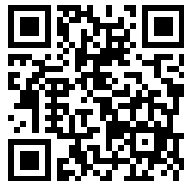

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<http://books.google.com>



540.57
2

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

THE JOHN GIERER LIBRARY
JUL 11 1956

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1956

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

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

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Сергије Белајев</i> : Графичко претстављање атомских магнетских момената	1
<i>Александар Р. Дескић</i> : Једна нова метода одређивања преводних бројева јона употребом радиоактивних индикатора	9
<i>Пантиа С. Тушунчић и Паула Пушанов</i> : Стандардне електроде у глицералној сирћетној киселини и у хинолину	19
<i>Пантиа С. Тушунчић и Паула Пушанов</i> : Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и хинолина	33
<i>Слободан Д. Радосављевић, Михаило С. Јаховић и Милосав Д. Драгојевић</i> : Кондензације алкилхлорсилана са двовалентним фенолима III	47
<i>Слободан Д. Радосављевић, Милосав Д. Драгојевић и Михаило С. Јаховић</i> : Раздвајање азетропске смеше силицијумтетрахлорид — триметилхлорсилан	51
<i>Стиван Б. Јанковић и Милоје Б. Милојевић</i> : Могућност добивања средстава за коагулацију из пепела домаћих угљева	55

Уређивачки 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. Трбинац*, проф. др инж. *П. С. Тушунчић*, проф. др *А. Хоровић*

ГРАФИЧКО ПРЕТСТАВЉАЊЕ АТОМСКИХ
 МАГНЕТСКИХ МОМЕНАТА

од

Сергија Бељајева

Магнетска мерења играју све већу улогу при проучавању својстава материје и магнетски моменти атома и молекула добивају значај важне физичке константе. Из величине тих момената може се извести закључак о конфигурацији електронског омотача, а тако исто и о структури молекула.

Квантна механика показује да су укупни атомски моменти сразмерни величини $\sqrt{J(J+1)}$ где је J т. зв. унутрашњи квантни број, који карактерише укупни моменат и добива се алгебарским збрајањем квантних бројева L и S . Оба ова квантна броја добивају се према познатим правилима атомске систематике као алгебарски зборови одговарајућих квантних бројева L и S свих неспарених електрона у атому, док се моменти електронских парова међусобно уравнотежавају и не утичу на укупни моменат.

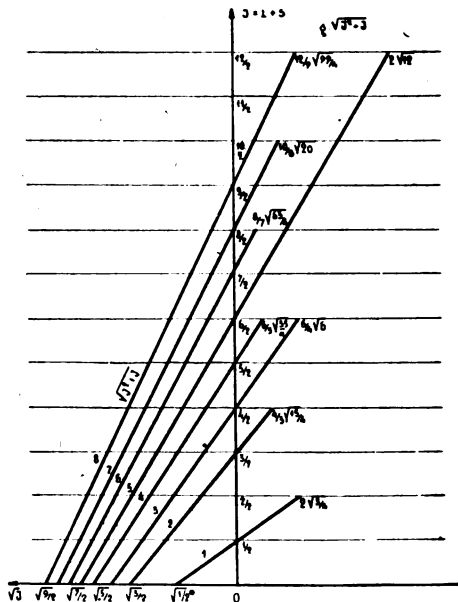
Услед аномалног понашања магнетског спин-момента (његов однос према механичком спин-моменту двапут је већи него ли однос орбиталних момената), ради добивања укупног магнетског момента горњи израз $\sqrt{J(J+1)}$ мора да се помножи одређеним фактором g . За израчунавање тог фактора за сваки поједини атом или јон Lande је емпирички дао свој

познати образац:
$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2 \cdot J(J+1)}$$
 на-

зван његовим именом, а који је касније изведен и теориским путем.

Израз $\sqrt{J(J+1)}$, као и изрази $\sqrt{L(L+1)}$ односно $\sqrt{S(S+1)}$, може се множењем поткорене величине написати у облику $\sqrt{J^2+J}$, односно $\sqrt{L^2+L}$, $\sqrt{S^2+S}$, а ти изрази претстављају собом хипотенузу правоуглог троугла, чија је једна катета J , односно L или S , а друга катета — квадратни корен из тих величина (\sqrt{J} , \sqrt{L} , \sqrt{S}). Према томе атомски

моменти могу се графички приказати на тај начин, што се у једном правоуглом координатном систему (слика 1) на ординати, у произвољној размери, означе половине целих бројева, који ће претстављати величине пројекције укупног



Слика 1 Abb.

Графичко претстављање магнетских момената атома при паралелном постављању спина ($J-L+S$)
 Graphische Darstellung der Magnetmomente der Atome bei paralleler Spineinstellung ($J-L+S$)

момента $J = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ итд. а на апсциси — величине квадратних коренова из тих бројева. Спајањем одговарајућих тачака на ординати и апсциси (нпр. $\frac{5}{2}$ и $\sqrt{\frac{5}{2}}$), добива се хипотенуза, која је сразмерна величини укупног механичког момента (за $J = \frac{5}{2}$), а једнака $\sqrt{\frac{35}{4}}$. Ако се сад та хипотенуза продужи за онолико подеока — половина, колико половина садржи укупни спин S , т. ј. колико дотични атом има неспарених електрона, онда ће на тај начин продужена хипотенуза претстављати величину $\sqrt{J(J+1)}$, помножену Lande-овим фактором g , т. ј. укупни магнетски моменат атома. Код

халогена укупни орбитални моменат $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$ (један неспарени електрон), $J = \frac{3}{2}$, $\sqrt{J(J+1)} = \sqrt{\frac{15}{4}}$, $g = \frac{4}{3}$. Про-
дужењем хипотенузе за један подеок добива се величина
укупног магнетског момента $g \sqrt{J(J+1)} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{15}{4}}$. (1, сл. 1).

На исти начин могу се графички конструисати укупни магнет-
ски моменти и других атома, само у случају *паралелног* постав-
љања укупног орбиталног и спин-момента ($J = L+S$). У
таблици 1 сврстани су подаци за атоме, чији су моменти
нацртани на слици 1.

Таблица 1 Tabelle

Магнетски моменти атома са паралелним постављањем орбиталног
и спин-момента

Magnetische Atommomente mit der Paralleleinstellung des Orbital-
und Spinnomentes

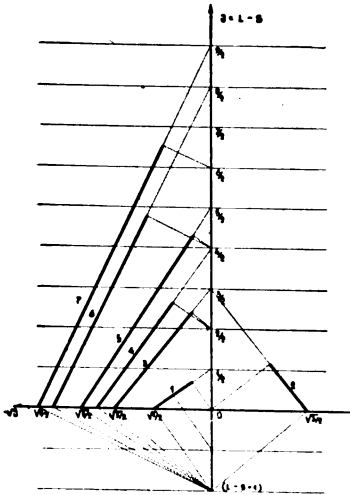
$$J = L + S$$

Елемент Chemisches Element	L	S	J	$g > 1$	$g \sqrt{J(J+1)}$
Алкалије Alkalien	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$2 \sqrt{\frac{3}{4}}$
Халогени Halogene	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3} \sqrt{\frac{15}{4}}$
Група кисеоника Sauerstoffgruppe	1	$\frac{2}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{6}{4} \sqrt{6}$
Иридијум Iridium	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{5} \sqrt{\frac{35}{4}}$
Хром Chrom	0	$\frac{6}{2}$	$\frac{6}{2}$	2	$2 \sqrt{12}$
Тулијум Thulium	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{8}{7} \sqrt{\frac{63}{4}}$
Никал Nickel	3	$\frac{2}{2}$	$\frac{8}{2}$	$\frac{10}{8}$	$\frac{10}{8} \sqrt{20}$
Кобалт, родијум Kobalt, Rhodium	3	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{12}{9}$	$\frac{12}{9} \sqrt{\frac{99}{4}}$

Lande-ов фактор показан је у облику нескраћеног раз-
ломка, осим у случају кад је $g = 2$, да би се јасније уочила
веза са графиконом.

У случају *антипаралелног* постављања момената ($J = L-S$)
ствар стоји другачије. *Lande*-ов је фактор у том случају мањи

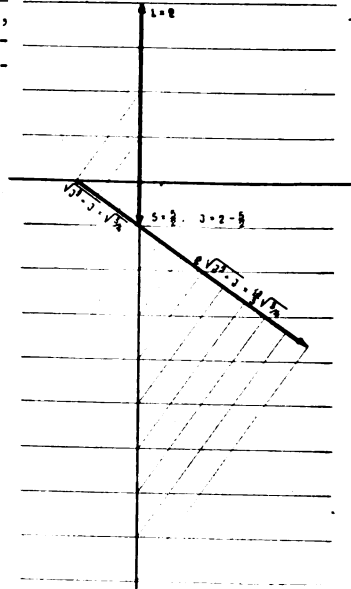
од јединице и према томе укупни магнетски моменат биће мањи од величине $\sqrt{J(J+1)}$, те се на графикону врши одузимање т. ј. смањивање хипотенузе $\sqrt{J^2+J}$. Али именитељ *Lande*-овог фактора не одговара више броју подеока $(L-S)$, као што је било у претходном случају $(L+S)$. Да би се избегло дељење хипотенузе на већи број подеока него што она пресеца, конструисана хипотенуза за $(L-S)$ узима се као катета троугла, чија је хипотенуза $(L-S+1)$ продужена на ординати за два подеока испод нуле, а друга катета $\sqrt{L-S+1}$, која се добива спајањем на горњи начин продужене координате



Слика 2 Abb.

Графичко претстављање магнетских момената атома и јона при антипаралелном постављању спина ($J=L-S$)

Graphische Darstellung der Magnetmomente der Atome und Ionen bei antiparalleler Spineinstellung ($J=L-S$)



Слика 3 Abb.

Графичко претстављање укупног магнетског момента ниобијума

Graphische Darstellung des gesamten Magnetmoments des Niobiums

нате са тачком на апсциси, која одговара $\sqrt{L-S}$. Лако се може уверити да је $\sqrt{(L-S+1)^2 - (L-S+1)} = \sqrt{(L-S)^2 + (L-S)}$. Другим речима, овде се геометриско сабирање замењује одузимањем и та нова хипотенуза дуж ординате $(L-S+1)$ садржи број подеока једнак именитељу *Lande*-овог фактора.

Садашња катета (бивша хипотенуза) $\sqrt{J^2+J}$ може се сада несметано поделити на број подеока, који одговара

именитељу *Lande*-овог фактора, спуштањем нормала на њу са ординате, па се величина $g \sqrt{J(J+1)}$ одреди одвајањем оноликог броја подеока, колико јединица садржи бројитељ фактора (слика 2). У најпростијем случају (елементи III групе

периодног система) $L = 1, S = \frac{1}{2}, J = \frac{1}{2}, \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{\frac{3}{4}},$

$g = \frac{2}{3}$. Ордината се продужи доле за два подеока, па се

споји са тачком на апсциси $\sqrt{\frac{1}{2}}$. Паралелно тој линији спусти

Таблица 2 *Table*

Магнетски моменти атома и јона са антипаралелним постављањем орбиталног и спин-момента

Magnetische Atom- und Ionenmomente mit der Antiparalleleinstellung des Orbital- und Spinnomentes

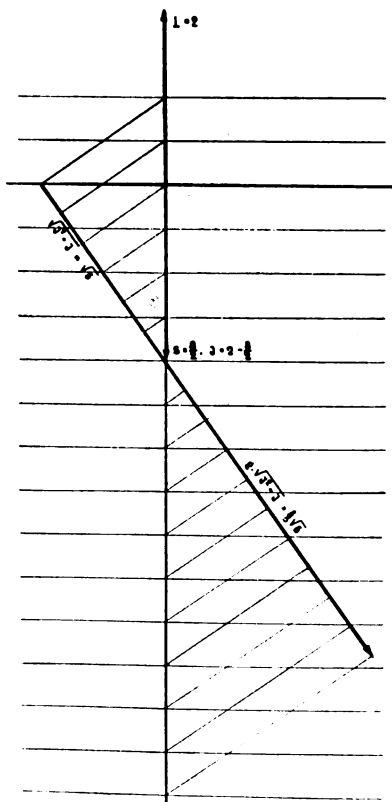
$$J = L - S$$

Елемент Chemisches Element	L	S	J	$g < 1$	$g \sqrt{J(J+1)}$
Група бора Gruppe des Bors	1	1/2	1/2	2/3	2/3 $\sqrt{3/4}$
Ванадијум, тантал Vanadium, Tantal	3	3/2	3/2	2/5	2/5 $\sqrt{15/4}$
Лутетијум, (Касиопеијум) Lutetium (Cassiopeium)	2	1/2	3/2	4/5	4/5 $\sqrt{15/4}$
Титан, цирконијум, хафнијум Titan, Zirkonium, Hafnium	3	2 2	4/2	4/6	4/6 $\sqrt{6}$
Тривалентни јон церијума Cerioion	3	1/2	5/2	6/7	6/7 $\sqrt{35/4}$
Неодим Neodym	6	4/2	8/2	6/10	6/10 $\sqrt{20}$
Тривалентни јон неодима Neodymion	6	3/2	9/2	6/11	6/11 $\sqrt{99/4}$

се нормала из центра на линију $\sqrt{3/4}$, која се тиме смањи за једну трећину, пошто у овом случају постоји само један неспарени електрон. Кад их има више, линија $\sqrt{J(J+1)}$ се умањи за онолико делова, колико има неспарених електрона.

Предња два случаја обухватају скоро све елементе, чији су магнетски моменти познати осим два изузетка: ниобијума и гадолинијума. Код њих је *Lande*-ов фактор изузетно

већи од 2, и износи $10/3$, односно $8/3$. У овом случају укупни орбитални моменат мањи је од укупног спина, који се уз то поставља антипаралелно и према томе укупни моменат као да има негативну вредност. Код ниобијума је $L = 2$, $S = \frac{5}{2}$, према томе је $J = \frac{1}{2}$ (слика 3). Ако се на ординати нацрта



Слика 4 Abb.

Графичко претстављање укупног магнетског момента гадолинијума
Graphische Darstellung des gesamten Magnetmoments des Gadoliniums

$L = 2$ у »позитивном« правцу, а $S = \frac{5}{2}$ у супротном, онда ће се $J = \frac{1}{2}$ појавити испод апсцисе. Величина $\sqrt{J(J+1)}$

конструише се на обичан начин. Пошто је код ова два елемента *Lande*-ов фактор већи од 1, то је укупни магнетски моменат већи од $\sqrt{J(J+1)}$, а то је и разумљиво с обзиром на супротан смер J према L . Величина $7/3 \sqrt{3/4}$, за колико се повећава израз $\sqrt{J(J+1)}$, може се графички приказати, ако се на ординати у правцу надоле одброји $(S+1)$ подеока, (аналого претходном случају, кад смо као хипотенузу узимали величину $(L - S + 1)$), па се на продужење правца $\sqrt{J(J+1)}$ спусти нормала (слика 3).

Овде би се могло претпоставити да би се та величина могла добити као катета троугла чија је хипотенуза $(S+1)$, а друга катета $\sqrt{S+1}$, али би се та пружила у другом правцу, а не у правцу $\sqrt{J(J+1)}$, према томе се хипотенуза $(S+1)$ пројектује на правац момента.

У случају гадолинијума $(L = 2, S = \frac{8}{2}, J = \frac{4}{2})$ поступа се на потпуно исти начин (слика 4).

Извод

Величине укупних магнетских момената $g\sqrt{J(J+1)}$ могу се приказати графички, ако се тај израз напише у облику $g\sqrt{J^2+J}$, користећи Питагорино правило. Тај начин не доприноси ништа ново проучавању магнетских особина атома, али показује да се величине, које учествују у изградњи електронског омотача, могу шематски приказивати у једноставном геометриском облику.

Завод за пољопривредна истраживања
Сарајево

Примљено 17 августа 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

Graphische Darstellung der magnetischen Atommomente

von

Sergije Beljaev

Die gesamten magnetischen Atommomente können graphisch dargestellt werden. Wenn man den quantenmechanischen Ausdruck $\sqrt{J(J+1)}$ als $\sqrt{J^2+J}$ schreibt, so kann diese Ausdrucksform als Hypotenuse eines Dreiecks dargestellt werden, dessen eine Kathete J und die andere \sqrt{J} ist. Wenn nun dieser Wert in ein Koordinatensystem eingezeichnet und die zu bekommende Hypotenuse verlängert wird, bekommt man den Wert des gesamten magnetischen Atommoments. Auf dieselbe Weise können alle bekannten Momente im Falle daß $J = L+S$ ist, dargestellt werden (Abb. 1). Für Atome, deren Momente den Wert $J = L - S$ haben, sieht die Art dieser graphischen Darstellung etwas anders aus, wie dies aus Abb. 2 ersichtlich ist. Abb. 3 und Abb. 4 stellen die Atommomente der Elemente Niobium und Gadolinium dar, jedoch ist dies eine Ausnahme, da die gesamte S kleiner als die gesamte L ist, und J scheinbar einen „negativen“ Wert hat.

Institut für Landwirtschaftliche Untersuchungen

Sarajevo

Eingegangen den 17. August 1955

Литература

- 1) *Егерш и Хок*, Уџбеник физичке хемије, Београд, 1947
- 2) *Сыркин и Дяйкина*, Химическая связь и строение молекул, Москва-Ленинград, 1946
- 3) *Кондрайшев*, Структура атомов и молекул, Москва-Ленинград, 1946
- 4) *Landolt-Börnstein*, Phys. chem. Tabellen, I -1, 1950

ЈЕДНА НОВА МЕТОДА ОДРЕЂИВАЊА ПРЕВОДНИХ БРОЈЕВА ЈОНА УПОТРЕБОМ РАДИОАКТИВНИХ ИНДИКАТОРА

I Теориска разматрања

од

Александра Р. Деслића

Одређивање преводних бројева јона у растворима електролита вршено је досада помоћу три методе: класичном *Hittorf*-овом методом (1), методом тзв. »покретне границе« (2, 3) и, у специфичним случајевима, мерењем електромоторне силе спрегова са течном везом (4). Поред експерименталних тешкоћа, кретање растварача током електролизе чини *Hittorf*-ову методу непоузданом нарочито у примени на електролитичке системе са мембранама. С обзиром да је у оваквим случајевима метода покретне границе по својој суштини неприменљива, а да метода електромоторне силе поседује озбиљне практичне недостатке (5), одређивање преводних бројева јона у мембранама било је досада врло тешко адекватно изводити.

Из наведених разлога разматрали смо теориски могућност развијања једне нове методе директног одређивања преводног броја употребом радиоактивних индикатора. Ова метода примењивала би се првенствено на системе са мембранама. Како је показано да за овакве системе досада није постојала теориски и експериментално адекватна метода, остварење нове методе испунило би једну празнину у могућностима одређивања ове важне електрохемијске величине.

Ако се у катодни простор једне двособне ћелије са мембраном унесе неактивни раствор одређене концентрације неког јона, нпр. катјона, а у анодни простор радиоактивни раствор исте концентрације и познатог изотопног састава истог јона (тј. познатог специфичног активитета раствореног јона) и ако се кроз систем пропусти одређена количина електрицитета Q , у катодни простор прећи ће кроз дијафрагму извесна количина катјона изотопног састава анодне течности и дати катодној течности извесан активитет a_k . Овај активитет биће директно мерило преводног броја катјона, тј.

$$i^+ = \frac{a_k \cdot F}{S \cdot Q} \quad (1)$$

где је S специфични активитет раствореног катјона у јединицама активитета по g еквиваленту, Q количина електрицитета у кулонима, а F Faraday-ева константа. a_k и S могу се одређивати било у чврстој фази са обичним бројачким уређајем, ако се аликвотни делови односних раствора упаре до сува, било бројачем за уроњавање у течности у којој се врши и само одређивање преводног броја. У сваком случају за утврђивање вредности S потребно је само аналитички одредити концентрацију јона, чији се преводни број испитује, у анодном раствору и мерити активитет раствора, па би се и a_k могло мерити као активитет катодног раствора под истим условима мерења.

Уколико се мерења врше бројачем за уроњавање, да би се избегла потреба одређивања апсолутне активности катодне и анодне течности довољно је активност анодне течности одређивати њеним претходним стављањем у катодни простор. Вредност специфичног активитета по еквиваленту раствореног јона, S , тада је дата изразом

$$S = K \frac{a_a}{c} \frac{1000}{V_k} = K S_M \quad (2)$$

при чему је a_a измерени активитет, c аналитички одређени нормалитет јона у раствору, V_k запремина катодног простора и K однос између стварног и мереног активитета који је за дате услове константан, а садржи факторе неефикасности бројача одн. геометрије бројања, апсорпције зрачења у раствору и стаклу итд. Очигледно је да, ако се уместо стварног специфичног активитета S у једначини (1) употреби вредност S_M , уместо a_k може се увести мерени активитет катодне течности по завршеном експерименту a_{k_m} , јер је и

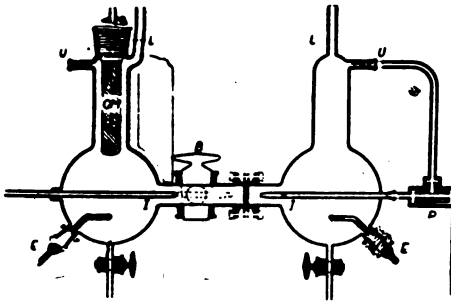
$$a_k = K a_{k_m} \quad (3)$$

На сл. 1 приказана је апаратура предложена за вршење оваквих мерења. Активитет катодног раствора овде се мери Geiger-Mueller-овим бројачем за уроњавање постављеним у сам катодни простор (GM). Да би се геометрија бројања одржавала константно, као и из још једног разлога који ће бити изложен касније, хомогена расподела активитета у простору осигурана је центрифугалним пумпама (P) које, обраћањем споља помоћу магнета, црпу раствор при дну бројача (U) а избацују га кроз млазњак (I) на саму мембрану (M). Из истог разлога потребно је такође да запремине катодног и анодног простора буду познате. У ту сврху потребно је калибрисањем установити марку на слободним изводима (L) кроз које се одговарајуће течности и уносе у просторе.

Преводни број катјона могао би се, дакле, на овај начин одредити врло једноставним експериментом у коме би се најпре зрачење активне анодне течности мерило у катодном

простору са затвореном славином (B), иста течност затим пренела у анодни простор а катодни простор испунио неактивном течношћу исте концентрације, кроз цео систем проводила би се струја чија би количина била одређена на ред везаним кулометром, и затим, по завршеном провођењу, мерио добијени активитет течности у катодном простору.

Оваква метода не поседује два главна наведена недостатка *Hittorf*-ове методе. Било како да се одређује радиоактивитет јона у катодном раствору, у прорачун преводног броја улази његова *ужина* вредност уместо разлике концентрација по *Hittorf*-овој методи. С друге стране кретање растварача никако или мало утиче на добијену вредност a_k . Запремина катодног простора може се, наиме, увек начинити довољно великом да, ако се струјом донети активитет и одређује



Слика 1 Figure

у течной фази, промена запремине одн. концентрације катодног раствора услед кретања растварача буде занемарљива. Метода би имала нарочито велику предност у одређивању преводног броја једне врсте катјона у раствору смеше електролита где би сем отклањања стандардних недостатака класичне методе, специфичношћу радиоиндикатора била укљоњена и потреба за специјалним аналитичким поступцима која постоји када је потребно одредити промену концентрације једне врсте јона у смеси већег броја сличних јона.

Ипак, при употреби ове методе долази до изражаја један нови феномен о коме се мора водити рачуна ако се претендује на тачност резултата. То је феномен »самодифузије« радио-активног изотопа. Досада описивано мерење могло би се вршити само у идеалном случају врло малог коефицијента самодифузије или врло кратког трајања експеримента електролизе, одн. врло велике струје. Како је, међутим, коефицијент самодифузије пропорционалан покретљивости јона, дакле самом преводном броју, и како је с друге стране јачина струје ограничена другим факторима, вероватно је да ће током процеса електролизе и самодифузија индикатора имати знатну

вредност. Једноставним разматрањем може се показати да ће овај феномен имати двоструки утицај. Најпре, услед спонтаног преласка радиоактивног изотопа из анодног у катодни простор у току процеса одређивања преводног броја, а напореда са преласком изазваним електричним пољем сила, стварни мерени активитет катодног раствора a'_{k_m} биће већи од теориски предвиђеног те ће се тиме повећавати и добијена вредност преводног броја, тј.

$$a'_{k_m} = a_{k_m} + a_D \quad (4)$$

где је a_D активитет пренет самодифузијом у времену трајања електролизе. Затим, спонтаним одласком извесне количине радиоактивних јона изотопни састав анодне течности биће промењен па самим тим смањена и вредност S_m .

Квантитативни израз за тумачење утицаја ове појаве нађен је у решавању *Fick*-овог закона за случај дифузије између простора ограничене запремине кроз цилиндар ограничене дебљине. У нашем случају цилиндар претставља мембрана површине q и дебљине δ . Претпостављено је да ће промена концентрације радиоињдикатора са дебљином мембране бити линеарна, што ће после извесног времена од почетка дифузије свакако бити случај ако се течност са обе стране мембране меша довољно интензивно да се у сваком тренутку одржи хомогена расподела активности по целој запремини електродних простора. Једначина *Fick*-овог закона може се за овај случај написати у облику:

$$\frac{kda_D}{dt} = D \frac{q}{\delta} \Delta C \quad (5)$$

где је D коефицијент самодифузије, t време дифузије а ΔC разлика концентрација радиоактивног изотопа у анодном и катодном простору. Како су укупна количина изотопа и његов активитет у оба простора константни (N_c одн. N_{akt}), између концентрације одн. активитета изотопа у катодном и анодном простору постоји однос:

$$N_c = c_a V_a + c_k V_k = ka_a + ka_k = k N_{акш} \quad (6)$$

и у оквиру тога односа, а због ограничености запремина V_a и V_k , они су такође функције времена. Количина $N_{акш}$ може се изразити као:

$$N_{акш} = S_{моч} \cdot \frac{cV_a}{1000} \quad (7)$$

Када се све то узме у обзир, једначина (5) може се, за долазак радиоактивног изотопа у катодни простор а у отсуству електричног поља сила, написати у облику:

$$\frac{da_D}{dt} - \frac{da'_{km}}{dt} = D \frac{q}{\delta} \left[S_{m_{\text{поч}}} \cdot \frac{c}{1000} - \left(\frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \right) a'_{km} \right] \quad (8)$$

Интегралењем ове диференцијалне једначине у границама од времена 0 до времена t добија се зависност активитета у катодном простору од времена:

$$a'_{km} = \frac{S_{m_{\text{поч}}} \cdot c \cdot V_a}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a + V_k} \left[1 - \exp. \left(-D \frac{q}{\delta} \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} t \right) \right] \quad (9)$$

Решавањем ове једначине по D може се коефицијент самодифузије одредити мерењем активитета a'_{km} у времену t .

$$D = \frac{\delta V_a V_k}{q(V_a + V_k)t} \ln \frac{S_{m_{\text{поч}}} \cdot c / 1000}{S_{m_{\text{поч}}} \cdot c / 1000 - \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \cdot a'_{km}} \quad (10)$$

Ако се за одређивање преводног броја систем стави у електрично поље сила количина активитета пренета самодифузијом, a_D , у истом времену t биће мања од количине пренете у отсуству поља због бржег смањења концентрационог градијента; a_D би у том случају било одређено једначином

$$\frac{da_D}{dt} = D \frac{q}{\delta} \left[S_{m_{\text{поч}}} \cdot \frac{c}{1000} - \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} (a_D + JK't) \right] \quad (11)$$

при чему је J јачина струје електролизе а K' управо преводни број катјона који се одређује.

