, Пожаревац
8. Веселиновић Драган С., дипл. физ. хем., Цвијићева 27, Београд
9. Вујаклија Миленко С., 29 Новембар 39/III, Београд
10. Гачић Делија М., наставник, Змај Јована Јовановића 56, Бијељина
11. Добл Владимир А., наставник, Гимназија, Бијељина
12. Златковић Михајло Ј., металург, Нова Колонија 21, Звечан
13. Калпакџијан Мајда Х., дипл. хем., Југословенске Армије 12, Скопље
14. Кашанин Вера Р., инж., Молерова 43, Београд
15. Максимовић Зорка П., Георги Димитрова 24, Београд
16. Милановић Мирјана Р., дипл. хем., Војводе Путника 32, Земун
17. Михајловић Александар З., инж. металургије, Тошин Бунар 128-а, Нови Београд
18. Михајловић Драгица В., инж. металургије, Тошин Бунар 128-а, Нови Београд
19. Николић Ђорђе М., студ. технологије, Гвоздићева 30, Београд
20. Остојић Витомир С., дипл. хем., Нушићева 7, Београд
21. Павловић-Девечерски Радмила Ж., дипл. хем., Његошева 21, Београд
22. Раденковић Босиљка П., инж., Нишка 38, Београд
23. Спајић Ђорђе Н., инж., Личка 1, Београд
24. Станимировић Сава Г., дипл., фарм., Тополска 7, Београд
25. Стефановић Олга Ф., дипл. хем., Св. Саве 41, Београд
26. Топличевић Живорад П., металург, ул. Козаре 8, Косовска Митровица
27. Црнојевић Ранко П., дипл. хем., Савска 17, Београд

Подружница Лесковац

1. Васић Јован В., учитељ, Туларе, срез Јабланички
2. Дулић Мирјана М., дипл. физ. хем., Максима Ковачевића 25-а, Лесковац
3. Жишић Миодраг, инж., Зеленгорска 4, Лесковац
4. Јовановић Велизар В., наставник, Сијаринска Бања
5. Милошевић Станислав, хемичар, Индустриска текстилна школа, Лесковац
6. Митић Радмила П., текстилац, Влајкова 3, Лесковац
7. Николић Надежда Л., текстилац, Иве Лоле Рибара 52, Лесковац

Digitized by Google

8. Павићевић Митар Ж., наставник, Моравска 2, Лесковац
9. Поповић Гаврило Ђ., наставник, Манојловац, срез лесковачки
10. Станковић Босиљка, наставница, Радничка 4/10, Лесковац
11. Станковић Владимир Д., наставник, Радничка 4/10, Лесковац
12. Стојановић Мирјана Љ., наставница, Манојловац, срез лесковачки

Подружница Суботица

1. Башић Магдалена С., хемичар, Максима Горког 46, Суботица
2. Козма Ирма В., хемичар, Масарикова 17, Суботица
3. Рормај Михајло М., хемичар, Браћа Мајера 28, Суботица
4. Скендеровић Бартул Г., дипл. физ. хем., Михајла Радњића 31, Суботица
5. Хусар Карло, наставник, Суботица

Подружница Крагујевац

1. Јагличић Илија, инж., Предузеће „Филип Кљајић", Крагујевац
2. Радовановић Марија, инж., Предузеће „Црвена Застава", Крагујевац
3. Ћурчић Миољуб, инж., Предузеће „Црвена Застава" Крагујевац

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Редакција Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

проф. др инж. **П. С. Тутунџић**, Технолошки факултет, Булевар Револуције 73, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако су писани машином; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама и техничком обрадом непотпуно припремљеног рукописа.

Цртежи морају бити пажљиво израђени оловком на белој или милиметарској хартији и то око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Објашњења испод цртежа треба написати *засебно* машином нашим и страним језиком.

Заглавља таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1955 годину, за књигу 20 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страној валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **240** 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.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-133.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Digitized by Google