Решење овакве једначине било би знатно компликованије но оно се показало и непотребним јер се много једноставнијом апроксимацијом може доћи до резултата који је у граници експерименталне грешке. При добро вођеном експерименту концентрација радиоизотопа који је прешао у катодни простор не би требало да буде много већа од једног хиљадитог дела концентрације у анодном простору. У том случају други члан заграђеног израза на десној страни једначине (11) већ сам по себи могао би бити занемарен а поготову a_D у томе члану. У том случају интеграл ове једначине био би:

$$a_D = D \frac{q}{\delta} S_{m_{\text{поч}}} \cdot \frac{c}{1000} \cdot t - \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} JK't \quad (12)$$

Коригована вредност преводног броја могла би бити израчуната заменом a_D у једначинама (4) и (1), ако би вредност D

била одређена експериментом у отсуству поља сила а на основу једначине (10). Уколико се захтева још већа тачност, долазак активитета у катодни простор може се пратити током целог процеса електролизе и онда графичком интеграцијом одредити

интеграл $\int_0^t a'_{k_m} dt$ пошто је у једначини (11)

$$(a_D + JK't) = a'_{k_m}$$

Што се тиче промене вредности S услед самодифузије, а у току електролизе, она се може узети у обзир једним сличним разматрањем. Радиоактивитет јона који пролазе кроз мембрану током електролизе неће бити константан. На почетку он ће имати вредност $S_{\text{поч.}}$ али ће опадати са временом услед одласка извесне количине активитета самодифузијом. Како је активитет у анодном простору

$$a_a = S \frac{cV_a}{1000} \quad (13)$$

то је и

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1000}{cV_a} \frac{da_a}{dt} \quad (14)$$

а за зависност a_a од времена важиће једначина (11), само с том разликом што ће десна страна носити негативни знак и што у одређеном интегралу ове једначине за $t = 0$, a_a неће бити једнако нули, већ ће имати вредност

$$a_{a_{\text{поч.}}} = S_{\text{поч.}} \frac{c}{1000} V_a$$

Тако ће после времена t , S имати вредност

$$S_t = \frac{1000}{cV_a} \left(S_{\text{поч.}} \frac{cV_a}{1000} - D \frac{q}{\delta} S_{\text{поч.}} \cdot \frac{c}{1000} t + \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \int_0^t a'_{k_m} dt \right) \quad (15)$$

односно средња вредност S током електролизе биће дата изразом

$$S_{t_{\text{sr.}}} = S_{\text{поч.}} - D \frac{q}{\delta} S_{\text{поч.}} \cdot \frac{t}{2V_a} + \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \cdot t \int_0^t a'_{k_m} dt \quad (16)$$

Ако се овако одређене, кориговане вредности a_k и S унесу у једначину (1) преводни број катјона може се добити као

$$t^+ = \frac{\left(a'_{km} - D \frac{q}{\delta} S_{m_{\text{поч.}}} \cdot \frac{c}{1000} \cdot t + \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \int_0^t a'_{km} dt \right) F}{\left(S_{m_{\text{исч.}}} - D \frac{q}{\delta} S_{m_{\text{поч.}}} \cdot \frac{t}{2V_a} + \frac{V_a + V_k}{V_a V_k} \cdot t_0 \int_0^t \int_0^t a'_{km} dt \right) Q} \quad (17)$$

Врло је вероватно међутим, да већина експерименталних одређивања неће захтевати овако строго третирање. У зависности од тачности која се жели постићи, а у многоме и од дужине трајања експеримента, најпре крајњи чланови, а у неким случајевима можда чак и средњи чланови заграђених збирова у једначини (17) могу бити занемарени.

Једна апроксимација која би била задовољавајућа у већини случајева, могла би се добити заменом два крајња члана збира у бројитељу експерименталном вредношћу a_D , добијеном у отсуству електричног поља сила, и заменом заграђеног збира у именитељу аритметичком средином између $S_{\text{поч.}}$ и $S_{\text{крај.}}$. Ово последње може се такође израчунати помоћу експерименталне вредности a_D тј.

$$S_{m_{\text{крај.}}} = S_{m_{\text{поч.}}} - a_D \frac{1000}{cV_a} \quad (18)$$

Једначина (17), модификована на тај начин, имала би знатно једноставнији облик, наиме

$$t^+ = \frac{(a'_{km} - a_D) F}{\left(S_{m_{\text{поч.}}} - a_D \frac{1000}{2cV_a} \right) Q} \quad (19)$$

Експериментални поступак за одређивање преводног броја увођењем фактора самодифузије проширен је на три дела. У првом делу анодна течност ставља се, као и раније, у катодни простор, па се бројањем одређује њена радиоактивност. На основу ње израчунава се почетна вредност $S_{\text{поч.}}$. (У томе делу корисно је испитати линеарност зависности мереног активитета од количине раствораеног јона константног $S_{\text{поч.}}$. Ово се може постићи разблаживањем једног дела анодне течности неактивним раствором исте стехиометриске концентрације дотичног јона).

У другом делу одређује се транспорт активитета у електричном пољу сила. При томе било би корисно напунити најпре катодни простор неактивним раствором, затим затворити спољно коло струје и тада напунити анодни простор радиоактивним раствором, а време електролизе рачунати од тренутка појаве струје на мерном инструменту. Када је пропуштена довољна количина електрицитета требало би извући

млазњак (I) у катодном простору ван славине (B) и електролизу обуставити затварањем славине рачунајући време до

тога тренутка. За добијање интеграла $\int_0^t a'_{km} dt$ мерење акти-

витета било би потребно вршити целим током електролизе у кратким интервалима времена. По затварању славине (B) завршни активитет a'_{km} , од кога у највећој мери зависи тачност одређивања, може се мерити у произвољном интервалу времена, довољном од статистичка грешка бројања буде у оквирима дозвољене грешке.

Трећи део је понављање другог дела али без стављања електричног поља сила на систем. На овај начин одређује се a_D па пошто за израчунавање коефицијента самодифузије D није потребна вредност његовог интеграла у времену t , довољно је мерити само његову крајњу вредност.

Предложена метода, као што је већ наглашено, даје резултате слободне од утицаја транспорта воде. Директни утицај електроосмозе у правцу повећања брзине једне врсте јона и смањивања брзине јона супротног знака (6), те и зависност преводног броја од овог феномена овде ће доћи до изражаја и *прави* преводни бројеви, добијени експериментом, биће карактеристика употребљене мембране. Они ће се приближавати преводним бројевима јона у раствору уколико је перм-селективност мембране мања.

Ова метода носи у себи и потенцијалну могућност студирања електроосмотског ефекта. Ова могућност користила би, за срачунавање преводног броја слободног од тога ефекта, коефицијенте самодифузије катјона и анјона и њих оувезу са покретљивостима јона дату *Nernst-Einstein*-овом једначином. Ово ће, међутим, у потпуности бити приказано једном другом приликом.

Аутор би желео да овом приликом изрази своју нарочиту захвалност др *Graham*-у *Hills*-у из Империјалног Колеџа у Лондону за његову свестрану подршку у разради ове методе, проф. др инж. *Панџи С. Тујунџићу* за његове веома корисне савете, као и др инж. *Милици Лилеф* и инж. *Ивану Дорословићком* за њи хову темељну критику.

И з в о д

У циљу одређивања преводног броја јона у мембранама предложена је једна нова метода која је заснована на примени радиоактивних индикатора.

Анодни простор једне електролитичке ћелије са мембраном може се испунити раствором радиоактивних јона познатог изотопног састава. Ако се у катодни простор стави

неактивни раствор исте концентрације и врши електролиза, кроз мембрану ће у правцу катоде проћи извесна количина радиоактивности и она ће бити директно мерило количине електрицитета која је пренета обележеном врстом јона одн. преводног броја јона. Предложена метода не поседује недостатке постојећих метода. Посматран је такође феномен „самодифузије“ радиоактивног изотопа кроз мембрану и једним, квантитативним разматрањем дата је могућност елиминисања његовог утицаја на мерене вредности преводних бројева.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 4 новембра 1955.

Imperial College of Science and Technology.
London

SUMMARY

The Use of Radio-Tracers for Transport Number Determinations

I. Theoretical Considerations

by

Aleksandar Despić

A solution of radio-active cations of a known isotopic composition, can be placed in the anode compartment of an electrolytic cell containing a membrane, whilst the cathode compartment can be filled with an inactive solution of the same ionic concentration. If the electrolysis is carried out a certain amount of radio-activity will pass through the membrane towards the cathode and this will be a direct measure of the amount of electricity transported by the labelled ionic species. It was shown that this can be used for the determination of the transport number of the species in the membrane. The method proposed would be free of well-known shortcomings of the standard methods. The phenomenon of self-diffusion of the radio-isotope through the membrane was also considered and it was shown that by means of an adequate quantitative treatment its influence on the measured transport number values could be eliminated.

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Beograd

Received November 4, 1955

Imperial College of Science and Technology
London

Литература

- 1) *Glasstone, S.*, An Introduction to Electrochemistry, New York 1947, str. 122
- 2) *Glasstone, S.*, An Introduction to Electrochemistry, New York 1947, str. 116—121
- 3) *Harned H., Owen, B.*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York, 1950, str. 158
- 4) *Mac Innes et al.*, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; **42**, 1117. 1920
- 5) *Harned, H., Owen, B.*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York, 1950, str. 158
- 6) *Despic, A., Hills, G. J.*, Trans. Faraday Soc., **51**, 1260. 1955

СТАНДАРДНЕ ЕЛЕКТРОДЕ У ГЛАЦИЈАЛНОЈ СИРЉЕТНОЈ КИСЕЛИНИ И У ХИНОЛИНУ*)

од

Панте С. Тутунџића и Пауле Путанов

Током последњих педесет година скупушено је извесно експериментално искуство о потенцијалима електрода у неводеним растворима. Оно је у већој мери резултат потреба које је наметала све разноврснија примена потенциометриских метода, а мање је резултат систематског испитивања самих појава на електродама.

Мерне електроде чији су потенцијали дефинисани *Nernst*-овим изводом у воденим растворима употребљаване су у разним неводеним системима за испитивање дисоцијације (53), јонских активности (2, 4, 7, 18, 41), слободних радикала (6), адсорпције (4), солватације (36), молалних топлота разблажења (27), оксидационо-редукционих равнотежа (5, 12), кисело-базних реакција (14, 15, 16, 17, 18, 44, 54), итд., као и за извођење многобројних потенциометриских титрација за научне и за практичне циљеве (37, 38, 47, 48). При томе су тражене и одговарајуће стандардне електроде помоћу којих би се избегли непознати нормални потенцијали у концентрационим спрегавима и дифузиони потенцијали у мешовитим спрегавима.

Тако су у разним испитивањима употребљене водоникова (2, 7, 8, 27, 28, 29, 33, 39, 47, 48), стаклена (19, 20, 21, 22, 23, 24, 42, 47), хинхидронова (23, 44, 52), хлоранилна (5, 6, 14, 16, 17, 18, 44), сребро-халогенидне (3, 10, 11, 25, 28, 34, 55), сулфатна (27, 54), каломелова (38), и металне електроде од *Pt, Pd, Au, Ag, Tl, Sb, Bi, Rb, Cs, Na, K, Li, Ca, Pb, Cu, Cd, Fe, Zn* и др. (3, 10, 11, 12, 30, 31, 33, 36, 41, 43, 46) у одговарајућим растворима њихових соли у метанолу (3, 4, 23, 27, 28), етанолу (3, 17, 23, 33), бутанолу (52), пиридину (1, 31, 32, 33, 43, 47, 49, 50, 55), пиколину (49), лутидину (49), хинолину (38), ацетону (6, 33), етиленгликолу (8, 29), циклохексанолу (9), глацијалној сирљетној киселини (5, 6, 11, 14, 16, 17, 18, 39, 42, 44, 45), мрављој киселини

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

(36, 44, 45, 48), течном амонијаку (41), течној флуороводичној киселини (30), диоксану, пропанолу, глицеролу (8) и другим чистим и мешовитим растварачима.

О већини ових електрода, из разлога што су оне биле углавном помоћно средство а не циљ испитивања, постоје само недовољни подаци у погледу конструкције, бројних вредности потенцијала, стабилности и репродуктивности.

У мањем броју радова потенцијали мерних електрода су детаљно анализирани, заједно са особинама електрода битним за њихову ширу практичну примену и за теориско прилажење проблему потенцијала. *Измаилов* је на пример у низу радова са сарадницима испитао понашање стаклене електроде под разним условима и извео из тога закључак о анјонским функцијама стаклене електроде (19, 20, 21, 22, 23, 24). *Hall*, *Conant* и сарадници дали су доста података о хлоранилној електроди, из којих се може проценити њена реверзибилност у неводеним системима и зависност њених нормалних потенцијала од специфичних утицаја растварача (5, 6, 14, 15, 16, 17, 18). *Пљесков* је мерећи потенцијале металних електрода у неводеним срединама дошао до метода који омогућује да се експериментално приближи зависности нормалних потенцијала од утицаја растварача, који није могао бити решен рачунски, на основу енергија солватације (35, 36). Међутим заједнички недостатак ових и сличних радова је у томе што су они извођени под разним условима који нису увек дефинисани на исти начин, тако да је могућност упоређивања резултата доста ограничена.

Од нормалних електрода у неводеним растварачима детаљније су приказане сулфатна електрода у сумпорној и у сирћетној киселини (27, 54), сребро-среброхлоридна електрода у глицеролној сирћетној киселини (11), каломелова електрода у хинолину (26), ацетатна електрода у глицеролној сирћетној киселини (40), и среброве електроде у пиридину, пиколину и лутидину (1, 12, 32, 33, 43, 49, 50, 51). Али ни ове електроде нису испитане све у истом смеру и на исти начин и на основу података у наведеним радовима још се не може са овим електродама онако располагати при мерењима у одговарајућим растварачима, као са нормалним електродама у води при мерењима у воденим растворима.

Имајући у виду потребу стицања даљег експерименталног искуства вршили смо упоредо са испитивањем водоникове и стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина (51) посматрање нових стандардних електрода у глицеролној сирћетној киселини и у хинолину, и то: среброве електроде у засићеном раствору сребронитрата у глицеролној сирћетној киселини ($Ag/AgNO_3$ зас. у CH_3COOH) (I), среброве електроде у засићеном раствору сребронитрата у глицеролној сирћетној киселини, коме је додато апсолутног етиалкохола ($Ag/AgNO_3$ зас. у $CH_3COOH + C_2H_5OH$) (II), среброве електроде у засићеном раствору сребронитрата и амонијумнитрата

у глацијалној сирћетној киселини, коме је додато апсолутног етилалкохола ($Ag/AgNO_3$ зас., NH_4NO_3 зас. у $CH_3COOH + C_2H_5OH$) (III), среброве електроде у засићеном раствору сребронитрата у хинолину ($Ag/AgNO_3$ зас. у C_9H_7N) (IV), сребро-среброхлоридне електроде у засићеном раствору калијумхлорида у глацијалној сирћетној киселини ($Ag - AgCl/KCl$ зас. у CH_3COOH) (V) и сребро-среброхлоридне електроде у засићеном раствору калијумхлорида у хинолину ($Ag - AgCl/KCl$ зас. у C_9H_7N) (VI).

Ове електроде спрегнуте су са засићеном каломеловом електродом у води и подвргнуте детаљном испитивању да би се утврдиле бројне вредности њихових потенцијала, као и њихова стабилност, репродуктивност и зависност од општих услова којима су изложене при уобичајеним лабораториским испитивањима и примени.

У исто време ове електроде употребљене су као стандардне електроде при испитивању потенцијала водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина, са циљем да се утврде могућности њихове практичне примене.

Припремање електрода

Полазни материјал. Сирћетна киселина и хинолин употребљени у овим испитивањима добијени су на исти начин и имали су исте особине као раније (51). Апсолутни етилалкохол добијен је преко магнезијума. Сребронитрат, амонијумнитрат и калијумхлорид били су р. а. производ Merck - Darmstadt и нису посебно пречишћавани.

Електроде. Сребро-среброхлоридне електроде биле су сиве, комерцијалног порекла, производ Philips.

Сребрне електроде начинили смо у облику спирала, од сребрне жице дужине 10 *cm.*, дебљине 2 *mm.* Спирала је била омотана око доњег дела стаклене цеви којом је заштићен метални контакт спирале и затопљена је за стакло преко платинске жице. Пошто су претходно опране топлим концентрованим раствором калијумхидроксида и разблаженим раствором азотне киселине и жарене, електроде су посребрене електролитичким путем из дијанидног раствора за јако сребрење; испране су дестилованом водом и сушене. Пре склапања полупрега сребрне електроде нису држане у чистом растварачу, него су само оплакнуте одговарајућим раствором непосредно пре но што ће бити уроне.

Свеже посребрене електроде су беле боје. Стајањем у засићеном раствору сребронитрата у хинолину оне временом мало потамне, но није запажено да ове промене, као ни накнадно посребравање електрода, изазивају осетне промене потенцијала.

Стајањем у засићеном раствору сребронитрата у сирћетној киселини среброве електроде временом поцрне. Већ после неколико дана почиње на њима издвајање игличастих кристала за које смо рентгенском анализом утврдили да су кристали ацетата сребра. Због тога је поред среброве електроде у чистом раствору сребронитрата у сирћетној киселини (I), начињена још једна среброва електрода у засићеном раствору сребронитрата у сирћетној киселини, коме је додато 2% апсолутног етилалкохола. На овој електроди није дошло до издвајања кристала током целог посматрања.

Издавање ацетата сребра на сребрној жици посматрано је у низу спрувета са засићеним раствором сребронитрата у глацијалној сирћетној киселини, коме је у разним односима додат апсолутни етилалкохол. Спрувете су затворене запушачима од плуте импрегнисаним парафином, кроз

које су провучене сребрне жице начињене од истог материјала од кога су начињене и сребрне спирале за електроде. Крај жице који је урочен у раствор био је цео или до половине свеже посребрен. Грубим посматрањем ових система, које је поновљено три пута, констатовано је да се из раствора сребронитрата у чистој сирћетној киселини и из раствора са малим садржајем стилалкохола, до 1%, ацетат издваја у року од неколико дана, и то и на потпуно и на допола посребреним деловима жице. Из смеша са већим садржајем стилалкохола издвајање кристала је много спорије, па су из 5%-не смеше тек на крају неколико месеци израсли крупни игличасти кристали. Детаљније студирање ових равнотежа пружиће, поред осталог, оптималне услове за склапање оваквих електрода.

Пошто се због релативно мале растворљивости сребронитрата у сирћетној киселини и у стилалкохолу морало рачунати са великим унутрашњим отпорима начињена је још једна среброва електрода у сирћетној киселини, засићеној и сребронитратом и амонијумнитратом, са додатком од 10% асполутног стилалкохола (III). Ни на овој сребројној спирали није дошло до издвајања кристала током целог посматрања.

Раствори. За свако пуњење и допуњавање посуда за електроде као и за мењање помоћних раствора употребљени су свежи раствори добијени засињавањем на собној температури.

При дужем стајању раствори у хинолину постају нешто тамнији, док раствори у глацијалној сирћетној киселини остају непромењени.

Склапање електрода. Сви полупрегови склопљени су на исти начин. Уобичајена посуда са славином напуњена је одговарајућим раствором и затворена запущачем од плуте импрегнисаним парафином, кроз чији отвор је провучена припремљена сребрна електрода.

Цела активна површина електроде била је урочена у раствор. Када је током посматрања ниво течности у посуди због сифонирања опадао, доливане су нове количине свежег раствора.

Начин мерења и бројне вредности потенцијала

При везивању спрегова као нормална електрода употребљена је засићена каломелова електрода у води која се према досада објављеним радовима показала најподеснијом за оваква испитивања. Да би се у посудама за електроде избегло мешање воде и неводених растварача употребљен је већи број посуда са помоћним растворима, као што је то раније приказано (49, 50). Везивање је изведено помоћу стаклених мостова напуњених помоћним растворима у води, у глацијалној сирћетној киселини и у хинолину, који су на крајевима зачепљени. Питање унутрашњих отпора који су на овај начин знатно повећани решено је употребом довољно осетљивог потенциометра. Проблем дифузије овако није био решен, али је овај начин везивања омогућио да се дође до корисних података о смеру и величини ових утицаја.

У главном колу које је приказано на сл. 1 (51) вршено је мерење потенцијала свих шест стандардних електрода у односу на једну исту каломелову электроду у води, неколико пута свакога дана, у укупном времену посматрања од седам месеци.

Осим тога начињени су посебни спрегови истих таквих електрода са по једном каломеловом електродом у води, помоћу којих су посматрани потенцијали електрода у миру без напрезања. Електромоторне силе ових спрегова мерене су у размацама од неколико дана.

Мерења су вршена помоћу лабораториског *pH*-метра Radiometer - 3, на собној температури која је у границама $\pm 0,50$ одржавана на 22°.

Израчунавање потенцијала вршено је из електромоторних сила одузимањем потенцијала каломелове електроде. На тај начин добијене су приближне вредности потенцијала, јер су у њима садржане и непознате вредности дифузионих потенцијала на граници различитих фаза.

Одређивање бројних вредности потенцијала отежавале су сталне промене мерених електромоторних сила. Ове промене нису текле у једном одређеном правцу и нису на крају

дужет посматрања доводиле до коначних вредности, него су се у виду благих неправилних осцилација кретале око средњих вредности које су се данима држале непромењене у границама од неколико милivolта. Из ових средњих вредности израчунати су потенцијали електрода и они износе: за среброве електроде у глацијалној сирћетној киселини (I) $+0,87 V$, (II) $+0,83 V$ и (III) $+0,82 V$, за среброву электроду у хинолину $+0,34 V$ и за сребро-среброхлоридне електроде у глацијалној сирћетној киселини $+0,23 V$ и у хинолину $+0,17 V$.

Потенцијали сребрових електрода у глацијалној сирћетној киселини много су позитивнији од потенцијала среброве електроде у хинолину, док су њихове међусобне разлике у складу са редом промена концентрације сребрових јона. Додатак амонијумнитрата у раствор електроде (III) у циљу смањења унутрашњих отпора није довео до нарочитих резултата, као ни слични покушаји на које смо доцније наишли у литератури (12).

Запажене промене електромоторних сила износиле су у току целог посматрања $\pm 10 - 30 mV$ око усвојених средњих вредности, и биле су најмање код среброве електроде у хинолину а највеће код среброве електроде у глацијалној сирћетној киселини (I). Ове промене могу се делимично приписати поремећајима осетљивих електрохемиских равнотежа у електричном двојном слоју посматраних електрода, док другим делом морају бити последица секундарних појава до којих долази у спреговима под утицајем више чинилаца.

Испитиван је утицај промене температуре, промене помоћних раствора, старења електрода и напрезања при мерењу. И поред тога што се мора очекивати да промене температуре утичу на осетљиве равнотеже у граничним слојевима, нису могле бити утврђене одређене правилности у колебању мерених електромоторних сила при промени температуре. Два пута у току посматрања сви помоћни раствори замењени су свежим растворима исте концентрације. То је изазивало промене електромоторних сила увек у смислу смањења позитивних вредности потенцијала. Ово смањење износило је 10 до $30 mV$ и било је пролазног карактера, пошто се дифузијом опет успостављало претходно стање. Старење електрода није се одразило у променама потенцијала у једном одређеном правцу; једино се могло констатовати да су свеже направљене електроде осетљивије на напрезање. Упоредивање потенцијала чешће напрезаних електрода са потенцијалима истих таквих електрода у миру показало је да ни електроде које нису напрезане свакодневним мерењима немају потпуно стабилан потенцијал; њихова колебања иду такође у оба правца, само су нешто мања.

Сви досадашњи покушаји репродуковања ових мерења у целини и појединачно дали су овакве резултате. Према томе границе репродуктивности ових потенцијала поклапају се под овим условима рада са границама постигнуте тачности самих мерења.

Примена електродна у потенциометријском испитивању

Истовремено спрезање посматраних електрода у глацијалној сирћетној киселини и у хинолину са каломеловом електродом у води и са водониковом односно стакленом електродом у смеси сирћетне киселине и хинолина (51), сл. 1, омогућило је да ове електроде одмах и применимо као стандардне електроде у једном практичном мерењу и да их у овим функцијама упоредимо са једном од најчешће употребљаваних нормалних електрода.

Ово је извођено на тај начин што су после претходног проверавања потенцијала ма које од ових стандардних електрода NE у спрегу са засићеном каломеловом електродом у води:

$$NE // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори у} \\ \text{одговарајућем растварачу} \end{array} // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори} \\ \text{у води} \end{array} // \begin{array}{l} \text{зас. калом. сл.} \\ \text{у води} \end{array} \quad (1)$$

изведена два узастопна мерења непознатог потенцијала водоникове електроде у смеси сирћетне киселине и хинолина, и то у односу на засићену каломелову электроду у води помоћу спрега:

$$E_x // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори у} \\ \text{одговарајућем растварачу} \end{array} // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори} \\ \text{у води} \end{array} // \begin{array}{l} \text{зас. калом. сл.} \\ \text{у води} \end{array} \quad (2)$$

и у односу на употребљену стандардну электроду, помоћу спрега:

$$E_x // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори у} \\ \text{одговарајућем растварачу} \end{array} // \begin{array}{l} \text{помоћни раствори} \\ \text{у истом растварачу} \end{array} // NE \quad (3)$$

па су затим упоређене ове две вредности потенцијала водоникове електроде. Будући да су оне добијене на исти начин, из мерених електромоторних сила спрега (2) и спрега (3), одузимањем потенцијала каломелове електроде

$$-E_x = EMC_2 - E_{кал.} - \varphi \quad (2a)$$

односно потенцијала стандардне електроде

$$-E_x = EMC_3 - E_{NE} \quad (3a)$$

одређеног у односу на каломелову электроду у води помоћу спрега (1) и израчунатог из разлике:

$$E_{NE} = EMC_1 + E_{кал.} + \varphi \quad (1a)$$

и пошто се у свим овим мерењима појављују исти дифузиони потенцијали, требало је да ове две вредности буду исте, односно требало је да њихово неслагање покаже експерименталну грешку која би била учињена ако би при мерењима каломелова електрода у води била замењена том стандардном електродом.

Принципијелно овакав начин везивања спрегова пружа изванредне могућности за испитивање електрода и спрегова. Међутим при његовој реализацији наилази се на тешкоће због великих унутрашњих отпора и нестабилних равнотежа у великом броју граничних површина, док опсег потенцијалних разлика које се могу мерити на скали довољно осетљивог инструмента поставља ограничења у броју комбинација које се могу посматрати.

Наша испитивања приказана су на следећа два примера:

У табелици 1 приказани су потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина одређени у односу на каломелову электроду у води и исти потенцијали одређени у односу на сребрну электроду у хинолину. Скоро сви потенцијали одређени у односу на хинолинову электроду позитивнији су од потенцијала одређених у односу на каломелову электроду и те се разлике крећу у врло сличним размацима од 10 до 30 *mV*.

У табелици 2 приказани су потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина одређени упоредо у односу на каломелову электроду и на среброву электроду у чистом раствору сребронитрата у глицеролној сирћетној киселини. Пошто велике позитивне вредности потенцијала среброве електроде у сирћетној киселини и велике негативне вредности потенцијала водоникове електроде у смешама са већим садржајем хинолина дају потенцијалне разлике које су биле ван могућности нашег мерења, вршена су упоредна мерења потенцијала водоникове електроде само у смешама до 60 мол % хинолина. Као што се види из табелице 2, неслагања истих потенцијала овде су још већа и прелазе 40 *mV*.

Из ова два примера види се да су границе отступања при раду са различитим стандардним електродама различите, а сличне границама промена запажених при појединачном испитивању бројних вредности потенцијала. Ма да се у једном случају ради о разликама два мерења изведена у исто време, а у другом случају о варирању вредности једног истог мерења изведеног више пута у различито време, верујемо да се овде ради о истим појавама дифузије. Томе тумачењу говори у прилог и чињеница да су у тим границама и промене које изазивају поремећаји дифузионе равнотеже при променама раствора помоћних електродита.

Експериментална грешка која се може проценити на основу ових неслагања толика је да се употребом ових стандардних електрода на начин који је описан још не може доћи до задовољавајућих резултата у егзактној анализи система. Међутим то не искључује могућност њихове практичне примене, која би уз извесно побољшање општих услова рада и даље усавршавање ових електрода могла бити од нарочитог значаја при извођењу потенциометриских титрација.

Таблица 1 Tabelle

Потенцијами водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина одређени у односу на зас. каломслоу електроду у води и у односу на среброву електроду у хинолину.

Die Potentiale der Wasserstoffelektrode in Mischungen von Essigsäure und Chinolin, gemessen in Bezug auf die gesätt. Kalomel-elektrode in Wasser und in Bezug auf die Silberelektrode in Chinolin.

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung Mol % C_9H_7N	100	95	90	85	80	75	70	65	60	50	40	30	20	10
e_h у односу на каломс- лову електроду у H_2O	—441	—398	—370	—363	—334	—320	—307	—291	—253	—213	—206	—161	—142	—118
e_h in Bezug auf die Kalomel- elektrode in H_2O														
e_h у односу на среброву електроду у C_9H_7N	—396	—373	—345	—338	—323	—309	—296	—280	—224	—193	—188	—138	—129	—97
e_h in Bezug auf die Silber- elektrode in C_9H_7N														

Таблица 2 Tabelle

Потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина, одређени у односу на зас. каломелову електроду у сирћетној киселини

Die Potentiale der Wasserstoffelektrode in Mischungen von Essigsäure und Chinolin, gemessen in Bezug auf die gesätt. Kalomelektrode in Wasser und in Bezug auf die Silberelektrode in Essigsäure.

Састав смеше Zusammensetzung der Mischung Mol % C_9H_7N	55	45	35	25		5	2	1
e_h у односу на каломелову електроду H_2O e_h in Bezug auf die Kalomelektrode in H_2O	-224	-177	-162	-150	-122	-91	-87	-84
e_h у односу на среброву електроду у CH_3COOH e_h in Bezug auf die Silberelektrode in CH_3COOH	-173	-121	-116	-108	-89	-57	-45	-45

Извод

Начињене су и испитане електроде:

- I $Ag/AgNO_3$ зас. у CH_3COOH
- II $Ag/AgNO_3$ зас. у $CH_3COOH + C_2H_5OH$
- III $Ag/AgNO_3$ зас., NH_4NO_3 зас. у $CH_3COOH + C_2H_5OH$
- IV $Ag/AgNO_3$ зас. у C_9H_7N
- V $Ag-AgCl/KCl$ зас. у CH_3COOH
- VI $Ag-AgCl/KCl$ зас. у C_9H_7N

Додатак етилалкохола раствору сребронитрата у глацијалној сирћетној киселини (II) успешно спречава издвајање ацетата сребра на сребрној жици, запажено на електроди (I). У току је даље испитивање овог феномена, између осталог и у циљу одређивања оптималних услова склапања ове електроде.

Додатак амонијумнитрата у раствор сребронитрата у безводној сирћетној киселини (III), у циљу смањења унутрашњег отпора, није довео до битних промена.

Мерењем потенцијала ових електрода у спрегу са засићеном каломеловом електродом у води утврђено је да све електроде имају мерљиве потенцијале, репродуктивне у границама од 0,01 до 0,03 V, који се током времена стално мењају осцилирајући око средњих вредности: $E_I = +0,87 V$, $E_{II} = +0,83 V$, $E_{III} = +0,82 V$, $E_{IV} = +0,34 V$, $E_V = +0,23 V$ и $E_{VI} = +0,17 V$.

Ове промене делом су последице нестабилности мешовитих спрегова и утицаја температуре, дифузије, старења и напрезања електрода. У којој мери и у ком правцу сваки од ових чинилаца утиче на промене потенцијала није засада могло бити појединачно.

Да су ове промене у извесном степену одраз поремећаја равнотежних стања на самим електродама показује разлика у понашању електрода везаних преко истог спрега за каломелову електроду у води.

Стандардне електроде у хинолину стабилније су од аналогних електрода у глацијалној сирћетној киселини.

У исто време ове електроде употребљене су и као стандардне електроде при мерењима потенцијала водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина. Са стандардном електродом у хинолину постигнути су бољи резултати него са електродом у сирћетној киселини, али отступања која у првом случају износе 10 до 30 mV, а у другом случају преко 40 mV, показују да се помоћу ових електрода, на начин који је описан, засада још не могу вршити егзактна мерења потенцијала у области ових растварача. Међутим, то не искључује могућност њихове практичне примене, која уз извесно побољшавање услова рада и самих електрода може бити од нарочитог значаја за извођење потенциометриских титрација.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Хемиски институт
Београд

Примљено 12 септембра 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Standardelektroden in wasserfreier Essigsäure
und Chinolin

von

Panta S. Tutundžić und Paula Putanov

Es wurden folgende Elektroden zusammengestellt und untersucht:

- I $Ag/AgNO_3$ ges. in CH_3COOH
- II $Ag/AgNO_3$ ges. in $CH_3COOH + C_2H_5OH$
- III $Ag/AgNO_3$ ges., NH_4NO_3 ges. in $CH_3COOH + C_2H_5OH$
- IV $Ag/AgNO_3$ ges. in C_9H_7N
- V $Ag-AgCl/KCl$ ges. in CH_3COOH
- VI $Ag-AgCl/KCl$ ges. in C_9H_7N

Der Zusatz von Äthylalkohol zur Lösung von Silbernitrat in wasserfreier Essigsäure (II) hat mit Erfolg die Abscheidung von Silberacetat am Silberdraht, die an der Elektrode (I) beobachtet wurde, unterbunden. Die Untersuchung dieser Erscheinung läuft weiter, auch mit dem Ziele die optimalen Bedingungen für die Zusammenstellung dieser Elektrode zu finden.

Der Zusatz von Ammoniumnitrat zur Lösung von Silbernitrat in wasserfreier Essigsäure (III), mit dem Ziele den inneren Widerstand zu verkleinern, hat zu keinem wesentlichen Unterschied geführt.

Beim Messen der Potentiale dieser Elektroden in galvanischer Zusammenstellung mit einer gesättigten Kalomelektrode in Wasser, wurde festgestellt, dass sämtliche untersuchten Elektroden messbare Potentiale reproduzierbar in den Grenzen von 0,01 bis 0,03 V zeigen, die aber im Laufe der Zeit fortwährend ihren Wert ändern, oszillierend um die Mittelwerte:

$$E_I = +0,87 \text{ V}, E_{II} = +0,83 \text{ V}, E_{III} = +0,82 \text{ V}, \\ E_{IV} = +0,34 \text{ V}, E_V = +0,23 \text{ V} \text{ und } E_{VI} = +0,17 \text{ V}.$$

Diese Änderungen sind grösstenteils eine Folge der Unbeständigkeit der gemischten zusammengestellten galvanischen Elemente, sowie des Einflusses der Temperatur, der Diffusion, des Alterns und der Beanspruchung der Elektroden. In welchem Masse und in welcher Richtung einzelne dieser Faktoren auf die Änderung der Potentiale einwirken, konnte einstweilen nicht festgestellt werden.

Der Unterschied im Verhalten der Elektroden, verbunden über dieselbe galvanische Kombination mit der Kalomelektrode in Wasser, zeigt, dass diese Änderungen gewissermassen eine Folge der Störung der Gleichgewichtszustände an den Elektroden selbst sind.

Standardelektroden in Chinolin sind stabiler, als analoge Elektroden in wasserfreier Essigsäure.

Dieselben Elektroden wurden gleichzeitig auch als Standardelektroden beim Messen von Potentialen der Wasserstoffelektroden in Mischungen von Essigsäure mit Chinolin verwendet. Mit Standardelektroden in Chinolin wurden bessere Resultate erreicht, als mit der Elektrode in Essigsäure, aber die Abweichungen, die im ersten Falle 10 bis 30 mV und im zweiten über 40 mV betragen, zeigen, dass mit diesen Elektroden, auf die beschriebene Weise, zurzeit keine exakten Messungen der Potentiale im Bereiche dieser Lösungsmittel ausgeführt werden können. Das schliesst aber nicht die Möglichkeit ihrer praktischen Anwendung aus, die bei einiger Verbesserung der Arbeitsbedingungen und der Elektroden selbst, eine besondere Bedeutung für die Ausführung potentiometrischer Titrations erlangen kann.

Technologische Fakultät
Institut für Physikalische Chemie und Electrochemie
Beograd

Eingegangen den 12 September 1955

Chemisches Institut
Beograd

Литература

- 1) *Abegg, R., Neustadt, J.*, Z. Elektrochem., **15**, 264 (1909)
- 2) *Accasina, F.*, Ricerca sci., **24**, 314 (1954); Chem. Abs. 1954, 12519—i
- 3) *Afanasiev, A.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3477 (1930)
- 4) *Akerlöf, G.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2353 (1930)
- 5) *Conant, J. B., Chow, B. F.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3745 (1933)
- 6) *Conant, J. B., Small, L. F., Taylor, B. S.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1959 (1925)
- 7) *Crockford, H. D., Widemann, S. A.*, J. Phys. Chem., **50**, 418 (1944)
- 8) *Crockford, H. D.*, Natl. Bur. Standarda (U. S.) Circ. **524**, 153 (1953); Chem. Abs. 1954, 1859—i
- 9) *Cruse, K., Goertz, E. P., Petermöller, H.*, Z. Elektrochem., **55**, 405, (1951)
- 10) *Galinker, V. S., Katsnel'son, I. L.*, J. Gen. Chem. USSR, **15**, 711 (1945)
- 11) *Glenn, R. A.*, Ann. Chem., **25**, 1916 (1953)
- 12) *Gupta, A. K.*, J. Chem. Soc., **1952**, 3473
- 13) *Gupta, A. K.*, J. Chem. Soc., **1952**, 3479
- 14) *Hall, N. F.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5115 (1930)
- 15) *Hall, N. F., Conant, J. B.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3047 (1927)
- 16) *Hall, N. F., Werner, H. T.*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2367 (1928)
- 17) *Heston, O. B., Hall, N. F.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4729 (1933)
- 18) *Heston, O. B., Hall, N. F.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1462 (1934)
- 19) *Измаилов, Н. А.*, Жур. Анал. Хим. (Zhur. Anal. Khim.), **4**, 275 (1949)
- 20) *Измаилов, Н. А., Александрова, А. М.*, J. Gen. Chem. USSR, **19**, 1405 (1949); Chem. Abs., 1951, 1439—d
- 21) *Измаилов, Н. А., Александрова, А. М.*, Жур. Общч. Хим. (Zhur. Obshchei Khim.), **20**, 2127 (1950)
- 22) *Измаилов, Н. А., Александрова, А. М.*, Доклады Акад. Наук СССР (Doklady Akad. Nauk SSSR), **71**, 311 (1950)
- 23) *Измаилов, Н. А., Александрова, А. М.*, Труды Комисии Анал. Хим. Акад. Наук СССР Отдел Хим. Наук (Trudy Komisii Anal. Khim. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim. Nauk), **4**, (7), 149 (1952)

- 24) *Измаилов, Н. А., Вачуев, А. Г.*, Доклады Акад. Наук СССР (Doklady Akad. Nauk SSSR), **95**, 579 (1954)
- 25) *Janz, G., Taniguchi, H.*, Chem. Rev., **53**, 397 (1953)
- 26) *Kahlweil, M., Strehlow, H.*, Z. Elektrochem., **58**, 658 (1954)
- 27) *Kanning, E. W., Bowman, M. G.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2042 (1946)
- 28) *Kirrmann, A., Yvernault, T.*, Bull. Soc. Chim. France [5] **16**, 538 (1949)
- 29) *Knight, S. B., Masi, J. F., Roesel, D.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 661 (1946)
- 30) *Koerber, G., DeVries, T.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5008 (1952)
- 31) *Müller, R.*, Monatsh., **43**, 67 (1922)
- 32) *Müller, R., Duschek, A.*, Monatsh., **43**, 75 (1922)
- 33) *Neustadt, J., Abegg, R.*, Z. phys. Chem., **69**, 486 (1909)
- 34) *Overbeek, J. T. G., Mackov, E. L.*, Comité intern. thermodynam. et cynét. electrochim. Compte rend. reunion, **1951**, 346; Chem. Abs. **1954**, 1778—i
- 35) *Плесков, В. А.*, Усп. Хим. (Usp. Khim.), **16**, 255 (1947)
- 36) *Plaskov, V. A.*, Acta Physicochim. URSS, **21**, 41 (1946)
- 37) *Riddick, J.*, Anal. Chem., **24**, 41 (1952)
- 38) *Riddick, J.*, Anal. Chem. **26**, 77 (1954)
- 39) *Russel, J., Cameron, A. E.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1346 (1938)
- 40) *Scarano, E., Ceglie, A.*, Anal. Chim. Acta, **12**, 292 (1955)
- 41) *Sedlet, J., DeVries, T.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5808 (1951)
- 42) *Sensi, P., Gallo, G. G.*, Ann. chim. (Rome), **43**, 453 (1953); Chem. Abs., **1954**, 9256—h
- 43) *Сахаров, А. Н., Гримбаум, А. М.*, Жур. Рус. Физ. Хим. Общества (Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.), **48**, 1794 (1917)
- 44) *Шкодин, А. М., Измаилов, Н. А.*, Жур. Общ. Хим. (Zhur. Obshchei Khim.), **20**, 39 (1950)
- 45) *Шкодин, А. М., Измаилов, Н. А., Дзюба, Н. П.*, Жур. Общ. Хим. (Zhur. Obshchei Khim.), **20**, 1999 (1950)
- 46) *Tomíček, O., Heyrovsky, A.*, Chem. Listy, **44**, 169 (1950); Chem. Abs. **1951** 5595—i
- 47) *Tomíček, O., Krpelka, S.*, Chem. Listy, **47**, 526 (1953); Chem. Abs. **1954**, 3185—i
- 48) *Tomíček, O., Vidner, P.*, Chem. Listy, **47**, 521 (1953); Chem. Abs. **1954**, 3185—h
- 49) *Тушунцић, П. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **11**, 3 (1940—1946)
- 50) *Тушунцић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 51) *Тушунцић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
- 52) *Virasoro, E.*, Anales inst. invest. cient y technol. Univ. nacl. litoral Santa Fé, Arg., **14/15** No. 23, 65, (1946); Chem. Abs., **1949**, 59—e
- 53) *Virasoro, E.*, Revfac. ing. quim., **20**, 83 (1941); Chem. Abs., **1955**, 5165—f
- 54) *Hutchison, A. W., Chandlee, G. C.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2881 (1931)
- 55) *Yvernault, T., Moré, J., Durand, M.*, Bull. Soc. Chim. France [5] **16**, 542 (1949)

ПОТЕНЦИЈАЛИ ВОДНИКОВЕ И СТАКЛЕНЕ ЕЛЕКТРОДЕ У ТЕЧНОМ СИСТЕМУ СИРЉЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И ХИНОЛИНА*)

од

Панџе С. Тутунџиџа и Пауле Путанов

У циљу даљег испитивања могућности примене потенциометриске методе за проучавање структуре течних неводених система посматрани су потенцијали водникове и стаклене електроде у смешама сирљетне киселине и хинолина.

Раније стечено искуство о понашању ових електрода у систему сирљетна киселина — пиридин (7) и неки подаци о потенцијалима водникове електроде у систему сирљетна киселина — хинолин (9) послужили су као база да се уз одговарајуће подешавање услова рада дође до даљих сазнања о овим потенцијалима у специфичним условима једне мало испитане средине и о могућностима њихове примене у аналитичке сврхе.

Експериментални поступак

Полазни материјал. Сирљетна киселина добијена је вишеструким дестилацијем р. а. препарата и имала је тачку кључања 118° и тачку топљења 16,60°. Хинолин је добијен вишеструким дестилацијем под смањеним притиском р. а. препарата до константне вредности индекса преламања $n_D^{25} = 1.6245$.

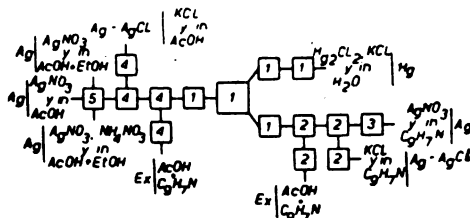
Смеше су прављене одмеравањем по тежини непосредно пре сваког одређивања. Њихова временска стабилност контролисана је мерењем индекса преламања одмах по прављењу смеше и после стајања од неколико часова до неколико дана, а на исти начин, мерењем индекса преламања пре и после одређивања потенцијала, утврђена је стабилност смеше према водонику у присуству платиниране платине. Вредности мерених индекса преламања слагале су се са малим отступањима у граници експерименталне грешке са вредностима у литератури (3).

Електроде. Водникове електроде на платинираној платини биле су истог облика и величине, припремане су на исти начин и подвргаване су у току мерења истом поступку, као при раду у систему сирљетна киселина — пиридин (7). Једино је платинирање вршено у много крајним размацима, после сваког или после сваког другог мерења.

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

Неплатиниране платинске електроде нису употребљене у овим испитивањима, на основу ранијег искуства (7) о нестабилности њихових потенцијала.

Стаклене електроде нису биле Philips-ове, као у претходном раду, него производ фирме Radiometer, а начин рада са њима измењен је уколико, што између мерења нису држане у дестилованој води него су при преношењу из једне смеше у другу само оплакнуте смешом у коју је требало да буду уронење.



Слика 1. Abb.

Начин везивања спрегова. — Schaltung der galvanischen Elemente

1. — KCl засићен раствор у води
 KCl gesätt. in H_2O
2. — NH_4NO_3 засићен раствор у хинолину
 NH_4NO_3 gesätt. in C_9H_7N
3. — $AgNO_3$ засићен раствор у хинолину
 $AgNO_3$ gesätt. in C_9H_7N
4. — NH_4NO_3 засићен раствор у сирћ. кис.
 NH_4NO_3 gesätt. in CH_3COOH
5. — $AgNO_3$ засићен раствор у сирћ. кис.
 $AgNO_3$ gesätt. in $AgNO_3, CH_3COOH$

Везивање спрегова и начин мерења потенцијала. Промене потенцијала водоникове и стаклене електроде у зависности од састава смеша посматране су у спрегу са засићеном каломеловом електродом у води, са којом су везане на два начина, преко помоћних раствора у хинолину и преко помоћних раствора у сирћетној киселини. У исто време оне су могле бити посматране и у односу на шест нових стандардних електрода у сирћетној киселини и у хинолину, са којима су биле повезане преко истих помоћних раствора. Начин на који је остварено ово сложено повезивање спрегова приказан је схематски на слици 1. Особине стандардних електрода у сирћетној киселини и у хинолину и мерење потенцијала водоникове електроде у тим спреговима детаљније су приказани посебно (8). Из тога разлога овде се приказују само запажања постигнута на основу посматрања водоникове и стаклене електроде у спрегу са каломеловом електродом у води.

Мерења су вршена помоћу лабораториског pH -метра Radiometer-3, на собној температури која је одржавана на 22° у границама $\pm 0,5^\circ$.

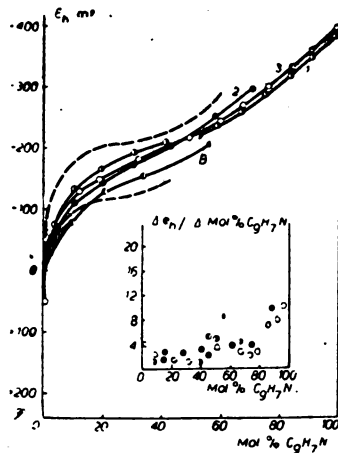
Мерење потенцијала водоникове и стаклене електроде није вршено истовремено као раније (7), него су прво одређивани потенцијали водоникове електроде мерењем у разним временским интервалима које је захтевало успостављање потенцијала у различитим смешама, па је затим изведен низ узастопних мерења стакленом електродом са поједнаким временом посматрања од 20 минута у свакој смеси.

Промене које настају на стакленој мембрани при дужем стајању електроде у смеси сирћетне киселине и хинолина испитиване су посебно.

Потенцијали водоникове електроде

Сви резултати добијени мерсењем водоникових потенцијала на платинираој платини приказани су на сл. 2.

Релативно добро слагање три серије наших мерења изведених под потпуно истим условима преко помоћних раствора у хинолину, помереност криве »В« добијене мерењем истих потенцијала преко помоћних раствора у сирћетној киселини и отстапање резултата раније добијених (9) (тачкасто извучени), под мање дефинисаним условима, са инструментом мање осетљивости и са другим полазним материјалом, дају општу слику стабилности система и осетљивости мерења.



Слика 2 Abb.

Потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина
 1—, 2—, 3— три серије мерења преко помоћних раствора у хинолину
 ● ○
 В — исти потенцијали одређени преко помоћних раствора у сирћетној киселини
 ○
 испрекидано — необјављени подаци *Тутунџића*-а и сарадника. (Дуге испрекидане црте — мерења са 100%-ном сирћ. кис., кратке — мерења са 96%-ном сирћ. кис.)

Potentiale der Wasserstoffelektrode in Mischungen von Essigsäure und Chinolin
 1—, 2—, 3— drei Serien der Messungen über Hilfslösungen in Chinolin
 ● ○
 В — dieselben Potentiale gemessen über Hilfslösungen in Essigsäure
 ○
 gestrichelt — unveröffentlichte Messungen von Tutundžić und Mitarbeitern. Lange Striche — Messungen mit 100%-iger, kurze Striche — Messungen mit 96%-iger Essigsäure)

Појединачна анализа бројних вредности потенцијала током засићавања и на крају посматрања даје ближе податке о природи ових потенцијала и о њиховој зависности од различитих утицаја.

Водоникове потенцијале на платинираној платини у систему сирћетна киселина — хинолин карактеришу мања репродуктивност и веће разлике у току засићавања и успостављања константних вредности. При засићавању смеша водоником расту негативне вредности потенцијала до одређених граница које се у разним смешама успостављају у различитом времену, после чега даља мерења осцилирају око ових вредности у границама од неколико милivolта до неколико десетина милivolта, а дешава се и да потенцијали после достизања максималне негативне вредности почну да се мењају у позитивном смеру.

У табелици 1 приказана је једна серија потенцијала одређених у односу на каломелову электроду у води преко помоћних раствора у хинолину у којој три бројне вредности претстављају потенцијале измерене у почетку и на крају посматрања и после 24 часа. Из ових података види се да у погледу времена засићавања нема одређених правилности обзиром на састав смеша и ред мерења. Криве на сл. 2 приказују средње вредности ових отступања, односно максималне негативне вредности пре опадања.

На основу података до којих смо дошли на овом једном систему није још могуће дати опште и квантитативно тумачење ових отступања. Дијаграм промена потенцијала у зависности од времена засићавања, приказан на сл. 3 не даје никакве одређене резултате, као ни слични покушаји објављени у литератури (2). Може се само закључити да брзина успостављања потенцијала зависи и од састава смеше и од осталих услова рада. Изгледа да се брже засићавају смеше са већим садржајем сирћетне киселине, а промене потенцијала запажене у току вишечасовног посматрања изазване су променама на површинама електрода, у електричном двојном слоју и у саставу смеша и помоћних електролита — услед дејства смеша на површине платинираних електрода, поремећаја унутрашњих равнотежа, дифузије итд.

На површини платиниране платинске електроде после мерења у смешама сирћетне киселине и хинолина појављује се танка скрама, чије присуство у почетку не утиче на тачност мерења, али већ после три до пет узастопних мерења истом електродом платинирани слој бива сасвим оштећен и неупотребљив за даља мерења. Одређивање индекса преламања у смешама пре и после увођења водоника не даје повода да верујемо да се у целом систему дешавају хемиске промене. Појаве у адсорпционом слоју чија природа још није испитана, али које се јасно огледају у променама платинираног слоја на електроди сигурно утичу и на промене потенцијала.

Пошто су и потенцијали потпуно истих електрода уроњених под истим условима у исте смеше сирћетне киселине и хинолина показивали повремено отступање у границама од неколико милivolта, то није било могуће доћи до квантитативних закључака о томе како утичу на равнотежу

Таблица 1 Tabelle

Потенцијали водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина
 Die Potentiale der Wasserstoffelektrode gemessen in Mischungen
 von Essigsäure und Chinolin

Садржај смеше Zusammensetzung der Mischung Mol% ₀ C ₆ H ₇ N	Време посм. мин. Beobachtungsdauer Min	e_h mV	Δe_h Δ Mol% ₀ C ₆ H ₇ N
100	30	-412	
	после 300	-441	
	после 24h	-451	
95	30	-	7,8
	после 300	-398	
	после 24h	-412	
90	30	-196	6,0
	после 300	-367	
	после 24h	-382	
85	30	-354	5,2
	после 300	-363	
	после 24h	-356	
80	40	-274	4,0
	после 460	-336	
	после 460	-320	
75	40	-300	3,2
	после 460	-320	
	после 460	-307	
70	40	-285	2,6
	после 400	-307	
	после 400	-291	
65	40	-261	3,2
	после 400	-291	
	после 400	-291	
60	30	-145	7,2
	после 360	-253	
	после 360	-253	
50	30	+417	4,0
	после 420	-213	
	после 420	-213	
40	30	-185	2,6
	после 160	-206	
	после 360	-190	
30	30	-158	2,6
	после 135	-175	
	после 480	-161	
20	30	-157	1,8
	после 500	-142	
	после 24h	-143	
10	30	-141	2,2
	после 520	-117	
	после 24h	-121	
2	30	-106	3,6
	после 520	-82	
	после 24h	-92	
1	30	-108	7,0
	после 500	-85	
	после 24h	-85	
0	30	+104	123,0
	после 210	+58	
	после 24h	+38	

електричног двојног слоја промене облика, величине површине, дубине уроњавања, начина претходне обраде итд. Упореди- вањем потенцијала једнаких електрода изложених различитим утицајима и упоређивањем потенцијала различито припрем- љених електрода у истим смешама могло се закључити да уколико практично долазе до изражаја, ови утицаји не пре- лазе границе од неколико милivolта.

Утицај дифузије и промене помоћних електролита може се јасно констатовати, било да се током мерења упореде вредности потенцијала добијене мерењем преко помоћних раствора у хинолину (криве 1—3, сл. 2) са вредностима истих потенцијала добијеним мерењем преко помоћних раствора у сирћетној киселини (крива »В«, сл. 2). У оба случаја може се видети да не само бројне вредности потенцијала — тј. положај криве у дијаграму — него и ток њихових промена, — односно облик криве — зависе од врста и промена помоћ- них електролита.

Потенцијали стаклене електроде

Као што је напоменуто вршено је испитивање потенци- јала две стаклене електроде од који је једна била тип Radiometer 100 А, предвиђена за рад у интервалу pH 0—10, а друга тип Radiometer 102В, предвиђена за рад у интервалу pH 0—14. Обе електроде претходно калибрисане пуферским смешама начињеним по *Sørensen*-у показале су у воденим растворима добро слагање са водониковом електродом. У смешама сир- ћетне киселине и хинолина, као што се и могло очекивати — ове две електроде су под потпуно истим условима дале приближно исте резултате, али су показале различиту осетљи- вост на промене услова рада.

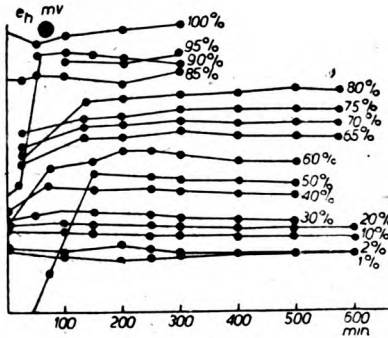
Електрода R. 100А, предвиђена за блаже услове, пока- зала је мању отпорност према дејству смеша сирћетне кисе- лине и хинолина. Крива 1 на сл. 4 показује потенцијале ове електроде у зависности од састава смеша, одређене у низу узастопних мерења са два прекида, када је електрода остав- љена по 24 часа у смеси од 60 односно 30 мол% хинолина, па је мерење продужено. Приликом сваког стајања електроде у смеси долазило је до промена на стакленој мембрани, па су у наставку мерења вредности потенцијала померене и добијена је крива из три дела.

Да је ово померање последица искључиво дејства смеша на стаклену мембрану а не посебне нестабилности потенцијала у том интервалу концентрација, показује континуитет криве 2 на сл. 4, која је добијена помоћу исте електроде, само у низу узастопних мерења без прекидања.

Крива 3 на сл. 4 показује потенцијале електроде R. 102В одређене узастопним мерењем у пуном интервалу концентра- ција од 100 до 0 мол% хинолина. Ово мерење узето је као

основ при анализирању односа између потенцијала стаклене електроде и унутрашњих промена у систему.

Крива »В« на сл. 4 приказује потенцијале електроде R. 102В одређене преко помоћних раствора у глицералној сирћетној киселини. Њено растојање од криве 2 на сл. 4, слично као и на слици 3 која приказује водоникове потенцијале, показује зависност величине електромоторних сила од врсте употребљеног помоћног раствора. И при раду са једним истим помоћним раствором може доћи до варирања електромоторне силе спрега у границама од неколико милливолта до неколико десетина милливолта, у зависности од старости раствора, односно од степена дифузије. Те разлике нарочито се запажају при раду са чистим компонентама, вероватно због повећаних унутрашњих отпора.



Слика 3 Abb.

Промене потенцијала водоникове електроде у мешама сирћетне киселине и хинолина у зависности од трајања засићавања водоником. Бројеви означавају проценат хинолина у меши

Änderungen der Wasserstoffelektrodenpotentiale in Mischungen von Essigsäure und Chinolin in Abhängigkeit von der Sättigungsdauer mit Wasserstoff. Die Zahlen bezeichnen den Prozentgehalt an Chinolin in der Mischung

Утицај меша сирћетне киселине и хинолина на стаклену электроду R. 102В приказан је на сл. 5. Поред криве 1 која приказује низ мерења изведених без прекида у смеру од 100 до 0 мол% хинолина узртана је крива 2 која приказује низ мерења изведених у истим мешама и под истим условима у обрнутом смеру, тј. од киселијих меша ка мање киселим, а унети су и резултати појединачних испитивања у мешама од 2, 20, 45, 60, 75 и 95 мол% хинолина, изведених тако што је између три мерења у свакој меши електрода држана по 24 часа у дестилваној води, у чистој сирћетној киселини и у чистом хинолину.

Упоредивањем ових мерења види се да при дужем стајању у сирћетној киселини и у хинолину претрпи извесне промене и стаклена мембрана електроде R. 102B, те се при мерењу у области смеша богатијих хинолином нарочито запајају отстапања потенцијала одређених после стајања електроде у сирћетној киселини, а у смешама богатијим сирћетном киселином упадљиво отстапају потенцијали одређени после стајања електроде у хинолину.

Ово су била екстремна отстапања на електроди изложеној продуженом деловању чистих компонената. Под нормалним условима предвиђеним за мерења може се сматрати да је утицај смеша на електроду R. 102B занемарљив. То се види и по доброј репродуктивности потенцијала одређених у смешама од 1, 10, 40, 55, 70 и 90 мол% хинолина, увек после појединачног испитивања електроде у претходној смеси. Ова мерења изведена под приближно истим условима као при првом одређивању целе серије мерења удртана су такође на сл. 5 као појединачне вредности.

Отступање криве 2 од криве 1 на сл. 5 у области смеша богатијих хинолином показује да се и поред већ приказане добре репродуктивности у смешама мора рачунати са појавом киселог хистерезиса.

У погледу брзине успостављања потенцијала нису запажене разлике између ове две електроде. У оба случаја потенцијал се у смешама скоро тренутно успоставља и остаје константан неко време, све док утицаји дифузије и дужег дејства смеше на стаклену мембрану не постану осетни. У чистим компонената пак практично и не долази до успостављања сасвим константног потенцијала, јер ове појаве одмах долазе до јачег изражаја.

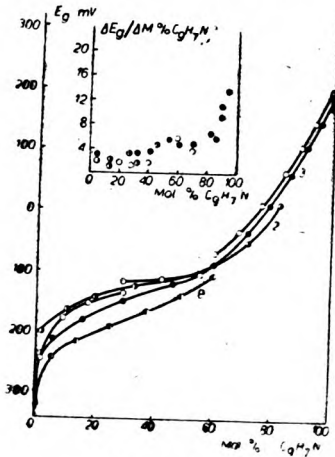
На основу свих ових испитивања може се закључити да вредности потенцијала стаклених електрода мерених у смешама сирћетне киселине и хинолина имају релативно значење и зависе не само од стања и концентрације водоникових јона, односно особина система, него и од индивидуалних особина електрода и општих услова рада.

Испитивање унутрашњих йромена система ймоћу йопотенцијала водникове и стаклене елекййроде

Док детаљније студије потенцијала мерних електрода и других нерешених проблема потенциометрије наводе на закључак о ограниченим могућностима примене потенциометријске методе у егзактној анализи система, проучавање облика кривих које приказују потенцијале у зависности од састава смеша и упоређивање са резултатима других испитивања показује принципијелне могућности овакве анализе.

Очекивало се при овом испитивању да облик добијених кривих буде у складу са појавама које могу наступити у с-

стему обзиром на његове хемиске особине и да се на основу тога изведени закључци о унутрашњој структури система сложе са нашим досадашњим искуством и са резултатима до којих су други аутори дошли другим физичкохемиским методама.



Слика 4 Abb.

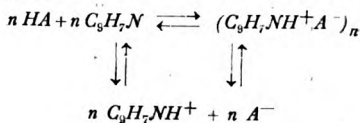
Потенцијали стаклених електрода у смешама сирћетне киселине и хинолина

- — потенцијали електроде R. 100A, одређени са прекидима (1)
- — потенцијали електроде R. 100A, одређени без прекида (2)
- — потенцијали електроде R. 102B, одређени преко помоћних раствора у хинолину (3)
- — потенцијали електроде R. 102B, одређени преко помоћних раствора у сирћетној киселини (B)

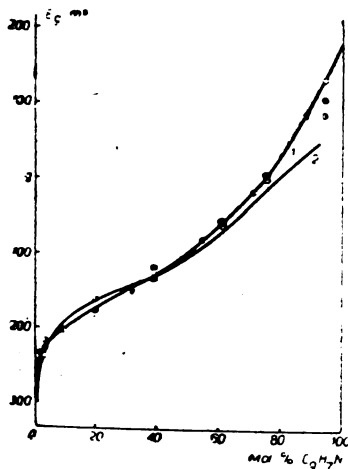
Potentiale der Glaselektroden in Mischungen von Essigsäure und Chinolin

- — Potentiale der Elektrode R. 100A, gemessen mit Unterbrechungen (1)
- — Potentiale der Elektrode R. 100A, gemessen ohne Unterbrechungen (2)
- — Potentiale der Elektrode R. 102B, gemessen über Hilfslösungen in Chinolin (3)
- — Potentiale der Elektrode R. 102B, gemessen über Hilfslösungen in Essigsäure (B)

У систему сирћетна киселина — хинолин долази до суперпонирања електрохемиских равнотежа адиције протона и стварања јонских асоцијата, слично као у систему сирћетна киселина — пиридин:



Потребне услове за настајање ових равнотежа остварују амфипротонски карактер сирћетне киселине као донора и хинолина као акцептора протона и мале вредности диелектричне константе сирћетне киселине ($\epsilon = 6$) и хинолина ($\epsilon = 9$).



Слика 5 Abb.

Утицај меша сирћетне киселине и хинолина на стаклену мембрану

Крива (1) — низ узастопних мерења у смеру од 100 до 0 мол% C_9H_7N

Крива (2) — низ узастопних мерења у смеру од 0 до 100 мол% C_9H_7N

- — потенцијали одређени после држања електроде у дест. води
- — потенцијали одређени после држања електроде у хинолину
- ⊙ — потенцијали одређени после држања електроде у сирћетној киселини
- ⊕ — потенцијали репродуковани непосредним мерењем после испитивања у претходној меши

Einfluss der Mischungen von Essigsäure und Chinolin auf die Glasmembran

Kurve (1) — aufeinander folgende Messungen in Richtung von 100 bis 0 Mol% C_9H_7N

Kurve (2) — aufeinander folgende Messungen in Richtung von 0 bis 100 Mol% C_9H_7N

- — Potentiale gemessen nach Verbleib der Elektrode in dest. Wasser
- — Potentiale gemessen nach Verbleib der Elektrode in Chinolin
- ⊙ — Potentiale gemessen nach Verbleib der Elektrode in Essigsäure
- ⊕ — Potentiale erhalten durch unmittelbare Messung nach Untersuchung der vorherigen Mischung

Стабилност ових равнотежа зависи у првом реду од афинитета према протону сваке компоненте. У смислу *Brönsted*-ове дефиниције у воденим растворима сирћетна киселина се понаша као релативно слаба киселина а хинолин као релативно слаба база. У смешама које посматрамо појачане су

кисело-базне особине једне компоненте присуством друге компоненте, али није вероватно да ће степен овог узајамног дејства бити толики да дође до стварања стабилног једињења између сирћетне киселине и хинолина. Сигурно је да ће се због различитих способности диференцирања кисело-базних особина у сирћетној киселини и у хинолину ови утицаји мењати при промени моларних састава смеша и да ће постојати један одређен однос концентрација, или један интервал односа, у коме ће они највише доћи до изражаја.

Криве добијене наношењем појединачно одређених потенцијала водоникове и стаклене електроде на ординатну и моларних састава смеша на апсцисну осовину координатног система (сл. 2 и сл. 4) показују очекивану зависност потенцијала од особина система.

Криве су билогаритамског облика са благим прелазом у области еквивалентне тачке, карактеристичним за титрацију слабих киселина и слабих база уопште и потврђеним за титрацију слабих база у сирћетној киселини (1). Крајеви кривих су несиметрични. Дијаграми моларног коефицијента удртани у углу сл. 2 и сл. 4 немају изразитог минимума, но показују тенденцију ка минимуму у области концентрација 10—40 мол% хинолина. Према томе изгледа да сирћетна киселина и хинолин у течной фази не граде стабилно једињење и да се између 10 и 40 мол% хинолина налази област њиховог најјачег међусобног реаговања, у којој је динамика стварања адиционих једињења и асоцијата најживља.

Овај закључак у складу је са нашим досадашњим искуством и са резултатима до којих смо аналогим путем дошли на хемиски сличном систему сирћетна киселина — пиридин (7).

Наш закључак не слаже се сасвим са резултатима *Пушин-а* и сарадника (4, 5, 6) који су на основу мерења индекса преламања и топлоте мешања констатовали да сирћетна киселина и хинолин у течной фази граде једињење од два мола киселине и једног мола амина, али није ни у опреци са њима. У оба случаја ради се о истој области концентрација; шта је узрок квантитативног неслагања, односно да ли примењене методе *Пушин-а* и сарадника одражавају једну од појава која је запажена у низу других, или потенциометриско испитивање због неусавршености експерименталног поступка даје мање тачне резултате, показале даља испитивања.

И з в о д

У циљу даљег испитивања могућности примене потенциометриске методе за испитивање унутрашње структуре течних неводених система мерени су потенцијали водоникове електроде са платинираном платином и потенцијали различито осетљивих стаклених електрода у смешама сирћетне киселине хинолина у интервалу од 0 до 100 мол% хинолина.

Мерења су вршена у односу на zasiћену каломелову електроду у води на два начина, преко помоћних раствора у хинолину и преко помоћних раствора у сирћетној киселини.

Испитивани су ток успостављања потенцијала, њихова стабилност, промене на електродама различито изложеним дејству смеша, као и утицај дифузије у једнаким спреговима и у спреговима са различитим помоћним растворима.

Утврђено је да су потенцијали водоникове електроде у овом систему мање стабилни него у систему сирћетна киселина — пиридин; дијаграм потенцијала засићавања водоником у зависности од времена показује разлике у смешама без одређене правилности; потенцијали истих електрода у истим смешама разликују се међусобно за неколико милivolта; на површини платинираног слоја јавља се после два до три мерења скрама, а после пет до шест мерења оне постају неупотребљиве.

Потенцијали стаклених електрода успостављају се у смешама у року од 1 до 2 минута; под дејством смеша одигравају се знатније промене на мембрани електроде R. 100 A, предвиђене за рад у ужем интервалу pH ; на електроди R. 102 B, предвиђеној за теже услове рада, ови утицаји су занемарљиви. При сериским мерењима у смеру ка смешама са мањом концентрацијом водоникових јона појављује се кисели хистерезис.

Обнављање помоћних раствора у једнаким спреговима изазива промене електромоторних сила у границама од неколико милivolта до неколико десетина милivolта; упоређивање истих потенцијала одређених преко различитих помоћних раствора показује да не само бројне вредности потенцијала, тј. положај криве у дијаграму, него и ток њихових промена, односно облик криве, зависе од врста помоћних раствора.

Испитивање унутрашње структуре смеша вршено је на основу кривих потенцијал — моларни састав смеше и кривих моларни квоцијент — моларни састав. Облик кривих у складу је са појавама унапред очекиваним на основу хемиских особина система.

На основу кривих изведени закључак да сирћетна киселина и хинолин у течној фази не граде једно стабилно једињење и да је динамика стварања различитих адитивних једињења и асоцијата најживља у области од 10 до 40 мол% хинолина, углавном је у складу са досадашњим искуством. Може се сматрати да је потенциометриско испитивање структуре бинарних неводених система принципијелно могуће и да ће даље усавршавање експерименталног поступка објаснити и отклонити постојећа квантитативна неслагања.

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

Примљено 12 септембра 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System Essigsäure — Chinolin

von

Panta S. Tutundžić und Paula Putanov

Um die Möglichkeit der Anwendung der potentiometrischen Methode für die Untersuchung der inneren Struktur flüssiger nicht-wässriger Systeme weiter zu überprüfen, wurden die Potentiale der Wasserstoffelektrode mit platinierem Platin und die Potentiale der Glaselektroden verschiedener Empfindlichkeit in Mischungen der Essigsäure und Chinolin im Intervall von 0 bis 100 Mol% Chinolin gemessen.

Die Messungen wurden in galvanischer Zusammenstellung mit einer gesättigten Kalomelektrode in Wasser auf zweifache Weise, über Hilfelektrolyten in Chinolin und über Hilfelektrolyten in Essigsäure ausgeführt.

Es wurden der Gang der Potentialeinstellung, ihre Stabilität, die Änderungen an den Elektroden, ausgesetzt auf verschiedene Weise der Einwirkung der Mischungen, sowie der Einfluss der Diffusion in gleichen galvanischen Kombinationen und in solchen mit verschiedenen Lösungen untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Potentiale der Wasserstoffelektrode in diesem System weniger stabil als im System Essigsäure — Pyridin sind; der Verlauf der Wasserstoffelektroden sättigung in Mischungen zeigt mit der Zeit unregelmässige Änderungen; die Potentiale derselben Elektroden in denselben Mischungen zeigen Unterschiede von einigen Millivolt gegeneinander; an der Oberfläche der Platinierung zeigt sich nach zwei oder drei Messungen ein Überzug, und nach fünf oder sechs ausgeführten Messungen werden die Elektroden unbrauchbar.

Die Potentiale der Glaselektroden stellen sich in den Mischungen in ein bis zwei Minuten ein; unter dem Einfluss der Mischungen spielen sich bedeutendere Änderungen der Elektrodenmembran an der Elektrode R. 100 A, die für Messungen im engeren Gebiet von *pH* vorgesehen sind, ab; an der Glaselektrode R. 102 B, die für schwerere Messbedingungen vorgesehen ist, sind diese Einflüsse vernachlässigbar. Bei Serienmessungen, ausgehend von Mischungen mit grösserer Wasserstoffionenkonzentration, tritt eine saure Hysterisis in Erscheinung.

Die Erneuerung der Hilfslösungen in gleichen galvanischen Kombinationen ruft Änderungen der EMK in Grenzen von einigen bis einigen Zehnern mV hervor; der Vergleich gleicher Potentiale, gemessen über verschiedene Hilfslösungen zeigt, dass nicht nur die Potentialwerte, d. h. die Lage der Kurven im Diagramm, sondern auch der Verlauf ihrer Änderungen, sowie die Kurvenform von der Art der Hilfslösungen abhängig sind.

Die Untersuchung der inneren Struktur der Mischungen wurde auf Grund der Kurven Potential - molare Zusammensetzung der Mischung, sowie der Kurven molarer Quotient - molare Zusammensetzung durchgeführt. Die Kurvenform stimmt mit denjenigen, auf Grund der chemischen Eigenschaften der Systeme, im voraus erwarteten überein.

Der auf Grund der erhaltenen Kurven gezogene Schluss, dass Essigsäure und Chinolin in flüssiger Phase keine stabile Verbindung bilden und dass die Dynamik der Bildung verschiedener Additionsverbindungen und Associate am lebhaftesten im Bereich von 10 bis 40 mol% Chinolin ist, steht grösstenteils im Einklang mit der bisherigen Erfahrung. Man kann annehmen, dass die potentiometrische Untersuchung der Struktur binärer nichtwässriger Systeme prinzipiell möglich ist und dass weitere Vervollkommnung des experimentellen Verfahrens auch die bestehenden quantitativen Abweichungen klären und beseitigen wird.

Technologische Fakultät

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Beograd

Chem'sches Institut
Beograd

Eingegangen den 12 September 1955

Литература

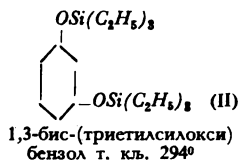
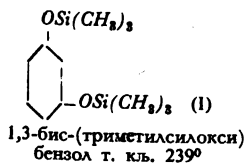
- 1) *Blumrich, K., Bandel, G.*, *Angew. Chem.*, **54**, 174 (1941)
- 2) *Пермиштина Н. Г., Шльвизин, Х. И.*, *Извест. Акад. Наук Казах. С. С. Р.* 101, *Сер. Хим.* **4**, 53 (1951) (*Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S. S. R.* 101, *Ser. Khim.*, **4**, 53 (1951))
- 3) *Pušin, N. A., Mataušij, P. G.*, *Z. phys. Chem.*, **161**, 341 (1932)
- 4) *Pušin, N. A., Tutundžić, P. S.*, *Z. Elektrochem.*, **39**, 305 (1933)
- 5) *Pušin, N. A., Rikovski, I. I.*, *Z. phys. Chem. Abt. A*, **161**, 336 (1932)
- 6) *Пушин, Н. А., Фежушкин, В., Крговић, Б.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)*, **11**, 12 (1940-1946)
- 7) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)* **20**, 157 (1955)
- 8) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)* **21**, 19 (1956)
- 9) *Тушунџић, П. С., Гиздавић, Ј., Сулов, В., Мајијевић, Б.*, *необјављени радови из 1936-1948 године*

КОНДЕНЗАЦИЈЕ АЛКИЛХЛОРСИЛАНА СА ДВОВАЛЕНТНИМ ФЕНОЛИМА III.

од

Слободана Д. Радосављевића, Михаила С. Јаћовића
и Милосава Д. Драгојевића

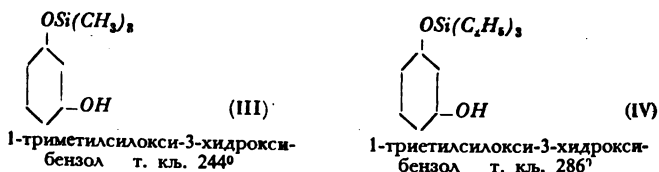
Настојали смо да изведемо кондензације извесних алкилхлорсилана са *m*-дихидроксibenзолом - резорцином. Према искуству које смо стекли изводећи кондензације метилхлорсилана са хидрохиноном (1) и пирокатехином (2), очекивали смо да ни у овом случају реакција неће ићи лако, па се чак показало да је реактивност резорцина мања но што је реактивност *o*- и *p*-дихидроксibenзола, што је, чини нам се, схватљиво када се има у виду да су хидроксилне групе орто-пара диригујуће. Стога смо, по извесној аналогији са извођењем кондензација метилхлорсилана са оловопирокатехином, покушали да кондензације изведемо преко натријумових соли резорцина. Према подацима које даје *De Forstrand* (3), направил смо најпре динатријумову со резорцина, а затим смо овој додавали старски раствор алкилхлорсилана и загревали. Раствор је цеђењем ослобођен талога натријумхлорида, па је по отпаравању етра, дестилацијом у вакуму или под обичним притиском, издвајан кондензациони производ. Тако смо добили нова једињења са приносима реда величине 60—80 %:



Састав једињења утврђен је начином добијања, одређивањем садржаја силицијума, као и садржаја резорциновог остатка. За ову сврху разрадили смо посебну колориметриску методу за одређивање резорциновог остатка (4).

Поред изложеног, искористили смо и могућност употребе мононатријумове соли резорцина, као и малу реактивност

слободних *OH*-група, па смо на сличан начин добили и следећа једињења:



али са нижим приносом (15—30%). Одвајање новонасталих производа од непрореагованог резорцина дестилацијом било је отежано; ми смо, међутим, учили добру растворљивост ових једињења у хлороформу и бензолу, и ову чињеницу искористили да релативно лако одвојимо новонаграђена једињења од резорцина. Одређивања садржаја силицијума и резорциновог остатка показала су да су добивена једињења у чистом стању и да их смемо дефинисати на горњи начин.

Експериментални део

У балон са округлим дном, кроз чији је запушач пролазио повратни хладњак са заштитом од продирања влаге у балон и штапић за који је била закачена корпица од платинске жице, стављен је апсолутни етилалкохол, а у корпицу измерена количина металног натријума. Спуштањем корпице на површину алкохола натријум је реаговао уз издвајање водоника и стварање натријуметилата. По завршеној реакцији штапић је замењен левком за одвајање, помоћу кога је додаван старски раствор одређене количине резорцина. Сада је вертикално постављени хладњак замењен хоризонталним хладњаком, и отпаривањем су уклоњени стар и етилалкохол. Затим је загревањем садржине балона до 150° извршена конверзија натријуметилата у моно-одн. динатријумову со резорцина. Овако добивеној соли резорцина додаван је старски раствор одређене количине алкилхлорсилана, па је наново стављен вертикални хладњак са заштитом од влаге и суспензија загревана до кључања за време од 3 часа. По кључењу раствор је цеђењем кроз стаклени гуч ослобађан талога натријумхлорида и вишка натријумове соли резорцина. После отпаривања стра извода, који је затим анализиран на садржај силицијума и резорциновог остатка.

На овај начин је узимањем 4,6 g натријума (0,2 грама), 11,0 g резорцина (0,1 мола) и 21,7 g (триметилхлорсилана (0,2 мола) дестилацијом на 117-9° и 15 mm Hg добивено 20,7 g једињења (I) (принос 81,5%). Садржај силицијума 22,25% и резорциновог остатка 42,9% (израчунато за једињење (I) 22,07% Si и 42,50% OC_6H_4O).

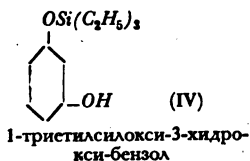
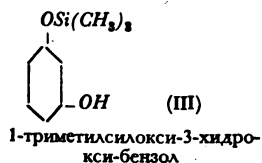
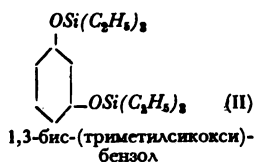
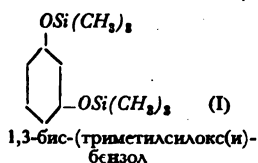
У случају када је са количинама натријума и резорцина као у горњем експерименту, употребљено 30,1 g триетилхлорсилана (0,2 мола), јавља се на 163-8° и 15 mm Hg 20,4 g дестилата за који смо утврдили да његовог остатка 33,2% (принос 60,5%). Садржај силицијума 16,41% и резор- OC_6H_4O).

Употребом 2,3 g натријума (0,1 грама), 11,0 g резорцина и 10,8 g триетилхлорсилана (0,1 мола), добивена је на температури 130—150° њење (III). Садржај силицијума 15,30%; а резорциновог једињења (III) 15,36% Si и 59,15% OC_6H_4O).

Слично је са истим количинама натријума и резорцина и 15,0 g триетилхлорсилана (0,1 мола) добивена на 160—170° и 17 mm Hg фракција из које је екстрактовањем хлороформом издвојено једињење (IV). Садржај силицијума утврђен анализом 12,77 % а резорциновог остатка 48,6 %. (израчунато за једињење (IV) 12,49 % Si и 48,09 % OC_6H_4O).

И з в о д

По аналогији са извођењем кондензације метилхлорсилана са оловопирокатехином (2), загревањем суспензија моно-одн. динатријумове соли резорцина у старском раствору триметилхлорсилана одн. триетилхлорсилана, добивени су као кондензациони производи следећа једињења:



и описане су неке њихове особине.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 3 новембра 1955

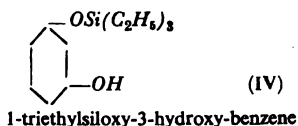
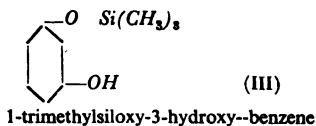
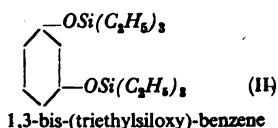
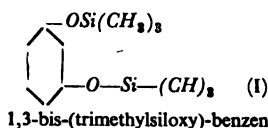
S U M M A R Y

The Condensation Products of some Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes III

by

Slobodan D. Radosavljević, Mihailo S. Jaćović,
and Milosav D. Dragojević

Analogous to the condensation of methylchlorosilanes with leadpyrocatechol (2) by heating suspensions of mono-or disodium salts of resorcinol in ether solution of trimethylchlorosilane or triethylchlorosilane, following compounds were obtained as products of condensation:



and some of their properties are described.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received November 3, 1955

Литература

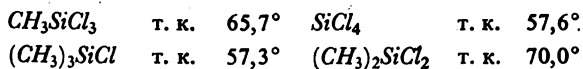
- 1) Радосављевић, С. Д., Драгојевић, М. Д., Гласник хем. друштва Београд. (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 199 (1955)
- 2) Радосављевић, С. Д., Јаћовић, М. С., Драгојевић, М. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 273 (1955)
- 3) De Forstrand, Ann. Chim. Phys., [6], **30**, 67
- 4) Радосављевић, С. Д., Драгојевић, М. Д., Јаћовић, М. С., Јовић, Л. Д., »Квантитативно колориметриско одређивање резорцина« — саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије, 1955

РАЗДВАЈАЊЕ АЗЕОТРОПСКЕ СМЕШЕ СИЛИЦИЈУМ- ТЕТРАХЛОРИД — ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАН

од

Слободана Д. Радосављевића, Милосава Д. Драгојевића
и Михаила С. Јановића

Приликом припремања метилхлорсилана, без обзира на поступак који се употребљава, добија се смеша мањевише различитог састава, у зависности од услова под којима је реакција вођена. У таквој смеси основни састојци су:



Раздвајање диметилдихлорсилана од метилтрихлорсилана и поред прилично блиских тачака кључања могућно је извршити високоефикасним ректификационим колонама. Међутим, раздвајање силицијумтетрахлорида и триметилхлорсилана практично је немогуће извести дестилацијом, пошто поменуте компоненте граде азеотропску смешу тачке кључања $54,7^\circ$.

Како је у индустриској примени силицијуморганских једињења питање издвајања чистог триметилхлорсилана од изванредне важности, с обзиром да се са њим, односно са хексаметилдисилоксаном, врши затварање полисилоксанских ланаца код силиконских уља потпуно дефинисаних особина, чињени су многи покушаји у циљу његовог што успешнијег раздвајања од силицијумтетрахлорида. При овоме се показало као необично важно да издвојени триметилхлорсилан не садржи ни трагове силицијумтетрахлорида, јер би његово присуство могло да доведе и до местимичног умрежавања ланчастог продукта хидролизе, што умањује вредност поликондензата.

Поступци који су до сада предлагани за обављање поменутог раздвајања углавном су патентног карактера и са мање или више успеха дају тражено решење. Тако се на пример дејством ацетонитрила (1), етилснооксида (2), фенола (3), цинкфлуорида (4), естерификацијом под одређеним условима (5) или погодном вођеном хидролизом (6) може извршити раздвајање поменуте азеотропске смеше.

Ми смо, међутим, на основу наших досадашњих радова на кондензацији двовалентних фенола са алкилхлорсиланима (7) и још необјављених података о реакцији силицијумтетрахлорида са оловопирокатехином, дошли до сазнања да се неке особине новонасталих производа могу да користе у циљу раздвајања смеше алкилхлорсилана, а пре свега за раздвајање азеотропе силицијумтетрахлорид — триметилхлорсилан.

За разлику од *Волнов-а* и *Долгов-а* (8), који су деловањем пирокатехина на силицијумтетрахлорид претпоставили да добијају пирокатехилдихлорсилан, који се јавља у облику тамне лепљиве смоле из које се дејством воде издваја и даље хлороводонична киселина, ми смо делујући са оловопирокатехином добили прашкаст талог, практично нерастворан у етру и различитим другим органским растварачима; а код кога деловањем воде није запажено издвајање хлороводоника. Остављајући за сада по страни питање формулације овога једињења [нама као највероватније изгледа да би то могао бити дипирокатехилсилан, али не искључујемо и могућност формулације у облику тетрамера, како су дали *Schwarz* и *Kuchen* (9)], ми се задржавамо у овоме тренутку само на његовој потпуној нерастворљивости у етру и, имајући у виду већ раније констатовану одличну растворљивост 1,2-бис-(триметилсилокси)-бензола (7) у етру, користимо ову чињеницу за успешно раздвајање помесне азеотропе.

Цео поступак раздвајања, састоји се у томе што се етарском раствору азеотропске смеше силицијумтетрахлорида и триметилхлорсилана дода, према процентном садржају хлора, одређена количина оловопирокатехина и затим врши загревање највише до два часа на температури око 80°. Дејењем етарског раствора одваја се 1,2-бис-(триметилсилокси)-бензол који је растворен, а као талог заостаје производ реакције силицијумтетрахлорида са оловопирокатехином помешан са оловохлоридом. Да би се добио хексаметилдисилоксан, врши се алкална или кисела хидролиза 1,2-бис-(триметилсилокси)-бензола, било пре или после уклањања етра, а у води заостаје издвојени пирокатехин, који се може регенерисати и поново употребити.

За економичност целокупног поступка, међутим, веома је важна и могућност регенерације другог дела пирокатехина хидролизом дипирокатехилсилана загревањем у води, при чему се издвојени пирокатехин може опет сталожити као со олова.

Све огледе које смо у овом раду вршили изводили смо са смешом која садржи 64,10 % хлора (молаки однос триметилхлорсилана према силицијумтетрахлориду 0,49 : 0,51), док азеотропа садржи 65,57 % хлора (однос 0,45 : 0,55), при чему смо и без претходног дестилисања, у циљу пречишћавања, непосредно после хидролизе, добивали хексаметилдисилоксан индекса рефракције 1,3767 (уместо 1,3774).

И з в о д

Предложен је поступак за раздвајање азеотропске мешаве силицијумтетрахлорид — триметилхлорсилан превођењем обеју компоненти у пирокатехинове деривате дејством оловопирокатехина. При овој силицијумтетрахлорид гради једињење нерастворно у органским растварачима, док триметилхлорсилан даје 1,2-бис-(триметилсилокси)-бензол који је растворан и чијом се непосредном хидролизом добија хексаметилдисилоксан, неопходан за затварање силоксанских ланаца. Пошто дејством оловових соли постоји могућност поновног таложења пирокатехина издвојеног при хидролизи, то је предложени начин за раздвајање азеотропе силицијумтетрахлорид — триметилхлорсилан и од економског значаја.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 3 новембра 1955

S U M M A R Y

Resolution of Chlorosilane Mixtures

by

Slobodan D. Radosavljević, Milosav D. Dragojević and Mihailo S. Jacović

A procedure is suggested for resolving azeotropic mixture silicon tetrachloride-trimethylchlorosilane by transforming both components in pyrocatechol's derivatives by the action of leadpyrocatechol. In such a case silicon tetrachloride forms a compound insoluble in organic solvents, while trimethylchlorosilane gives 1,2-bis-(trimethylsiloxy)-benzene, which is soluble, and the direct hydrolysis of which gives hexamethyldisiloxane, necessary for blocking of the siloxane chains. Since the action of leads salts permits repeated precipitation of pyrocatechol obtained by hydrolysis, it is clear that the suggested method of resolving azeotropic mixture silicon tetrachloride — trimethylchlorosilane has an economic advantage.

Faculty of Technology
Chemical Technical Institute
Београд

Received November 3, 1955

Литература

- 1) U. S. Patent 2,388.575
- 2) U. S. Patent 2,381.139
- 3) U. S. Patent 2,485.366
- 4) Британски патент 630, 724
- 5) Јапански патент 5421 (1953); С. А. 49, 9688
- 6) U. S. Patent 2,519.926
- 7) *Радосављевић, С. Д., Јаковић М. С., Драгојевић, М. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 273 (1955)
- 8) *Војнов, Ју., Долгов, Б., Ж. О. Х., Х.*, 550 (1940)
- 9) *Schwarz, R., Kuchen, W.*, Z. Anorg. u. allg. Chem., **266**, 185 (1951)

МОГУЋНОСТ ДОБИВАЊА СРЕДСТАВА ЗА КОАГУЛАЦИЈУ ИЗ ПЕПЕЛА ДОМАЋИХ УГЉЕВА*)

од

Стевана Ђ. Јанковића и Милоја Б. Милојевића

У в о д

Под појмом средства за коагулацију (коагуланса) подразумева се у водоводној пракси изванредан број супстанци које се додају мутној или обојеној води у циљу агломерисања финих честица колоида садржаних у њој и образовања волуминозног талога који се брзо слеже и лако задржава на филтрима. У ту, сваким даном све бројнију, групу убрајају се ови за праксу најважнији коагуланси: алуминијумсулфат, феросулфат, ферисулфат, ферихлорид и натријумалуминат; они се додају води било сами или у комбинацији један с другим одн. са неким другим супстанцама чиме се потпомаже образовање пахуљица и убрзава процес таложења.

Које ће од горе побројаних средстава за коагулацију бити најефикасније у неком датом случају зависи на првом месту од особине саме воде, као и од природе оних материја које је чине мутном или обојеном. Тако за сваки коагуланс постоји један оптимални, узан интервал вредности pH у коме је његово дејство најефикасније.

На избор коагуланса утичу и економски чиниоци. Последњих година јављају се покушаји изналажења нових сировинских база и нових поступака за добивање средстава за коагулацију на економичнијој основи. Тако, пољски аутор *J. Gańczarczyk* (1) описује један нови индустријски поступак за добивање средстава за коагулацију из пепела неких пољских камених угљева који почива на третирању пепела концентрованом сумпорном киселином на повишеној температури. С обзиром да је поменути поступак заштићен пољским патентом, то су подаци изнети у поменутом раду врло оскудни. С друге стране, аргентински аутори *L. B. de Ruella, E. Catalano* и *A. F. Segura* (2) описују поступак добивања коагуланса из

*) Саопштено на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956

природног метаалумината уз додавање мање сумпорне киселине но што је потребно за образовање неутралних соли, чиме побољшавају у извесној мери економичност поступка.

Уочили смо чињеницу да су пепели неких наших домаћих угљева, за које смо имали податке, богати оксидима алуминијума и гвожђа, и да у том погледу нимало не заостају за пепелима поменутих пољских угљева (1). Сматрали смо да се третирањем ових пепела из домаћих угљева концентрованом сумпорном киселином под повољним температурним условима могу превести поменути оксиди алуминијума и гвожђа у сулфате и на тај начин добити једна ефикасна комбинација двају у водоводној пракси најчешће употребљених средстава за коагулацију. Експериментални резултати које смо добили потврдили су тачност наше претпоставке. Добивени коагуланси показали су се врло ефикасним у смањењу мутноће и обојености неких наших природних вода до оне мере која се прописује у стандардима за припрему воде за пиће.

Мишљења смо да овај поступак омогућује још једну корисну употребу пепела наших угљева, а самим тим што је сировина за овај поступак јевтина и што је има у великим количинама, овај поступак има и своје економско оправдање.

Предност овако добивене комбинације алуминијумсулфата и ферисулфата над најчешће употребљеним самим алуминијумсулфатом је у томе што у гвожђевитим водама гвожђе растворено у води омета дејство алуминијумсулфата, док потпомаже дејство ферисулфата (3). Сем тога, алуминијумсулфат показује добро дејство при вредностима pH нижим од 7,4 (4), док је ферисулфат најефикаснији изнад вредности pH од 7,8 и испод вредности pH од 6,4 (3).

Техника рада и експериментални резултати

Сировине

Третирани смо пепео двеју домаћих врста угљева (из Какња и из Кичева), добивен потпуним сагоревањем у електричној пећи у лабораторији. Наводимо и састав пепела неких других домаћих угљева, са високим садржајем оксида алуминијума и гвожђа, и, поређења ради, састав техничких пепела неких пољских шлеских угљева (табл. 1).

Садржај оксида алуминијума и гвожђа у техничком пепелу је нешто нижи у поређењу са садржајем поменутих оксида у пепелу добивеном сагоревањем у лабораторији. Пољски аутор *J. Gańczarczyk*, међутим, наводи да и иситњени угаљ који се налази у техничком пепелу може да има позитивног дејства на процес коагулације.

Начин добивања активисаног пепела

Главни циљ третирања пепела концентрованом сумпорном киселином на топло је растварање оксида алуминијума

и гвожђа и њихово превођење у сулфате. Према Ф. П. Тредвел-у (5), алуминијум оксид се раствара после дужег загревања у концентрованој сумпорној киселини којој је додано мало воде.

Таблица 1 Tabelle

Локалитет и асортиман угља	% Al_2O_3 у пепелу	% Fe_2O_3 у пепелу
Какањ — ораси	22,71	13,50
Кичево	21,76	10,72
Јерма — Врајци Камен	29,25	7,20
Јерма — Звонце	22,04	13,66
Јерма — угљ из рова	31,90	2,95
Јерма — крупноћа испод 4 мм	35,94	2,21
Равна Река — коцка	19,16	8,84
Равна Река — комад	27,84	8,51
Колубара	28,59	6,46
Врдник	20,79	11,06
	18,70	7,50
Пољски шлески угљеви	26,60	10,70
	20,00	12,20
	26,10	5,80

Остале значајније компоненте пепела из Какања и Кичева јесу:

	% SiO_2	% CaO	% MgO
Какањ —	44,63	8,65	3,09
Кичево —	38,49	11,60	3,83

Ми смо одређеним количинама пепела додавали различите количине концентроване сумпорне киселине, и то количину киселине која је потребна за потпуно превођење оксида алуминијума, гвожђа, калцијума и магнезијума у одговарајуће сулфате, а такође и 55 %, 33 % и 19 % од те стехиометриски потребне количине. Третирање пепела вршили смо у мањем ерленмајеру са повратним кондензатором на температури од око 180° у времену од 5 — 10 часова. Тако активисани пепео држан је до употребе у ексикатору.

Из водоводне праксе је познато да алуминијумсулфат који се употребљава за пречишћавање мутних или обојених вода треба да садржи око 15 % алуминијумоксида (6). Горе наведене количине концентроване сумпорне киселине мање од стехиометриски потребне количине додавали смо тежећи да добијемо производ са приближно истим процентом оксида алуминијума, и да такође испитамо евентуални утицај нерастворљивих састојака третираног пепела на сам процес коагулације. У даљем тексту различито третирани пепео означаваће се на следећи начин:

1 = пепео угља из Какања коме је додата стехиометриски потребна количина концентроване сумпорне киселине за потпуно превођење у њој растворљивих оксида у сулфате.

Табела 2 Tabelle
Додате количине средстава за коагулацију и постигнути ефекти

Датум	Сирова вода			Т Р Е Т И Р А Н А В О Д А				Контролна проба										
	Врста	Мутноћа мг/л SiO ₂	Боја мг/л р _H	Температура	Доза мг/л	Мутноћа мг/л SiO ₂	Боја мг/л р _H	Крвина запремина	Врста пенела	Доза мг/л	Мутноћа мг/л SiO ₂	Боја мг/л р _H	Крвина запремина	Врст час.	Мутноћа по жњња час.	Запремина тавога м/л	Однос доза пенела мг/л SiO ₂	
7. VI 1955	Топчи- дерска Река	75	—	18,5	7,6	12	—	—	—	1	20	9	—	—	—	—	—	2,65
10. VIII 1955	Зре- њанин	—	90	20,5	265	—	—	—	—	1	653	—	—	—	—	—	—	2,46
17. VIII 1955	Сава	87	—	21	30	20	—	—	—	1	78	20	—	—	—	—	—	2,60
30. IX 1955	Топчи- дерска Река	147	—	18	17,5	6,5	—	—	—	3	63	7,5	—	—	—	—	—	3,6
5. X 1955	Топчи- дерска Река	54	—	18,5	8,25	7,5	—	—	—	4	29	7,5	—	—	—	—	—	3,5
5. X 1955	Топчи- дерска Река	54	—	18,5	—	—	—	—	—	5	59	11	—	—	—	—	—	7,15
5. X 1955	Топчи- дерска Река	54	—	18,5	—	—	—	—	—	6	510	60	—	—	—	—	—	—

- 2 = пепео угља из Кичева коме је такође додата стехиометриски потребна количина конц. сумпорне киселине.
- 3 = пепео угља из Кичева коме је додато 55 % од стехиометриски потребне количине конц. сумпорне киселине.
- 4 = пепео угља из Какња коме је додато 33 % од стехиометриски потребне количине конц. сумпорне киселине.
- 5 = пепео угља из Какња коме је додато 19 % од стехиометриски потребне количине конц. сумпорне киселине.

Са 6 ће се означавати неактивисани пепео.

Приликом квантитативног одређивања количине у води растворљивих састојака активисаног пепела 1 установили смо да је целокупна количина оксида који се растварају при дејству конц. сумпорне киселине преведена у сулфате.

Испитивање дејства активисаног пепела на разне природне воде

Огледи су вршени са водом из Топчидерске Реке, из реке Саве и са подземном обојеном водом из Зрењанина. Вода Топчидерске Реке изабрана је због њене повремене велике мутноће изазване присуством колоидно диспергованих честица глине и веће количине органских материја. Обојена подземна вода из Зрењанина изабрана је као пример једне од обојених вода са територије Војводине, чије обезбојавање има свог практичног интереса. Вода из реке Саве изабрана је због својих физичко-хемијских особина по којима се разликује од воде Топчидерске Реке.

Запремина појединих проба воде износила је од 150—1000 мл. Огледи су вршени у пехарима и у градуисаним *Jmhoff*-конусима; ове последње смо употребили да бисмо пратили процес таложења и да би одредили крајње запремине талога. Мутноћа је одређивана помоћу *Hellige*-овог турбидиметра, а вредности *pH* било електрометриски било колориметриски (помоћу *Hellige*-ових компаратора).

У циљу добивања резултата који се могу поредити, ми смо једнаким запреминама сирове воде додавали под истим условима брзине и времена мешања једној раствор алуминијумсулфата познате концентрације (сам или уз додатак одређене количине натријумкарбоната у раствору), а другој познату количину активисаног пепела. Додавање средстава за коагулацију вршено је сукцесивно све док се није постигао што је могуће приближнији ефекат жељеног снижења мутноће одн. отстрањења боје третиране воде. У контролним пробама сирове воде (којој нису додавани коагуланси) пратили смо постепено и врло полагано смањење мутноће у функцији времена.

Поред одређивања смањења мутноће после коагулације и таложења од пола сата, мерили смо и брзину таложења и запремине талога у *Imhoff*-конусима. Ово последње смо вршили у циљу упоређења ових вредности за случајеве додавања било алуминијумсулфата било активисаног пепела одн. при спонтаном таложењу контролне пробе.

Експериментални резултати

Добивени резултати су приказани у таблицама 2 и 3.

Таблица 3 *Tabelle*

Запремина талога у функцији времена

Време таложења после заустављања мешалице	Контролна проба		ЗАПРЕМИНА ТАЛОГА У ml							
			Третирање са $Al_2(SO_4)_3$			Третирање пепелом активисаним				
	Сава 17. VIII 1955	Топчидер- ска Река 30. IX 1955	Сава 17. VIII 1955	Топчидер- ска Река 30. IX 1955	Топчидер- ска Река 5. X 1955	1 Сава 17 VIII 1955	3 Топч. Река 30. IX 1955	4 Топч. Река 5. X 1955	5 Топч. Река 5. X 1955	6 Топч. Река 5. X 1955
0 мин	0 ¹⁾	0,30 ²⁾	0 ¹⁾	1,7 ²⁾	0,25	0 ¹⁾	1,4 ²⁾	0,40	0,35	0,90
5 мин	—	0,30	0,87	2,5	0,65	0,9	3,0	1,2	0,95	—
10 мин	—	0,35	1,7	2,5	1,0	1,7	3,5	1,5	1,0	1,35
15 мин	—	—	2,0	—	1,0	2,7	—	1,6	1,1	1,50
20 мин	—	0,45	—	2,7	—	—	3,5	—	—	—
30 мин	—	—	3,1	—	1,0	2,6	—	1,4	0,95	1,65
60 мин	0,05	0,43	2,9	2,3	1,0	2,0	3,1	1,3	—	—
5 сати	—	—	—	—	0,82	—	—	1,1	0,83	1,75
14 сати	—	0,42	1,65	1,8	—	1,7	2,6	—	—	—
3 дана	—	—	—	—	0,65	—	—	0,78	0,68	1,65
7 дана	0,15	0,42	1,0	1,5	—	1,1	2,2	—	—	—
30 дана	—	—	0,7	—	0,55	0,7	—	0,55	0,45	1,30

1) Третирање сирове воде вршено је најпре у пехарима уз мешање, па је затим садржина пажљиво преручена у *Imhoff*-конусе, ради праћења процеса таложења у функцији времена. Због тога су вредности запремина талога на почетку једнаке нули.

2) Третирање сирове воде је вршено од самог почетка у *Imhoff*-конусима уз мешање змијоликим мешалицама. Мада су ове обезбеђивале мешање течности у целом суду, оне ипак нису биле у стању да потпуно спрече таложење током мешања. Због тога вредности запремина талога на почетку нису једнаке нули.

Остале вредности запремина талога на почетку таложења које нису једнаке нули мање су од вредности означених са 2 због тога што је талог у врху *Imhoff*-конуса у току мешања повремено усковитлаван помоћу једне жице.

З а к љ у ч и

Из табела 2 и 3 могу се извести ови закључци:

а) За праксу најважнији резултати су постигнути квалитети третираних вода. И мутноћа и боја могу се применом активисаних пепела свести на ону минималну количину која је условљена потребама инсталација са брзим филтрима.

б) Поређењем додатих количина алуминијумсулфата и активисаног пепела 1, потребних за постизање истог смањења мутноће одн. боје, види се да је употребљена око 2,5 пута већа количина активисаног пепела.

в) Поређењем додатих количина алуминијумсулфата и активисаних пепела 3, 4 и 5 види се да је тај однос већи, што је сасвим оправдано с обзиром да у овим пепелима нису сви оксиди преведени у сулфате. Посматрајући податке за пепеле 4 и 5, а за исту сирову воду, види се да је повећање потребне количине активисаног пепела сразмерно смањењу процента активисаних састојака пепела. У случају примене пепела 3 и 4 није запажена поменута правилност из разлога велике разлике у мутноћи сирове воде.

г) Испитивањем евентуалног дејства неактивисаног пепела на смањење мутноће установили смо да је то дејство практично једнако нули. Ово потврђује пропорционалност поменута у: (в) у случају примене пепела 4 и 5.

д) Запремине талога добивених у току таложења и слегања талога применом алуминијумсулфата одн. активисаних пепела међусобно се не разликују битно, што се тумачи већом компактносту талога при коагулацији активисаним пепелом. Овај податак је у потпуној сагласности са наводом *J. Gańczarczyk-a* (1). Уколико је већи проценат сулфата у активисаном пепелу, утолико је већа и запремина талога (в. табл. 3, пепео 4 и 5 од 5-X-1955).

ђ) При проучавању брзине таложења установили смо да се максимална запремина талога образовала у року од 15 минута за случај третирања активисаним пепелом, а у року од 30 минута за случај примене алуминијумсулфата. Ови резултати су такође у сагласности са горе наведеном констатацијом о већој компактности талога у случају третирања воде активисаним пепелом. По себи се разуме да у индустријским размерама време таложења потребно за жељено смањење мутноће мора бити дуже. С обзиром на већу брзину таложења при употреби активисаног пепела брзина кретања воде у флокулатору треба да буде већа него при употреби алуминијумсулфата, док запремина тих објеката треба да буде иста. После завршеног процеса таложења настаје слегање талога што се јасно види из табеле 3; ово слегање талога има значаја у водоводној пракси.

е) Вредности pH третиране воде применом алуминијумсулфата одн. активисаног пепела не разликују се битно међу

собом, и падају у област за праксу погодних вредности. У случају воде из Зрењанина вредности pH су приметно ниже из разлога знатно већих додатних количина алуминијумсулфата одн. активисаног пепела.

ж) Количине води додатих сулфата калцијума и магнезијума (стална тврдоћа) из активисаног пепела практично не мењају укупну тврдоћу воде у случају мутних вода, пошто њихова количина у маси активисаних пепела са којима смо ми радили износи свега око 10 %.

з) Извршена је једна проба смањења мутноће додатком активисаног пепела из Кичева (означеног као пепео 2) и установљено је да се у погледу дејства он не разликује од пепела 1. Из тога разлога нису унете одговарајуће вредности у табелу 2.

Што се тиче начина за добивање активисаног пепела могу се изнети следећа запажања:

и) Према наводима *Ж. Gańczarczyk*-а описани поступак активисања пепела био би погоднији од поступка који би био аналог добивању алуминијумсулфата из глинице, због чега смо и ми тај метод усвојили. Нама није био циљ да дамо економску студију овога поступка, како у погледу радне температуре тако ни у погледу времена деловања концентроване сумпорне киселине на пепео.

ј) Активисани пепео може се додавати води било у чврстом стању, било у воденом раствору, с обзиром да у води нерастворљиви састојци активисаног пепела не утичу на процес коагулације v , (2).

Захваљујемо инж. *Вери Шћепановић* са Технолошког факултета на пепелима које нам је љубазно ставила на расположење и инж. *Љубици Арсин* из Института за угаљ на подацима анализе неких домаћих пепела.

И з в о д

Уочена је чињеница да су пепели неких домаћих угљева, за које су аутори имали податке, богати оксидима алуминијума и гвожђа и да се од њих дејством концентроване сумпорне киселине на топло могу добити коагуланси добрих особина који служе смањењу мутноће и боје воде.

Испитано је дејство тако добивених средстава за коагулацију на водама Топчидерске Реке, реке Саве и обојене подземне воде из Зрењанина.

Одређене су потребне количине алуминијумсулфата и активисаних пепела за постизање сличног смањења мутноће и боје, и упоређени резултати у погледу мутноће, боје, pH , крајње запремине талога, брзине таложења и слегања талога.

Грађевински факултет
Лабораторија санитарне технике
Београд

Примљено 5 новембра 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

**Die Möglichkeit der Gewinnung von Koagulanten aus den Aschen
einiger jugoslawischen Kohlen**

von

Stevan Đ. Janković und Miloje B. Milojević

Infolge des hohen Gehaltes an Oxyden von Aluminium und Eisen in den Aschen einiger jugoslawischen Kohlen ist es möglich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure gute Koagulanten zur Beseitigung von Trübung und Farbe der Wässer zu bekommen.

Es wurden die notwendigen Mengen an Aluminiumsulfat und aktivierter Asche zur Erzielung der gewünschten Verminderung von Trübung und Farbe bestimmt und die Resultate in Bezug auf Trübung, Farbe, pH - Werte, Rauminhalt des Niederschlages, Geschwindigkeit des Absetzens und das Zusammenschrumpfen des Niederschlages verglichen.

Bautechnische Fakultät
Laboratorium für Sanitär-Technik
Beograd

Eingegangen den 5 November 1955

Литература

- 1) *Gańczarczyk, J.*, Gaz, woda i tehnika sanitarna, XXVII październik, 292 (1953)
- 2) *Ruella, L. B. de, Catalano, E., Segura, A. F.*, Rev. Obras Sanit Nación 292 (1953)
(Argentina), 17, 353 (1953); J. Am. Water Wks. Associations, 47, 66 (1955) (Condensation)
- 3) *Nickel, J. B.*, J. Am. Water Wks. Association, 38, 755 (1946)
- 4) Memento technique de l'eau, Ets. E. Degremont, 1954, p. 55
- 5) *Treadwell, F. P.*, Квалитативна хемиска анализа, Београд 1949, стр. 105
- 6) *Flinn, A. D., Weston, R. S., Bogert, C. L.*, Waterworks handbook, New York - London, 1927, p. 653

„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
<i>Sergije Beljajev</i> : Graphische Darstellung der magnetischen Atommomente	8
<i>Aleksandar R. Despić</i> : The Use of Radio-Tracers for Transport Number Determinations I. Teoretical Considerations	17
<i>Panta S. Turundžić</i> und <i>Paula Putanov</i> : Standardelektroden in wasserfreier Essigsäure und Chinolin	29
<i>Panta S. Turundžić</i> und <i>Paula Putanov</i> : Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System Essigsäure — Chinolin....	45
<i>Slobodan D. Radosavljević</i> , <i>Mihailo S. Jatrović</i> and <i>Milosav D. Dragojević</i> : The Condensation Products of some Dihydroxybenzenes with Alkylchlorosilanes III.....	50
<i>Slobodan D. Radosavljević</i> , <i>Milosav D. Dragojević</i> and <i>Mihailo S. Jatrović</i> : Resolution of Chlorosilane Mixtures.....	53
<i>Stevan Đ. Janković</i> und <i>Miloje B. Milojević</i> : Die Möglichkeit der Gewinnung von Koagulanten aus den Aschen einiger jugoslavischen Kohlen	63

Comité de Rédaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Milčić*, 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*

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 Уредништво прихватило 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1956 годину, за књигу 21 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

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

Цена једној свесци за ФНРЈ је **240** 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 ко 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 42.094.

Штампа Београдски графички завод — Београд

540.57
2

GLASNIK

ГЛАСНИК

THE JOHN GREER LIBRARY

NOV 19 1956

ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:
Булевар Револуције 78
Београд

Rédaction:
78, Boulevard de la Révolution
Beograd

1956

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

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

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Велимир Д. Цанић, Милан Б. Анђелковић и Василије Б. Голубовић:</i> Константе дисоцијације неких пиридинових деривата.....	65
<i>Иван Кувин:</i> Хемиска структура нуклеопротеида	73
<i>Боривоје Л. Басић и Василије Б. Голубовић:</i> Кондензација анхидрида хидрокси киселине са 3,4-толуолдиамином и хидролиза створеног лактама	95
<i>Слободан Д. Рагосављевић, Милосав Д. Драјковић и Михаило С. Јаћковић:</i> Поступак за справљање контактне масе погодне за добијање органохалогенисилана	101
<i>Иван Беркеш и Персида Беркеш-Томашевић:</i> Утјецај нвулина на врење квасца	105
<i>Персида Беркеш-Томашевић и Мајда Каливакијан:</i> Сепарација и идентификација аминокиселина у серуму	111
<i>Бранимир Т. Милићевић и Олија Д. Вићоровић:</i> Рефрактометриска анализа фитофармацеутских производа. I. Одређивање линдана....	117
<i>Душан М. Ранчић:</i> Једно побољшање Sprengel-Babo-ове пумпе	121
<i>Ђорђе Стефановић и Томислав Јањић:</i> Нов начин за одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији. II део	125

Уреднички одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димитријевић,
 проф. др А. М. Леко, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М.
 Мићковић, проф. др М. Младеновић, проф. инж. С. Рашајски,
 проф. др Ђ. Стефановић, проф. др П. Трпинац, проф.
 др инж. П. С. Тушунчић, проф. др А. Хоровић

КОНСТАНТЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ НЕКИХ ПИРИДИНО-
ВИХ ДЕРИВАТА

од

Велимира Д. Цанића, Милана Б. Анђелковића
и Василија Б. Голубовића

Питање базног карактера пиридиновог азота у дериватима пиридинкарбонских киселина и другим пиридиновим дериватима остало је до недавно недовољно проучено. Последњих година су проучаване константе дисоцијације никотинске, пиколинске и изоникотинске киселине (1), пиколина (2), амида никотинске киселине (3), хидразида изоникотинске киселине и других амида и хидразида пиридинмонокарбонских киселина (4), пиридилбензимидазола (5) и др. деривата. Овај увећан интерес за проучавањем ових једињења долази отуда што нека од ових једињења показују знатну физиолошку активност.

Ми смо одредили константе дисоцијације α -аминоникотинске киселине, β -аминопиколинске киселине, α -оксиникотинске киселине, а ради извесних упоређења одређивали смо и константе α - и β -аминопиридина и *o*- и *p*-фенилендиамина које су већ раније биле одређиване.

У наставку ранијих испитивања било је интересантно испитати у каквој мери увођење NH_2 групе у α -положај никотинске киселине код α -аминоникотинске киселине и β -положај пиколинске киселине код β -аминопиколинске киселине утиче на смањење киселости и повећање базности ових једињења. И овде би се можда очекивале две базне константе дисоцијације као код хидразида никотинске и изоникотинске киселине.

α -Аминоникотинска киселина као амфотерно једињење је аналог ангранилној киселини, па је утолико интересантније испитати њена кисела и базна својства.

Аминопиридине су испитивали *Tropsch* кондуктометриски и *Albert* и сарадници потенциометриски (6). NH_2 -група у пиридиновом прстену код аминопиридина повећава базни карактер у односу на пиридин ($2,3 \cdot 10^{-9}$) у знатној мери као што се види из вредности константи.

	по <i>Tropsch</i> -у	по <i>Albert</i> -у
2-аминопиридин	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-8}$
3-аминопиридин	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$6,92 \cdot 10^{-9}$
4-аминопиридин	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$

Увођење NH_2 -групе у анилин такође повећава базицитет, само је овај утицај знатно мањи као што се види из следећих вредности (7)

	K_1	K_2
<i>o</i> -фенилендиамин	$3,3 \cdot 10^{-10}$	
<i>p</i> -фенилендиамин	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$

Код *p*-фенилендиаминa било је дакле могуће одредити обе базе константе. Слично се може очекивати и код 3-аминопиридина и код *o*-фенилендиаминa, јер је познато да 3-аминопиридин и *o*-фенилендиамин граде дихлорхидрате. 2- и 4-аминопиридин дају напротив само монохлорхидрате (8). Из тога излази да код 3-аминопиридина оба азотова атома реагују базно слично фенилендиаминима.

Ostwald (9) је одредио константу за α -оксиникотинску киселину коју је он приписао α -оксипиколинској киселини и нашао вредност $Ka = 5 \cdot 10^{-6}$ (25°). Значи да увођење окси групе у α -положај код никотинске киселине смањује кисели карактер добијене оксиникотинске киселине у поређењу са никотинском киселином. Међутим познато је да се баш супротан ефекат добија увођењем окси групе у орто положај бензоеве киселине.

Експериментални део

Вршена је титрација киселих раствора са натријумхидроксидом и пражена је промена pH . Код α -оксиникотинске киселине вршена је титрација алкалног раствора хлороводоничном киселином.

β -аминопиколинска киселина је справљена из β -амида хинолинске киселине *Hofmann*-овим преграђивањем са калијумхипобромитом (10). β -амид хинолинске киселине је добијен из β -метилестра хинолинске киселине третирањем са амонијаком. α -аминоникотинска киселина је справљена из α -амида хинолинске киселине преграђивањем са натријумхипобромитом (11). Обе супстанце су прекристалисане из воде. Тачка топљења β -аминопиколинске киселине је 210° , а α -аминоникотинске киселине 309° .

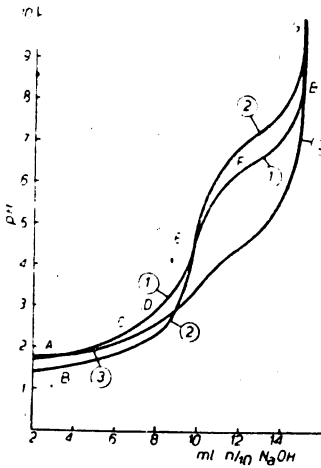
Употребљени *o*-фенилендиамин је *purum* марке *Ciba* са тачком топљења 102° , а *p*-фенилендиамин марке *Merck*, тачке топљења 140° .

2-аминопиридин је справљен из амида пиколинске киселине преграђивањем (12). Супстанца је прекристалисана из лигроина. Тачка топљења 57° . 3-аминопиридин је справљен из амида никотинске киселине преграђивањем. Супстанца је прекристалисана из смеше бензола и лигроина. Тачка топљења 64° .

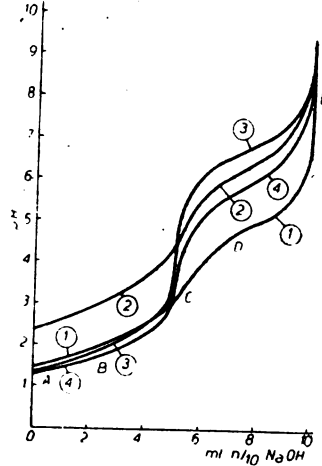
Оксиникотинска киселина је добијена из α -аминоникотинске киселине диазотовањем и загревањем у присуству сумпорне киселине (11). Супстанца је прекристалисана из воде. Тачка топљења 255° .

За α -аминоникотинску и β -аминопиколинску киселину раствори су справљени тако што је $0,0690 \text{ g}$ супстанце ($M = 138$) растворено у 10 ml $n/10 \text{ HCl}$ ($0,0540 \text{ g}$) и аминопиридина ($0,0470 \text{ g}$) третиране су на исти начин.

Титрација је вршена са натријумхидроксидам на температури 25°. На сл. 1 дате су криве титрације за α -аминоникотинску киселину (1), β -аминопиридинску киселину (2), а ради упоређења дајемо титрациону криву и за никотинску киселину која је титрисана на исти начин (3).



Слика 1 Figure



Слика 2 Figure

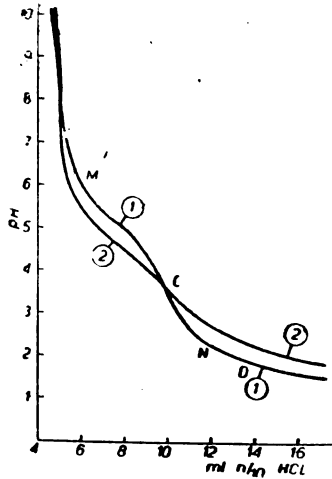
На сл. 2 дате су криве титрације за *o*-фенилендиамин (1), *p*-фенилендиамин (2), 2- и 3-аминопиридин (3 и 4).

Тачка *A* одговарала би евентуално награђеном дихлорхидрату поменутих једињења. Међутим вредности *pH* су сувише ниске сем код *p*-фенилендиамин, где је вредност *pH* изразито виша. Ово исто важи и за тачку *B*. Веће вредности *pH* запажају се и код *o*-фенилендиамин, само ова разлика није тако убедљива, али би се ипак могло закључити да је *o*-фенилендиамин базијне једињење од 2- и 3-аминопиридина у овом подручју. Вредности *pH* за α -аминоникотинску и β -аминопиридинску киселину у тачкама *A*, *B* и *C* су ниже него код осталих те се може закључити да су ова једињења слабије базе. Тачка *C* одговара створеном монохлорхидрату. Подручје *E* — *G* сл. 1 одговара стварању натријумове соли α -аминоникотинске и β -аминопиридинске киселине. Напомињемо да се код α -аминоникотинске киселине код *pH* приближно 3 појавио талог који се је растворио код *pH* 6,3.

Код α -оксиникотинске киселине употребљено је 0,0695 g супстанце ($M = 139$) и додато 10 ml *n*/10 NaOH и 10 ml дестилисане воде. Титрација је вршена са *n*/10 раствором HCl на температури 25°. Крива титрација је дата на сл. 3 (1).

Према сл. 3 у подручју *C* — *D* требало би да се гради хлорхидрат. Међутим овде је измерена вредност *pH* скоро једнака вредности *pH* ако би киселост потицала само од додате хлороводоничне киселине, што би значило да се хлорхидрат ове киселине понаша као јака киселина потпуно дисоцирана, односно не гради се со. Ово показује јасно да се α -оксиникотинска киселина понаша само као киселина за разлику од никотинске киселине која се понаша и као база. Ради упоређења дајемо криву титрације и за никотинску киселину добијену под istim условима (2).

Константе су одређиване на раније описани начин (13) и то: за α -аминоникотинску и α -аминопиколинску киселину константа Ka одређена је на основу података у тачки F , а константа Kb из података у тачки D ; за o - и p -фенилен-



Слика 3 Figure

диамин константе су одређене и то константа Kb_1 на основу података у тачки B , а Kb_2 у тачки D ; за оксиникотинску киселину константа Ka одређена је из података у тачки M .

β -аминопиколинска киселина (β -aminopicolinic acid)	$Ka = 6,6 \cdot 10^{-8}$ $Kb = 2,15 \cdot 10^{-13}$
α -аминоникотинска киселина (α -aminonicotinic acid)	$Ka = 2,6 \cdot 10^{-7}$ $Kb = 2,54 \cdot 10^{-12}$
2-аминопиридин (2-aminopyridine)	$Kb = 4,16 \cdot 10^{-8}$
3-аминопиридин (3-aminopyridine)	$Kb = 7,30 \cdot 10^{-9}$
o -фенилендиамин (o -phenylenediamine)	$Kb_1 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ $Kb_2 = 5,3 \cdot 10^{-14}$
p -фенилендиамин (p -phenylenediamine)	$Kb_1 = 1,2 \cdot 10^{-8}$ $Kb_2 = 9,3 \cdot 10^{-12}$
α -оксиникотинска киселина (α -oxynicotinic acid)	$Ka = 5,3 \cdot 10^{-6}$

Дискусија

Присуство NH_2 -групе у испитиваним α -аминоникотинској и β -аминопиколинској киселини утиче знатно више на смањење киселог него на повећање базног карактера у поређењу са никотинском и пиколинском киселином.

Пиколинска киселина	$Ka = 4,35 \cdot 10^{-6}$	$Kb = 1,3 \cdot 10^{-13}$	
Никотинска киселина	$Ka = 1,55 \cdot 10^{-5}$	$Kb = 1,04 \cdot 10^{-12}$	(14)

α -Аминоникотинска киселина као дериват јаче киселе и бази није никотинске киселине јача је и као киселина и као база од β -аминопиколинске киселине. Друга базна константа код ових киселина није могла да буде одређена. Поставља се питање да ли базни карактер ових једињења треба приписати азоту пиридиновог прстена или присуству NH_2 -групе. На ово се не може дати одређенији одговор, ма да се долази до закључка да увођење NH_2 -групе у α -положај код никотинске киселине умањује базни карактер азоту који би требао да условљава другу константу и да се повећао укупни базни карактер у поређењу са никотинском киселином. Исти је случај и са β -аминопиколинском киселином.

Ако пак упоредимо антранилну киселину (α -аминобензоєву киселину $Ka = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $Kb = 1,1 \cdot 10^{-11}$) са α -аминоникотинском киселином видеће се да је прва знатно јача киселина и нешто слабија база од друге што је и разумљиво ако антранилну киселину схватимо као дериват јаче бензоєве киселине, а α -аминоникотинску киселину као дериват слабије киселине, а јаче базе амфотерне никотинске киселине.

Код 2- и 3-аминопиридина запажа се горња појава. Увођењем NH_2 -групе у α - и β -положај пиридина сузбија се базни карактер азота који условљава другу константу у толикој мери да ова константа није ни могла да буде одређена, док је прва константа увећана у поређењу са константом пиридина. Познато је пак да од моноаминопиридина само β -дериват даје дихлорхидрат те изгледа као да и други азот код овог једињења реагује базно у извесној мери.

Да ли базну константу код аминопиридина треба приписати пиридиновом азоту или аминок групи није извесно, мада се из радова *Albert*-а и сарадника (6) и аналогије са аминокридинима (15) може закључити да је азот пиридиновог прстена носилац базног карактера аминопиридина који се у воденом раствору понашају као једнокиселе базе. Ови аутори изразитији базни карактер 4- и 2-аминопиридина у односу на 3-аминопиридин приписују адиционој јонској резонанци, а ово би било у опреци са тумачењем које је изнето у монографији *Hans Maier Vode*-а (8).

Сличну појаву о утицају увођења NH_2 -групе у пиридин имамо код o - и p -фенилендиамина, ако ове схватимо као деривате анилина. Увођењем NH_2 -групе у анилин ($Kb = 5,6 \cdot 10^{-10}$) у орто положај није увећан базни карактер o -фенилендиамина ($Kb = 3,1 \cdot 10^{-10}$), напротив o -фенилендиамин има мању базну константу. Утицај друге NH_2 -групе на базицитет је незнатан у o -фенилендиамину, но ипак из вредности pH могли би закључити да је NH_2 -група која условљава другу базну константу базиција него одређени азот код 2- и 3-аминопиридина коме

би требало приписати другу константу дисоцијације. Овоме је у прилог и чињеница да ово једињење гради дихлорхидрат и да друга константа коју смо ми одредили износи приближно 5.10^{-14} . Увођењем пак NH_2 -групе у *p*-положај анилина повећан је базни карактер *p*-фенилендиаминa ($Kb_1 = 1,2.10^{-8}$) у односу на анилин, док је базицитет друге NH_2 -групе умањен ($Kb_2 = 9,3.10^{-12}$) ако се упореди са анилином.

Постоји извесна аналогија у утицају NH_2 -групе код аминопиридина и фенилендиаминa са утицајем који имају карбоксилне групе код пиридинмонокарбонских киселина и *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине (16).

	<i>Ka</i>	<i>Kb</i>
<i>o</i> -аминобензоева киселина	$1,5.10^{-5}$	$1,1.10^{-12}$
<i>m</i> - „ „	$2,8.10^{-5}$	$7,9.10^{-12}$
<i>p</i> - „ „	$2,3.10^{-5}$	$1,7.10^{-12}$

Код пиридинмонокарбонских киселина на карбоксилну групу делује непосредније, а тиме јаче азот пиридиновог прстена, него што амино група у бензоловом језгру делује на карбоксилну групу у *o*-, *m*- и *p*-аминобензоевј киселини, због чега су пиридинмонокарбонске киселине слабије као киселине и као базе. Аналого код аминопиридина увођење NH_2 -групе у већој мери повећава базицитет у целини у поређењу са пиридином, али и у већој мери сузбија базни карактер азоту који условљава другу константу, док је код фенилендиаминa овај утицај знатно слабији, тј. увођење NH_2 -групе у анилин у мањој мери повећава базицитет првој NH_2 -групи која условљава прву константу, а смањује базицитет другој NH_2 -групи у односу на анилин.

Увођење окси групе у бензолово језгро у зависности од положаја утиче на повећање или смањење киселости оксибензоєвих киселина у поређењу са бензоєвом киселином. Константе *o*-, *m*- и *p*-оксибензоєве киселине су $1,06.10^{-3}$, $8,5.10^{-5}$ и $2,9.10^{-8}$. *p*-оксибензоєва киселина је слабија киселина од бензоєве ($6,3.10^{-5}$), док су остала два изомера јаче. Окси група у α -положају у никотинској киселини умањује киселост α -оксиникотинске киселине ($5,3.10^{-6}$) и сузбија базни карактер азоту пиридиновог језгра. Наша вредност за *Ka* добро се слаже са вредношћу коју је добио Ostwald кондуктометриском методом (9).

И з в о д

Потенциометриском методом одређене су константе дисоцијације α -аминоникотинске, β -аминопиколинске и α -оксиникотинске киселине, 2- и 3-аминопиридина и *o*- и *p*-фенилендиаминa, и дискутоване добијене вредности. Запажена је извесна аналогија у утицају амино групе код аминопиридина и фенилендиаминa са утицајем који има карбоксилна група

код пиридинмонокрбонских киселина и *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине. Код пиридинмонокрбонских киселина и аминопиридина утицај пиридиновог азота је непосреднији па стога јачи у поређењу са утицајем који има амино група код *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине и фенилендиамина.

Медицински факултет
Хемиски Институт
Београд
Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 15 новембра 1955

S U M M A R Y

The Dissociation Constants of some Pyridine Derivatives

by

Velimir D. Čantić, Milan B. Anđelković and Vasilije B. Golubović

The dissociation constants of α -aminonicotinic acid, β -aminopicolinic acid, α -oxynicotinic acid, 2- and 3-aminopyridine and *o*- and *p*-phenylenediamine have been determined, and the values obtained discussed. A certain analogy has been noticed between the effect of the amino group in aminopyridines and phenylenediamines and the effect of the carboxylic group in pyridinemonocarboxylic acids and *o*-, *m*- and *p*-aminobenzoic acids.

In pyridinemonocarboxylic acids and aminopyridines the effect of pyridine nitrogen is more direct and therefore stronger, compared with the effect of the amino group in amino benzoic acids and phenylenediamines.

Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Београд
Faculty of Technology
Chemical - Technical Institute
Београд

Received November 15, 1955

Литература

- 1) Hughes, E. B., Jellinek, H. H. G., Ambrose, B. A., J. Physic. Colloid Chem. 53, 414—23 (1949); Џауш, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) 18, 227 (1953); Evans, R. F., Harrington, E. F. G., Kunaston, W., Trans. Faraday Soc., 49, 1284 (1953)
- 2) Brown, H., Barbaras, G., J. Am. Chem. Soc., 69, 1137 (1947); Golumbic, C., Orchin, M., J. Am. Chem. Soc., 72, 4145—7 (1950)
- 3) Jellinek, H. H. G., Wayne, G., J. Phys. Colloid. Chem., 55, 173—180 (1951); Willi, A. V., Helv. Chim. Acta, 37, 602 (1954)
- 4) Fallab, S., Helv. Chim. Acta, 36, 3 (1953); Џауш, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 85 (1955)

- 5) *Цаиuh, В. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 9 (1954)
- 6) *Tropsch, H.*, M., **35** 775 (1914); *Albert, A., Goldacre, R., Phillips, J.*, J. Chem. Soc., 2240 (1948)
- 7) *Farmer, R. C., Warth, F. J.*, J. Chem. Soc., **85**, 1713—1726 (1904); *Walden, P., Ulich, H.*, Z. Elektrochemie, **34**, 25—8 (1928); види *Kolthoff, J. M., Stenger, V. A.*, Volumetric Analysis, Vol. 1. 1942
- 8) *Hans Meyer Bode*, „Das Pyridin und seine Derivate“, Berlin 1933 str. 90
- 9) *Ostwald, Z.* Physik. Chem., 1889, III, 386
- 10) *Kirpal, A.*, M. **29**, 227 (1908)
- 11) *Phillips, A.*, Ber. **27**, 839 (1894); An. **288**, 253 (1895)
- 12) *Meyer, H.*, M., **15**, 164 (1894)
- 13) *Цаиuh, В. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 85 (1955), **18**, 221 (1953)
- 14) *Цаиuh, В. Д.*, Дисертација 1954
- 15) *Graig, D. P., Short, L. N.*, J. Chem. Soc., 412—22 (1945); C. A. **39**, 4613 (1945)
- 16) *Hahn, F. L., Klockmann P.*, Z. physik. Chem., A, **157**, 209 (1931)

ХЕМИСКА СТРУКТУРА НУКЛЕОПРОТЕИДА*

од

Ивон Кувин (Париз)

Miescher је први открио у једрима ћелија гноја и у сперматозоидима рибе лососа супстанце богате азотом и фосфором. Из њих је он издвојио један састојак киселог карактера и назвао га нуклеинска киселина, да би потсетио на њено порекло, као и један базични протеин-протамин, салмин. Супстанце које је изоловао *Miescher* данас спадају у групу хетеропротеида и зову се нуклеопротеиди, да би се означило да су састављени из једног протеина везаног за простетичну групу, нуклеинску киселину, а да се тиме не жели да каже да ова киселина потиче из једра.

Проучавање нуклеотида може да се подели на два дела:

- 1) Проучавање нуклеинских киселина.
- 2) Проучавање протеина везаних за нуклеинске киселине.

I. Хемиска стуркшура нуклеинских киселина

Историски преглед. — Нуклеинска киселина коју је открио *Miescher* нађена је после тога у свим ткивима, а пошто је највише има у тиреоидној жлезди (*Thymus*) телета, то је она названа тимонуклеинска киселина или анимална киселина. Њој насупрот постојао је један други тип нуклеинске киселине, киселина из квасца - зимонуклеинска киселина или вегетална, те су тако постојале две велике групе нуклеинских киселина, чију су структуру проучавали многи аутори, а нарочито школа *Levene*-а.

У овим двама нуклеинским киселинама нађене су: две пуринске базе, две пиримидинске базе, један шећер и фосфор.

У киселини из квасца од пуринских база били су заступљени аденин и гуанин, од пиримидинских цитозин и урацил а цитозин и тимин или 5-метил-урацил у тимонуклеинској киселини. Шећер је идентификован као 2-*d*-рибофураноза у рибонуклеинској киселини, а 2-*d*-дезоксифураноза у тимонуклеинској киселини. За сваки молекул базе везан је по један молекул шећера и фосфора, градећи један нуклеотид. Међусобна везивања нуклеотида другом естрификацијом преко фосфора двају суседних

*) Предавање одржано у Српском хемиском друштву, новембра 1955.

нуклеозида створио се полинуклеотидни ланац, нуклеинска киселина. Чак се веровало да се познаје и редослед нуклеотида у ланцу и дошло се до сазнања да постоји један основни тетра-нуклеотид, чијим је понављањем настајао дугачак ланац нуклеинских киселина. Место везивања фосфора је исто тако било одређено и то у положају 2,3, за киселину из квасца, а у 3,5 за тимо-нуклеинску киселину, те су 2 нуклеинске киселине назване рибонуклеинска и дезоксирибонуклеинска киселина.

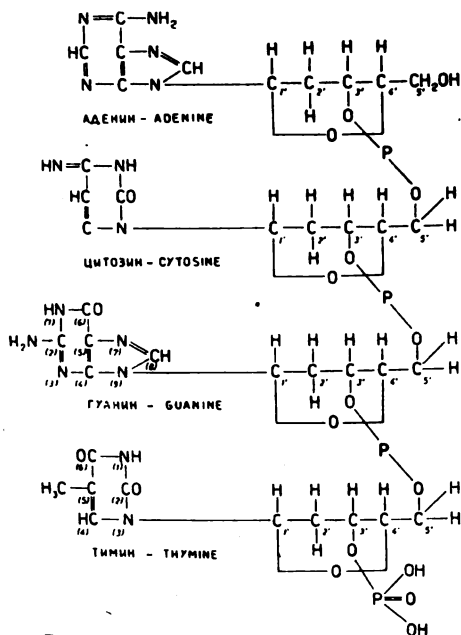


Схема 1. — Схема дезоксирибонуклеинске киселине према Levene-у (међунуклеотидне везе 3', 5')

Веровало се да многобројни радови потврђују вредност ових схема, које су уствари објашњавале бројне особине нуклеинских киселина. Међутим, мало по мало примећивало се да разлика између анималне и вегеталне киселине није тачна и да поменуте схеме нису водиле рачуна о неким експерименталним резултатима. Тако су на пример *John* и *Perkins* идентификовали као рибонуклеинску киселину β -нуклеопротеин, који је *Hammarsten* још 1894 године изоловао из панкреаса, *Brachet* је хистолошки идентификовао киселине у задњем режњу хипофизе пацова и замор-метрском методом идентификовао рибонуклеинске киселине или нуклеотиде у многим животињским ткивима. Са *Gregoire*-ом ја сам изоловала и хемиски проучавала једну рибонуклеинску

киселину из ларви *Calliphora erythrocephala* која је врло блиска киселини из квасца. Ови и још други радови условили су напуштање разликовања вегеталне и анималне киселине. Сада се зна да се у свим ћелијама налазе два типа киселина: рибонуклеинска и дезоксирибонуклеинска, будући да су рибонуклеинске киселине саставни део цитоплазме и спора, а дезоксирибонуклеинске саставни

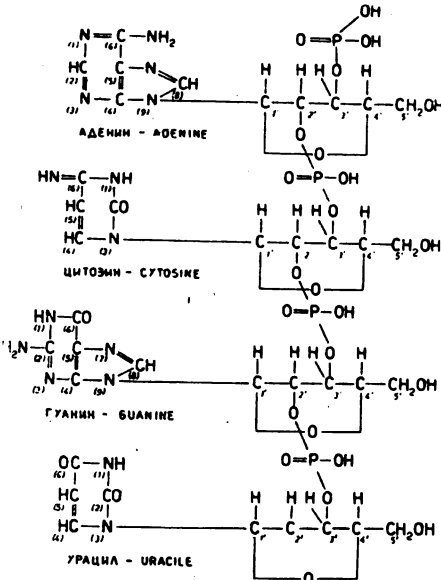


Схема 1а — Схема рибонуклеинске киселине према Levene-у (рибонуклеотидне везе 2', 3')

део једра. Према најновијим радовима, није немогуће да се у цитоплазми нађу слабо полимеризовани облици дезоксирибонуклеинске киселине или пак претходници ове киселине. Што се тиче структуре нуклеинских киселина она је много проучавана модерним методама хроматографије, јонофорезе и спектрофотометрије, а резултати ових проучавања су у многоме изменили наше хипотезе о њиховој структури.

А — Хемиски састав рибонуклеинских киселина (ARN)

Модерне методе анализа рибонуклеинских киселина су потврдиле њихов елементарни састав у том смислу, што су показале, да оне садрже аденин и гуанин, цитозин и урацил, 2-d-рибофурозу и фосфор, сједињене у нуклеозидима и нуклеотидима, али зато нема више тетрануклеотида нити њиховог понављања у

полинуклеотидном низу, док је место везивања фосфора понова доведено у питање.

Одређивања база хроматографијом на хартији, као и нуклеотида издвојених помоћу измењивача јона, допринела су напуштању хипотезе о тетра-нуклеотидима. Ова одређивања показују да су базе врло ретко у истим односима, па према томе њихова расподела не може да буде правилна и зато полинуклеотидни низ не може да се награди понављањем једног елементарног тетра-нуклеотида. Шта више, односи база варирају према врсти, према ткиву, према метаболизму ћелија и начину припреме. У следећим таблицама дат је састав рибонуклеинских киселина различитог порекла.

Таблица 1 Tableau

	Аден.	Гуан.	Цитозин	Урацил
Јетра пацова (просечан састав)	19	32	28	21
Јетра пацова једро	24	30	21	25
митохондрије	24	26	22	28
микрозоми	20	35	23	22
горњи слој теч.	29	23	20	29
Јетра питомог зеца	18	35	29	18
Јетра овце	22	37	29	12
Панкреас виње	22	49	21	10
Панкреас вола	21	49	21	8
Цитоплазма тир. жлезде телета	19	36	28	17
Пиле	19	34	27	20
Сарком пилета	14	46	28	12
Човечја јетра	11	45	31	13
Карцином јетре	10	39	41	7
T M V	28	25	20	27
T Y M V	23	17	38	22

Број молекула база у сто молекула неких рибонуклеинских киселина

Таблица 2 Tableau

Сој	Порекло	Гуан.	Аден.	Цитозин	Урацил
H ₃₇ RA	Човечји невирулентан	40	28	19	12
H ₃₇ RV	Човечји вирулентан	39	27	21	13
Duplay S.	Бовини	35	24	27	14
Marmoreck	Бовини	36	26	23	15
V C G	Бовини	42	29	19	14
Bruynoghe	Паратуберкулозни	44	25	23	8
Phlei	Паратуберкулозни	31	20	17	7

Рибонуклеинске киселине неких микробактерија
Број појединих молекула база у сто молекула

Према резултатима ових анализа, покушало се да се класификују рибонуклеинске киселине. Један тип киселина изгледа да преовлађује код сисара и пилета, тип гуанин-цитозин (G. C.), тј. једна киселина код које има више гуанина него аденина и више

цитозина него урацила. Ипак, може се приметити да рибонуклеинске киселине, добијене заједно са разним цитоплазматичним гранулама, нису истог типа и да, сем код микрозома, урацил преовлађује над цитозином. Рибонуклеинске киселине микроорганизама, бактерија, вируса и квасца се дају још много теже класификовати, јер су различитих типова. Тако на пример, киселине вируса мозаика дувана имају више урацила него цитозина, а „tomato bushi stunt” има више урацила него цитозина и више аденина него гуанина, док је вирус жутог мозаика репе типа GС. Киселине туберкулозних бацила разних сојева и вируленција које смо проучавали могу се класификовати према соју: људски, бовини или паратуберкулозни, али не и према вируленцији. Киселине из квасца, које смо изоловали, имају конституцију која зависи од начина на који је квасац сушен, од начина таложења рибонуклеопротенда, од порекла квасца и од начина екстракције као што показује доња таблица.

Таблица 3 Tableau

Квасац	Начин сушења	№ екстракција	Гаун.	Аден.	Цит.	Урацил
Пекарски просек			26	28	20	26
Пекарски сп.ч. 5	Ацетон	A : RNP, pH 4,96	29	26	21	24
Пекарски спец. 5		1° B : RNP, pH 4,32	33	23	20	23
Пекарски (König gist)	Алкохол	1° + 2° (дир. екстрак.)	30	26	20	24
Пиварски (Karcher)	Алкохол	1° + 2° + 3° (директна екстр.)	30	27	19	24
	Алкохол	1° (дир. екстр.)	26	25	23	24
Епителиом пацова						
Канцерозно ткиво живо RNP pH 5			30	23	27	17
Резидуелно ткиво			43	19	27	18
Некрозно ткиво RNP pH 5			20	40	17	14
Резидуелно ткиво			25	31	17	30

Рибонуклеинске киселине квасца и атипичног епителијома пацова. Утицај начина припремања

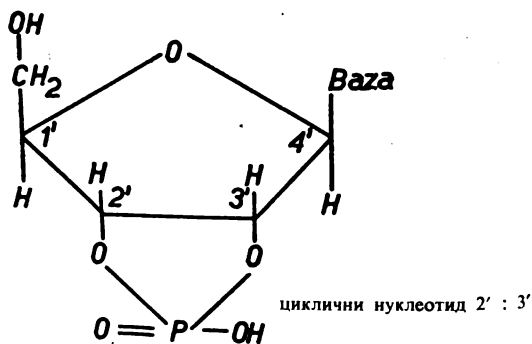
Број појединих молекула база на сто молекула

Пиварски квасац, који је третиран на начин који се примењивао пре модерних истраживања, дао је тип киселине коју је још Levene познавао, тј. политетрануклеотид. Што се тиче рибонуклеинских киселина канцерозних ткива, оне су још мало познате. Једна од њих, која је изолована из карцинома јетре је врло блиска киселини нормалног типа, док се киселине које смо изоловали из атипичног епителом пацова разликују у широким границама од киселина нађених код нормалног пацова.

С обзиром да су рибонуклеинске киселине врло лабилне, вероватно је да се њихова структура мења када се врше екстракције директно из ткива, пошто екстракције нису довољно суптилне. Али, пошто чак и оне киселине, које смо изоловали из пречишћених рибонуклеопротенда имају структуре које зависе од pH при којима

се врше таложења рибонуклеопротеида, ми сматрамо да ћелије садрже велики број структурно различитих рибонуклеинских киселина. Вероватно ми познајемо углавном смешу киселина, али ми изгледа да пречишћавањем изолованих рибонуклеопротеида и проверавањем њихове хомогености постоји највише могућности да се добију хомогене киселине. Биљни вируси, који су састављени скоро из чистих рибонуклеопротеида садрже можда само једну рибонуклеинску киселину. Ништа нам још не дозвољава да то тврдимо, али пошто су киселине вируса највише полимеризоване од свих које познајемо, оне су можда баш најближе њиховом нативном стању и најмање су деградиране.

Тако је дакле проучавање расподеле база у молекулу потпуно изменило наше хипотезе о конституцији рибонуклеинских киселина. У погледу природе шећера и постајања нуклеозида ми смо остали на оном што је знао *Levene*. Пуринске базе су везане гликозидном везом за 2-d-рибофуранозу преко азотовог атома 9 имидазолног прстена, а пиримидинске базе преко азотовог атома 3, и то се сада зна без и најмање сумње, на основу значајних синтетичких радова школе *Todd*-а. Што се тиче нуклеотида, ако је још увек истина да сачињавају елементарно језгро полинуклеотидног низа, места везивања фосфора су поново доведена у питање, када је *Cohn* открио мононуклеотиде 2' и 3' а *Markham* и *Smith* цикличне нуклеотиде 2' : 3'.

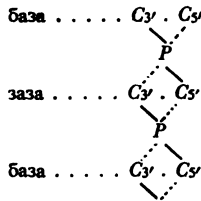


Да би се одредила места естерификације фосфорне киселине изведен је низ добрих радова у области синтезе, ензиматских, хроматографских и спектрофотометријских анализа. Комбинујући алкалне хидролизе, дејство рибонуклеазе, фосфордиестеразе из отрова змија или женки пацова, као и дејство фосформоноестераза простате или костију, успело се да се одреде места везивања фосфорне киселине и да се одреди редослед нуклеотида у неким олигонуклеотидима.

Алкална хидролиза даје смешу мононуклеотида 2' и 3' преко једног цикличног међупродукта 2' : 3'.

Рибонуклеаза даје олигонуклеотиде који се завршавају једним цикличним пиримидинским нуклеотидом 2' : 3' ако је њено дејство краткотрајно и 60% полимеризованих пиримидинских нуклеотида молекула рибонуклеинске киселине (ARN) у облику цикличних мононуклеотида. Али ако је оставимо да дејствује дуго, везе 2' се преференцијално цепају, а остају само естерификационе везе фосфорне киселине 3'. Фосфордиестераза женке пацова даје мононуклеотиде 3', али не преко интермедијарних цикличних продуката. Фосфордиестераза отрова змије даје мононуклеотиде 5'. Фосформоноестеразе дају нуклеозиде. Фосформоноестераза јечма цепа везу 3'.

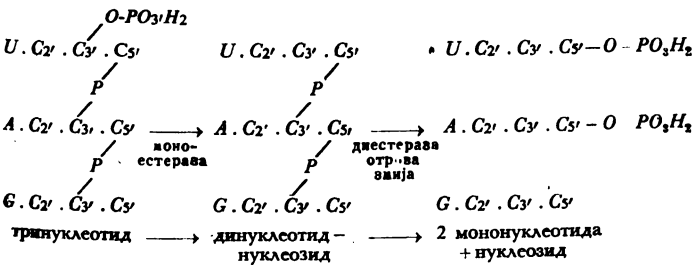
Најзад, упоређивања са хемиским синтезама нуклеотида, као и са хидролизом алкилестара фосфорне киселине нуклеотида су дозволила да се утврде везе на 3' и 5' и да се да оваква схема једног низа ARN:



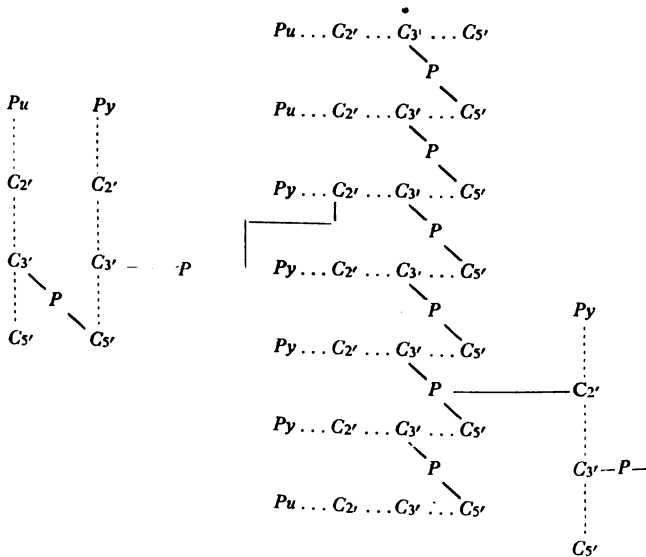
На који начин нам ове различите хидролизе помажу да утврдимо место базе у полимеризованом низу? Претпоставимо да имамо овако формирану редослед нуклеотида:

$Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu|Pu$ где Pu означава пурин, а Pu пиримидин, као и да су везе фосфорне киселине у 3' и 5' полазећи с лева: алкална хидролиза ће дати мононуклеотиде 2' и 3', рибонуклеаза ће дати пиримидинске цикличне нуклеотиде 2' : 3' и пуринске олигонуклеотиде, који се завршавају једним цикличним пиримидинским нуклеотидом, ако ова дејствује кратко време. Добићемо:

$Pu|Pu|Pu, Pu, Pu, Pu|Pu|Pu|Pu, Pu, Pu, Pu|Pu|Pu, Pu$, а ако рибонуклеаза делује дуже сви ће прстенови 2' : 3' да хидролизују преференцијално у 2'. Даље можемо да дејствујемо са фосфордиестеразама и моноестеразама. Ево на пример једног тринуклеотида урацила, аденина и гуанина:



Али каквог је облика један високополимеризован молекул? Да ли се он састоји од нормалног или рачвастог низа? Известан број радова омогућује нам да сматрамо да има и бочних низова. Бочни низови би могли да се вежу на главни низ новом естерификацијом шећера у 2' или пак троструком естерификацијом фосфорне киселине. Ова последња претпоставка је најмање вероватна. Неки су мислили да метиловање АРН може да послужи као доказ постојања бочних низова. Добијање смеше моно- и диметилраних деривата је требало да доведе до закључка о томе колики је број бочних ланаца. Али треба да се води рачуна и о лабилности АРН у току метиловања. Докази, које нам даје ензиматско проучавање су убедљивији, док би присуство 20% фосфорпиримидина можда био један доказ о постојању ових низова. Према доњој схеми која донекле води рачуна и о експерименталним чињеницама (према *Cohn*-у) они би могли да се вежу овако:



Која би била молекулска тежина полирибонуклеотидних низова?

Углавном она није много велика, 20000 до 30000, осим за једну киселину из вируса мозаика дувана, која би прелазила вредност од 300000, али која се спонтано распада на асиметричне честице, које двоструко преламају светлост, молекулске тежине 60000. Дејством алкалним раствором на хладно, она се цепа на честице чија је молекулска тежина 10000. Према *Loring*-у молекул се састоји из 116 нуклеотида.

Друга једна високо полимеризована рибонуклеинска киселина (молекулске тежине 1,000,000) добијена је из вируса жутог

занка репе али, уопште узев, киселине су малих молекулских тежина и претпоставља се да се деградирају у току екстракције. *Markham* и *Smith* чак мисле да су већина рибонуклеинских киселина, које ми познајемо, смеше кратких нормалних низова без рачви.

Полимеризован молекул имао би спиралан облик, будући да су пурини и пиримидини паралелни са осовином низа.

В — Дезоксирибонуклеинске киселине (ADN)

Модерна су истраживања такође модификовала наша знања у погледу структуре дезоксирибонуклеинских киселина. Ове су такође биле проучаване хемиским и ензиматским путем, али су много отпорније него рибонуклеинске киселине. Натријумхидроксид их не цепа на мононуклеотиде, док им хлороводонична киселина дужим дејством одваја само пуринске базе, остављајући једну киселину која се некада звала тиминска, а коју *Tamm* и *Chargaff* тачније називају апуринска. Ова киселина садржи само тимин и цитозин у односу 1 : 3 док је однос *P/* база једнак 2. Али хидролиза на 175° у затопљеној цеви са 90% мрављом киселином ослобађа квантитативно све базе. Ове се одвајају хроматографијом на хартији, или се одређују спектрофотометриском методом, на основу чега се изводи закључак о њиховом саставу, на бази проучаване киселине. Као и за рибонуклеинске киселине ова проучавања су дала врло важне резултате. Она су показала да расподела база у низу не мора да буде правилна не само зато што оне нису у еквимолекулским односима, него и зато што се врло често наилази и на 5-ту базу: 5-метил-цитозин. Ова база за коју се веровало да је постојала само у киселини бацила туберкулозе и која ју је карактерисала, напротив, врло је распрострањена у малим количинама у киселинама сисара, а нема је у киселини бацила туберкулозе.

Таблица 4 *Tableau*.

	Гуан.	Аден.	Цит.	Тимин	Мол. коџц.
Човек (просечан)	31	23	21	25	0,01
Тир. жлезда телета	28	25	22	26	0,015
Слезина телета	26	22	21	28	0,01
Сарком миша	30	22	23	26	—
Ембрион пилета	29	24	20	26	0,01
Корњача	29	24	21	28	—
Икра харинге	28	21	22	28	0,03
Скакавац	29	21	21	29	0,002
Јек	29	21	21	28	0,02
Арбаџа	31	20	29	30	0,0
Пнеумокок	30	21	18	30	—
Баџил туберкулозе	17	35	34	20	0,0
Р. бурнети	30	22	22	26	0,0
Р. провазски	36	17	15	32	0,0
Полихедре	21	30	28	20	0,0
Клиња пшенице	28	24	20	26	0,05

Дезоксирибонуклеинске киселине разног порекла

Број појединих молекула база на сто молекула

2 Гласник хемиског друштва

Ове су методе довеле до открића једне пиримидинске базе, 5-хидроксиметилцитозина који према *Wyatt*-у и *Cohen*-у потпуно замењује цитозин у бактериофагима *T2*, *T4* и *T6*, из *Escherichia coli*. Тимин исто тако може да буде замењен једном другом базом 6-метил-аминопурином када је *Escherichia coli* гајена у присуству 5-амино-урацила, али ова последња база није природни састојак дезоксирибонуклеинских киселина, као ни 8-азогуанин.

Таблица 4 врло јасно показује да дезоксирибонуклеинске киселине нису настале понављањем тетрануклеотида.

Лакше је груписати дезоксирибонуклеинске киселине, него рибонуклеинске киселине. Разликовале су се: киселине сисара типа (АТ) аденин-тимин, где су аденин и тимин количински највише заступљени, киселине из микроба променљивог типа и киселине бактериофага са 5-хидроксиметилцитозиним. Количине аденина и тимина су код сисара углавном скоро једнаке, исто као и количине гуанина и цитозина + 5-метилцитозина. На овај начин односи пурини/пиримидини су блиски јединици. Али приликом вршења анализе дезоксирибонуклеинске или рибонуклеинске киселине, није сигурно да анализирамо једну врсту киселине. Вероватније је да анализирамо неку смешу и боље је да закључимо да постоји више типова киселина, само у случају, ако су аналитичке разлике велике. Утолико пре што, као што смо, показали, конституција једне АДН зависи од њеног начина екстракције, као и од начина екстракције дезоксирибонуклеопротеида. Ми смо изоловали више типова киселина из једног истог ткива. Исто тако смо показали да дезоксирибонуклеинске киселине из једног нормалног ткива нису идентичне, за исту врсту ткива, са киселинама из канцерозног ткива. Таблице 5 и 6 приказују ове резултате:

Таблица 5 *Tableau*

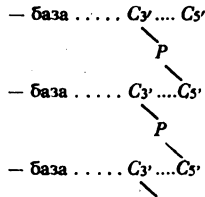
		Живо канцерозно ткиво				
Припрема	DNP	Аден.	Гуан.	Цитозин	Тимин	
Ткиво	NaCl	25	20	22	31	
	NaCl	27	19	25	29	
	H ₂ O	30	21	25	23	
	NaCl после воде					
	I° екстракција	31	22	23	21	
	II° екстракција — талож. HCl	29	21	21	25	
	II° екстракција талож. алкохолем	27	23	21	26	
	Једра—NaCl	31	23	23	21	
	Некрозно канцерозно ткиво					
	Ткиво	NaCl	26	22	22	30
NaCl после сахарозе		30	25	21	24	

Дезоксирибонуклеинске киселине атипичног епителиома лацова. Утицај начина добијања дезоксирибонуклеопротеида на састав дезоксирибонуклеинских киселина. (Претходно третирање са водом мења структуру.)

Број појединих молекула базе на сто молекула.

Структура нуклеозида и нуклеотида је проучавана комбиновањем дејства дезоксирибонуклеазе и фосфатазе као и ослањањем на резултате хемиских синтеза. *Todd* и његова школа, *Klein*

и *Tanhäuser, Volkin, Khym* и *Cohn*, поред осталих, показали су да су пуринске базе гликозидном везом везане за једну 2-дезоксипентозу преко атома 3 у имидазолском прстену, а пиримидинске базе преко азотовог атома 9, а да су везе фосфорне киселине у положају 3', 5' као и у рибонуклеинским киселинама. Најзад, увек када се могао да идентификује шећер била је то 2-д-дезоксирибоза. Схема дезоксирибонуклеинских киселина би дакле исто била:



пошто су базе распоређене без правилне наизменичности. Каког је облика један молекул дезоксирибонуклеинске киселине високог степена полимеризације? Мисли се да је то врло дугачак низ, који нема, или има само мало бочних низова. Њене су особине проучаване одређивањем вискозитета, рефракције као и ултрацентрифугирањем, електрофорезом, рентгенским зрацима итд.

Таблица 6 Tableau

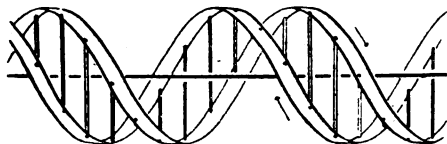
ADN која потиче из DNP		Аден.	Гуан.	Цит.	Тим.
Атипични	живог канцерозног ткива	25	20	22	32
спителном	DNP некрозног ткива	26	21	21	30
пацова	DNP метастаза ганглија	26	22	22	28
Тестис пацова	DNP ткива	30	22	20	27
Коштана срж пацова		29	31	20	28
Плацента	DNP ткива (алкохол)	31	20	20	29
жене	DNP ткива (HCl)	26	19	24	31
	DNP једра	31	19	20	30
	Резидуелно ткиво екстраховано на топло	28	21	17	24
Оваријум жене	DNP ткива	27	19	20	29
бенигни тумор					
Дојке жене	DNP ткива (алкохол)	30	24	19	27
	DNP ткива (HCl)	26	24	18	27
Епителном	Резидуелно ткиво екстраховано на топло	24	20	23	33
Интестинални тракт човека	Резидуелно ткиво екстраховано на топло	25	24	20	27

Дезоксирибонуклеинске киселине нормалних и канцерозних ткива припремљених на различите начине.

Број појединих молекула базе на сто молекула

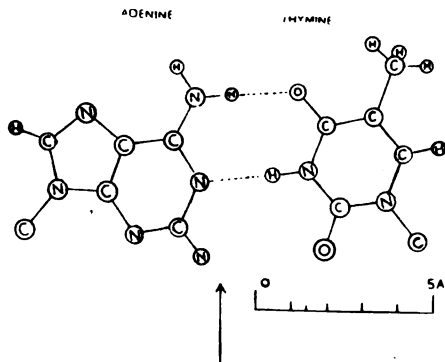
Watson и *Crick* су предложили један модел који одговара великом броју особина киселине из тироидне жлезде телета, која

је врло чиста и високог степена полимеризације. Молекул би био састављен из два спирална декстрогирна ланца, који су обавијени



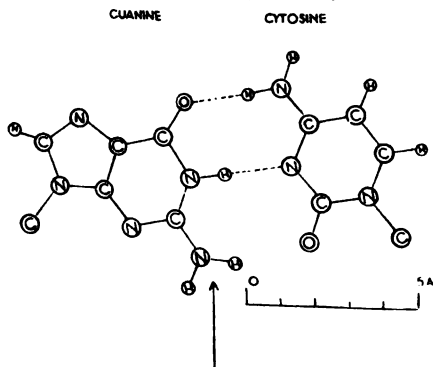
Слика 1 Figure — Схема по Watson-у и Crick-у.

око исте осовине. Пуринске и пиримидинске базе би биле унутра, атоми фосфора ван спирале, а нуклеотиди би били на растојању



Слика 2 Figure

свака 3,4 Å. Понављањем 10 нуклеотида тј. 34 Å, редослед нуклеотида би се понављао. Угао између два нуклеотида би био 35°.



Слика 3 Figure

Најзад, равни база су управне на осовину спирале (сл. 1). Два низа су повезана водониковим везама између база, тако да је једна база са једног низа везана за другу базу из другог низа на тај начин,

што су обе базе једна поред друге на истој координати Z. Ова би веза била потпуно специфична, а само неки парови могу да се награде. Један пурин мора да се веже са једним пиримидином, а два пара би била: пар аденин-тимин и пар гуанин-цитозин. Место базе у једном од 2 низа је неодређено, осим ако је друга база пара у другом низу. Ови парови база су у сагласности са извесним бројем анализа дезоксирибонуклеинске киселине (ADN), које дају односе А/Т и Г/С једнаке 1, као и са електрометриским титрацијама по *Gulland*-у које су откриле везе *NH-CO*, пошто гуанинска група не гради водоникове везе. Међутим, многобројне анализе ADN нормалних и канцерозних ткива које смо извршили, не дају односе који су једнаки јединици, а ако се откривени 5-метилцитозин може да уклопи у модел *Watson*-а и *Crick*-а, није исти случај и са синтетичким аминокиселином из *Escherichia coli*. Шеме *Watson*-а и *Crick*-а не дају ниуком случају дефинитивну слику молекула дезоксирибонуклеинске киселине. Ипак се ове схеме слажу са најновијим резултатима које су добили *Franklin* и *Gosslin* рентгенографском анализом која показује два спирална лука. По њима свака ћелиска јединица садржи 11 нуклеотида. Што се тиче молекулске тежине она варира између 1 и 3 милиона. Многобројне пак киселине немају толико велику молекулску тежину, врло често зато што се деградирале или денатуришу хемиским реактивима.

Иако су наша знања о нуклеинским киселинама од пре неколико година знатно напредовала ипак нам остаје да објаснимо још много чињеница. Напредак би вероватно био бржи, кад би могли да припремимо сасвим хомогене киселине, т. ј. хемиски чисте, са дефинисаним садржајем азота, фосфора и шећера.

II. Хемиска структура протеина који су везани за нуклеинске киселине

Miescher је изоловао из глава зрелих сперматозоида лосога први протеин, који је везан за нуклеинску киселину. Овај протеин салмин, спада у групу протамина, базичних протеина сперме.

Kossel је мало касније открио други тип базичних протеина, хистоне, у незрелим сперматозоидима риба и еритроцитима птица. Хистони се исто тако налазе у једрима телесних ћелија твих животиња, али се никад не налазе у зрелим сперматозоидима. Иако су мање богати аргинином, они су врло базични и као протамини, не садрже триптофан. Пошто су то протеини из једра то су они везани за дезоксирибонуклеинске киселине. Доскора су мало изучавани. Знано се да су растворни у киселинама, да се таложе алкохолом или алкалијама и веровало се да не садрже све аминокиселине. Најзад су *Stedman* и *Mirsky* указали на један други тип протеина, такозвани резидуелни протеин, који је исто тако везан за рибонуклеинске киселине у коме су *Stedmann* и *Myrski* нашли триптофан. Што се тиче протеина везаних за рибонуклеинске киселине, о њиховом саставу се до наших првих испитивања није ништа знало.

A — Протеини који су везани за рибонуклеинске киселине

Да би ови протеини могли да се проучавају, треба их најпре одвојити од рибонуклеинских киселина, а то може да се постигне

растварајући киселине у 10% натријумхлориду на 80° у току 12 часова. Протеински остатак се онда раствара у $N/5$ натријумхидроксиду, а затим таложи сирћетном киселином при изоелектричној тачки.

Кад је електрофорограм показао да је протеин хомоген, или да не садржи више од 10% протеинских нечистоћа, изврши се хидролиза а затим се квантитативно одређују аминокиселине, пошто се на стубу одвоје моноаминодикарбонске, диаминомонокарбонске, моноаминокарбонске и ароматичне. Да би олакшали одређивања ми смо пронашли известан број метода које нам омогућују да врло тачно анализирамо 2—3 mg протеина. Састав протеина везаних за рибонуклеинске киселине проучавали смо у ћелијама квасца, као и у ћелијама живог канцерозног ткива атипичног епителома пацова. Следећа таблица показује састав неких од ових протеина.

Таблица 7 Tableau

	mg N аминокиселина 100 mg протеина				
	Пекарски квасац			Епителиом пацова живо канцерозно ткиво	
Аминокиселине	I	II	IV	A.	C.
Аргинин	10,11	7,3	4,6	5,1	5,4
Лизин	11,2	7,1	8,3	13,3	7,7
Хистидин	12,7	6,8	12,2	4,2	6,3
Глутамин. кис.	5,4	5,3	8,5	12,8	7,2
Аспараг. кис.	9,8	9,9	12,8	10,2	10,9
Фенилаланин	1,3	11,9	2,9	4,2	6,4
Тирозин	1,7	1,5	2,6	3,5	2,6
Гликокол	5,8	4,9	5,6	2,9	5,1
Серин	3,1	4,0	2,8	3,7	4,7
Треонин	6,8	5,9	6,1	3,2	6,4
Аланин	8,0	7,0	7,3	6,3	5,9
Леуцин изолеуц.	18,9	17,5	13,3	13,4	17,4
Валин	4,3	4,3	4,0	6,2	7,6
Цистин-цистеин	0,7	0,7	0,8	0,6	0,5
Пролин	1,6	1,7	2,6	5,7	2,5
Метионин	0,7	0,7	0,7	1,1	0,8
Триптофан	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7
NH ₃	4,7	4,3	0,7	0,4	1,2

Глобулини који потичу из рибонуклеопротеида пекарског квасца и атипичног епителиома пацова.

I RNP таложен при pH 4,96

II RNP таложен при pH 4,32

III RNP таложен при pH 2,35

A. и C. потичу из једног самог RNP, таложеног при pH 4,6

Сви ови протеини садрже главне познате аминокиселине, а нарочито триптофан. То нису базични протеини и чак и када водимо рачуна само о великим разликама између количина аминокиселина, видимо да ови протеини имају различит састав. Сви су они глобулинског карактера и таложе се при изоелектричној тачки око pH 5. Ћелије квасца садрже више рибонуклеотида. Из

сваког од оних које смо изоловали ми смо издвојили један протеин и једну киселину, док смо из једног нуклеопротеида канцерозног ткива епителиома издвојили два протеина и само једну киселину. Вероватно је да у једном истом рибонуклеопротеиду има више протеина и киселина, које ми још не знамо фракционисати. Протеини и ове киселине су чврсто везани. Протеини не одвајају лако рибонуклеинску киселину глобулина док се само врло тешко раздвајају мућкањем, најпре са амилалкохолем, а затим са хлороформом. Ми смо извршили и до 30 мућкања по *Sevag*-у да бисмо пречистили рибонуклеинску киселину из ларви *Saffirhoga egyptocephala*, а ипак у томе нисмо потпуно успели. Последње трагове протеина смо могли да издвојимо само електрофорезом. Најзад, никад нисмо могли да издвојимо један базични протеин који је везан за рибонуклеинску киселину. Требало би нам много нових анализа протеина, који су везани за рибонуклеинске киселине, да бисмо уопштили наше резултате и можда класирали ове протеине у специјалну групу, протеине рибонуклеопротеида.

Б — Протеини који су везани за дезоксирибонуклеинске киселине

Има три врсте ових протеина: протамини, хистони и глобулини.

1. Протамини су протеини сперме риба, врло су богати аргинином и и врло су просте структуре, нарочито што се тиче салмина.

Таблица 8 Tableau

Аминокиселине	Протамини				Базични протеини			Хистони	
	Лосос	Пастрмака	Клупени	Сперма пилета	Шкољка	Арбачна лансула	Теропилна желина пилета	Јетра пацова	Ергро-пати пилета
Аргинин	22,4	21,74	22,35	19,1	12,3	6,95	7,7	4,4	6,3
Дизин	—	—	—	—	9,81	14,3	6,7	5,1	6,3
Хистидин	—	—	—	0,5	0,3	0,4	1,3	1,6	1,2
Глутам. квс.	—	—	—	0,45	—	—	2,3	6,8	5,7
Аспар. квс.	—	—	—	0,28	—	—	3,3	4,3	3,5
Фенилаланин	—	—	—	—	—	—	1,9	1,4	1,6
Леуц. — Изолеуц.	0,57	—	—	0,35	2,3	4,4	15,0	9,8	9,5
Тирозин	—	—	—	—	—	—	1,4	2,4	1,6
Гликокол	1,81	—	—	2,8	4,7	10,8	6,2	6,3	5,8
Серин	3,94	2,02	1,73	3,89	4,6	4,3	3,4	4,2	4,5
Треонин	—	—	—	0,72	2,1	1,4	3,1	4,4	3,4
Аланин	0,57	2,08	1,84	0,22	6,1	14,8	6,0	7,4	7,3
Валин	1,23	3,5	3,67	0,08	2,2	1,4	4,9	4,5	3,9
Цистин—цистеин	—	—	—	—	—	—	—	0	—
Пролин	2,30	6,11	3,76	1,94	4,8	6,1	2,7	1,9	2,7
Метионин	—	—	—	0,0	—	—	—	0,9	—
Триптофан	0	—	—	0	—	—	0,02	0,0	—
NH ₃	—	—	—	0,17	—	—	4,8	5,0	5,1

Састав протамина, базичних протеина и хистона различитог порекла

Међутим, после *Miescher*-а и *Kossel*-а изолован је изванредан број протамина, сложенијих него салмин. Горња таблица даје састав неких протамина, неких базичних протеина и хистона различитог порекла.

Из таблице се види да протамини риба не садрже других диаминокиселина осим аргинина, док протамини мекушаца и бодљара имају у великим количинама аргинина, лизина а мало хистидина. Ниједан протамин не садржи цистеин-цистин, метионин, аланин, тирозин и триптофан. Најпростији је салмин, а најсложенији протамин кока. У протамину кока *Casallius*, *Daly*, *Mirsky* и *Ris* су заиста нашли много аминокиселина, али нису могли да пронађу лизин, метионин и триптофан. Молекулска тежина протамина не прелази 7000, а диализују кроз мембрану од целофана.

Пошто салмин има просту структуру, покушало се да се докаже аминокиселина на крају низа, као и редослед аминокиселина у пептидима, који су добијени парцијалном хидролизом. Због богатства у аргинину користи се особина коју има трипсин да цепа протеине код карбоксилне групе аргинина дајући било слободан аргинин, било пак просте пептиде, који се завршавају аргинином на десној страни низа.

Velick и *Udenfriend* су овом методом показали да има један завршни остатак пролина у молекулу и да би брутоформула салмина *Oncorhynchus*-а садржавала:

Gly. 3 Ala. 1 Ser. 4 Val. 3 Isoluc. 1 Prol. 4 Arg. 34.

Monier и *Jutisz* предлажу схему оваквог типа:

$$\text{Prol}(\text{Arg})_m - x - (\text{Arg})_m' / (\text{Arg})_m'' \cdot x \cdot x / 5 (\text{Arg})_m''$$
где нам x означава неутралну (моноаминокарбонску) киселину. Ова формула је у складу са експерименталним радовима, сем у погледу остатка изолеуцина, што вероватно зависи од хетерогености припремања проучаваног салмина.

Felix је предложио једну сличну схему за клупеин где би имали: *Prol (Arg, Arg, Arg, M - M) n Arg. Arg.* у којој M означава остатак неутралне аминокиселине.

Протамини, дакле, нису сасвим прости као што се мислило када су пронађени.

2. Хистони. — Другу групу базичних протеина, који су везани за АДН чине хистони. Не налазе се у зрелим, него у незрелим сперматозоидима као и у ћелијама свих ткива. Они су мање базични од протамина, али су ипак као и протамини растворни у киселинама и углавном се таложе око pH 10. Не диализују кроз мембрану од целофана, него кроз мембрану колодијума, што доказује да ни њихова молекулска тежина није много велика.

У таблици 8 види се састав неких хистона скоријег датума. У таблици 9 дат је састав хистона које смо изоловали из DNP атипичног епителиома пацова. Они садрже главне познате аминокиселине, али не садрже триптофан ни глутаминску киселину. То су базични протеини, јер садрже велике количине диаминокиселина. Хистони канцерозног и некрозног ткива, осим експерименталних грешака, имају исти састав. Таблица нам дозвољава упоредимо састав двају хистона кад променимо начин добијања водом његовог соног раствора, он је богатији лизином него аргинином, док се таложењем са калцијумхлоридом добија хистон

који је богатији аргинином него лизином. Мало је потребно па да се промени састав хистона. *Butler* је, брижљиво избегавајући дисоцијацију хистона у концентрованим соним растворима, изоловао један хистон богат лизином који је везан за дезоксирибонуклеинску киселину богату гуанином, као и други један хистон богат аргинином који је везан за киселину богату цитозиним. Ова два хистона понашају се при електрофорези као да су хомогени.

Према *Toenens*-у постојао би у тиреоидној жлезди телета један хистон, молекулске тежине 130000 до 140000, који садржи триптофана, један хистон без триптофана молекулске тежине 11000 до 16000 и један резидуелни протеин. Најзад, према *Mirsky*-у у тиреоидној жлезди има много хистона чији садржај варира између 10,6 и 26,6%, док је садржај аргинина између 1,5 до 11,2%.

Таблица 9 Tableau

Аминокиселине	mg N аминокиселина 100 mg N протеина		
	Ca ₂ (CaCl ₂)	Ne ₃ (CaCl ₂)	Ca (H ₂ O)
Аргинин	8,6	9,4	14,5
Лизин	14,2	14,6	10,1
Хистидин	1,3	3,2	2,5
Глутаминска киселина	6,9	7,4	11,7
Аспарагинска киселина	11,7	12,6	6,3
Фенилаланин	3,1	3,7	6,2
Тирозин	7,5	7,0	3,7
Гликокол	6,4	6,2	6,0
Серин	1,2	1,2	5,9
Треонин	3,2	2,3	5,1
Аланин	10,6	11,3	6,4
Леуцин + изолеуцин	19,2	18,6	17,5
Валин	11,7	11,8	6,2
Цистин — цистеин	0,1	0,2	0,5
Пролин	2,8	2,7	5,6
Метионин	—	—	0,5
Триптофан	—	0	0
NH ₃	2,1	2,1	1,2

Хистони богати лизином и хистони богати аргинином атипичног епителнома пацова

Ca₂ (CaCl₂) живо канцерозно ткиво, *DNP* таложен са CaCl₂

Ne₃ (CaCl₂) некрозно канцерозно ткиво, *DNP* таложен са CaCl₂

Ca (H₂O) живо канцерозно ткиво, *DNP* таложен са водом

Често пута је постављано питање, да ли су хистони стварно везани за дезоксирибонуклеинске киселине или се у току припремања провлаче, будући да са овим киселинама граде комплексе, који су слични онима који лако дисоцирају у концентрованим растворима соли. Ово не изгледа много вероватно, пошто, према *Behrens*-у, прстенови који се добивају из безводних растварача садрже хистоне, те се у овоме случају ови не могу да провлаче са раствараčem.

Постављено је још и питање, да ли екстракција хистона помоћу киселина не доводи до денатурисања протеина, који су

изгубили карактер природних хистона. *Mirsky* је недавно открио ову сумњу доказавши, да хистони, који се спремају дисоцијацијом при pH блиским неутралној средини, имају исте особине као и хистони, који се припремају помоћу киселина.

Резидуелни њрошеши

Хистони нису једини протеини који су везани за дезоксирибонуклеинске киселине. Азот хистона претставља само 75% протеинског азота, бар уколико се тиче епителома пацова. 25% од осталог протеинског азота налази се у протеинима који су много чврше везани за дезоксирибонуклеинске киселине, који не дисоцирају у концентрованим растворима соли, не растварају се у киселинама, а растварају се у алкалијама и који се таложе при pH 5. Ми смо анализирали више њих, који потичу из епителома пацова. Таблица 10 нам показује један пример састава ових небазичних протеина. Количина азота у њима износи само 13 до 14%, а ту су заступљене све аминокиселине, а нарочито триптофан. Могу да се уврсте у глобулине.

Таблица 10 Tableau

Аминокиселине	mg N аминокиселина 100 mg протеина			
	Ca (H ₂ O)	Ne (H ₂ O)	Ca ₂ (CaCl ₂)	Ne ₃ (CaCl ₂)
Аргинин	22,2	22,5	22,8	22,0
Лизин	10,0	9,9	10,1	10,2
Хистидин	3,6	3,1	3,1	3,1
Глутаминска киселина	5,2	5,7	5,4	5,4
Аспарагинска киселина	8,7	8,3	8,8	8,5
Фенилаланин	6,4	6,5	6,5	6,7
Тирозин	1,8	1,9	2,0	1,8
Гликокол	9,2	8,7	8,6	9,4
Серин	2,5	2,0	2,0	2,3
Треонин	6,2	6,4	6,7	6,7
Аланин	4,3	4,0	4,3	4,8
Леуцин + изолеуцин	6,3	6,4	5,8	6,0
Валин	7,7	6,5	6,9	7,1
Цистин — цистеин	0,7	0,5	0,6	0,9
Пролин	1,8	2,0	0,9	0,9
Метионин	—	—	—	—
Триптофан	—	—	—	—
NH ₃	0,5	0,3	0,9	0,5
	0,9	0,8	0,9	0,8

Резидуелни протеини (глобулини) дезоксирибонуклеопротеида атипичног епителома пацова

Ca (H₂O) живо канцерозно ткиво, DNP таложен водом

Ne (H₂O) некрозно канцерозно ткиво, DNP таложен водом

Ca (CaCl₂) живо канцерозно ткиво, DNP таложени са CaCl₂

Ne₃(CaCl₂) некрозно канцерозно ткиво, DNP таложен са CaCl₂

На који начин су хистони и небазични протеини везани за дезоксирибонуклеинске киселине? — Потсетимо се схеме *Watson*-а ■

Crick-а који дезоксирибонуклеинским киселинама приписују спиралан облик, с тим да су базе у унутрашњости спирале. Раздаљина између два нуклеотида била би од 3—4 Å, а она је приближна просечној дужини једне аминокиселине, те би аминокиселине могле да приме облик нуклеотидног низа дуж целе његове дужине. Осим тога, многи паралелни пептидни низови били би међу собом повезани мостовима *SH* или *OH*, а цепање ових мостова би објаснило деполимеризације, губитке протеина и деформације низа, било ширењем, било контракцијом. Ове схеме нарочито важе за хистоне. Оне не објашњавају због чега су најмање базични протеини везани за дезоксирибонуклеинске киселине чвршће него хистони, али треба да напоменемо у погледу схема да оне немају претензије ни да све објасне, као ни да буду дефинитивне.

Биолошко-физико-хемики институт
Паруз

Превели С. С. и А. Ф. Д
Примљено 1 марта 1956

R E S U M É

Constitution chimique de nucléoprotéides

par

Yvonne Khouvine

Les nucléoprotéides sont des molécules complexes formées par la liaison d'acides nucléiques et de protéines. L'étude de leur constitution chimique comprend: I° l'étude de la constitution des acides nucléiques, II° l'étude de la constitution des protéines.

I° Constitution chimique des acides nucléiques

On connaît depuis longtemps deux types d'acides nucléiques, l'acide thymonucléique ou désoxyribonucléique (ADN) et l'acide zymonucléique ou ribonucléique (ARN). Les travaux classiques, en particulier ceux de Levene et de son école, ont montré qu'on trouve dans les deux acides 2 bases puriques, l'adénine et la guanine, 2 bases pyrimidiques, la cytosine et l'uracile, dans l'ARN, et la cytosine et la thymine ou 5-méthyl uracile dans l'ADN, un sucre, le 2-d-ribofuranose pour l'ARN, le 2-d-désoxyribofuranose dans l'ADN et du phosphore. La liaison d'une base et d'un sucre donne un nucléoside, la liaison d'un nucléoside avec un atome de phosphore donne un mononucléotide, P estérifiant un OH du sucre. Par une 2° estérification d'un OH d'un nucléoside voisin, on obtient la chaîne polynucléotidique. Les liaisons internucléotidiques, pour Levene, étaient en 3' 2' pour l'ARN et en 3', 5' pour l'ADN. La répartition des mononucléotides était régulière et les acides nucléiques étaient formés par la répétition d'un tétranucléotide élémentaire.

Les recherches faites depuis une dizaine d'années, par chromatographie sur papier ou sur colonne, par ionophorèse, par synthèse chimique, dégradation chimique ou enzymatique ont montrés que les acides nucléiques ne sont pas des polytétranucléotides et que la place des liaisons phosphoriques devait de nouveau étudiée. Enfin, elles ont montré que les ARN et les ADN forment deux grands groupes, comprenant chacun de très nombreux types d'acides. Les bases, en effet, ne sont pas en quantités égales dans un acide, leur place n'est pas déterminée dans la chaîne et la constitution d'un acide dépend de nombreux facteurs: l'espèce animale, l'origine du tissu, le mode d'obtention de l'acide et, même le mode d'obtention des nucléoprotéides.

Dans les ARN, on n'a pas trouvé d'autres bases que celles de Levene, mais les proportions de ces bases ne sont pas mêmes dans tous les acides, dans ceux que nous avons isolés de la levure par exemple, et ils ne sont pas les mêmes non plus pour les différentes particules cytoplasmiques. Pour l'ADN, on a découvert une 5^e base, la 5-méthyl-cytosine qui se trouve en faible quantité à côté de la cytosine et, dans l'ADN du bactériophage d'Esch. coli, l'hydroxy-5-méthyl-cytosine remplace entièrement la cytosine. Les proportions des bases ne sont pas les mêmes pour toutes les espèces, elles ne sont pas non plus les mêmes pour des tissus normaux ou cancéreux, comme nous l'avons montré, et dépendent du mode de préparation des déoxyribonucléoprotéides. Avant donc de comparer deux ADN, il faut s'assurer qu'ils ont été obtenus de la même façon.

Les liaisons internucléotidiques sont, maintenant, fixées en 3', 5' pour les deux acides, après un bel ensemble de travaux chimiques et enzymatiques.

L'étude physico-chimique de ces acides a montré que l'ADN est une très longue chaîne hélicoïdale non ramifiée, et que l'ARN est formé de chaînes beaucoup plus courtes et qui sont peut-être ramifiées.

II^o Constitution chimique des protéines liés aux acides nucléiques

On sait maintenant, que deux types de protéines sont liées aux acides nucléiques, tandis que, longtemps, on n'en connaissait qu'un seul, et, encore le connaissait-on très mal, celui des protéines basiques: les protamines et les histones.

Les protamines sont liées aux ADN des spermatozoïdes mûrs, les histones sont liées aux ADN des spermatozoïdes non mûrs et aux ADN de toutes les cellules somatiques. D'après les premières analyses, on croyait que ces protéines basiques ne contenaient pas tous les acides aminés et l'on avait remarqué l'absence du tryptophane. Il reste vrai que les protamines contiennent seulement quelques acides aminés, (jusqu'à 20% d'arginine), mais les histones, comme celles de l'épithélioma atypique du rat que nous avons analysées, par exemple, contiennent les principaux acides aminés, à l'exception du tryptophane. Les unes sont plus riches en arginine qu'en lysine, les autres sont plus riches en lysine qu'en arginine, suivant le mode de préparation. Il ne nous pas été possible de mettre en évidence de l'acide d-glutamique, qui, selon Kögl, caractérise les tissus cancéreux. Ces deux

types d'histones ont été trouvées également par Mirsky dans le thymus de veau et Butler a montré que les deux types d'histones sont liées à des ADN différents.

Une deuxième protéine est également liée aux ADN. Mirsky l'a appelée protéine résiduelle, parce qu'elle reste attachée aux ADN après extraction des histones. C'est une globuline, comme nous l'avons montré avec l'épithélioma atypique du rat. Elle contient les principaux acides aminés connus et, en particulier du tryptophane. Nous avons également montré que ce sont des globulines qui sont liées aux ARN de la levure de boulangerie et à ceux de l'épithélioma. Du cytoplasme de la levure nous avons isolé 3 nucléoprotéides contenant chacun un ARN et une globuline. De l'épithélioma, nous avons isolé un nucléoprotéide contenant un ARN lié au moins à deux globulines.

Les protamines et les histones sont dissociées des complexes nucléoprotéiques, en solution saline concentrée. Les protamines dialysent à travers une membrane de cellophane et les histones dialysent à travers une membrane de collodion mou, ce qui prouve que leur poids moléculaire n'est pas très élevé. Les globulines sont, au contraire, très fortement liées aux ADN ou aux ARN et ont, probablement des poids moléculaires de l'ordre de ceux des globulines déjà connues. Ces diverses protéines sont liées aux acides nucléiques en épousant la forme hélicoïdale de la molécule d'acide et, plusieurs protéines doivent être liées ensemble par des ponts SH ou par des liaisons hydrogènes.

Institut de Biologie
physicochimique
Paris

Reçu le 1 mars 1956

Литература

Општа дела:

- Levene et Bass*, Nucleic acids, The Chemical Catalog Company, Inc., 419, Fourth avenue, New York, 1931
Phosphorus Metabolism. I, II, III. The John Hopkins Press, Baltimore, 1951, 1952, 1953
Davidson, N. J., The biochemistry of the nucleic acids. Methuen and Co. Ltd., Londres, 1953
Neurath et Bailey, The Proteins, Academic Press Inc., New York, I, Part A et B 1953, II, Part A et B 1954
Chargaff et Davidson, The Nucleic acids, Academic Press, New York, 1955

Радови аутора:

- Bull. Soc. Chim. Biol. 25, 1082 (1943); 26, 421, 424 (1944); 33, 229, 1508 (1951); 34, 603, 1050, 1056 (1952); 35, 945 (1953); 36, 31 (1954); 37, 623 (1955)
 C. R. Ac. Sc. 236, 2118, 237, 413 (1953); 238, 2129, 239, 782, 834 (1954)
 C. R. Soc. Biol. 148, 1534 (1954); 149, 329 (1955)

КОНДЕНЗАЦИЈА АНХИДРИДА ХИНОЛИНСКЕ КИСЕЛИНЕ СА 3,4-ТОЛУОЛДИАМИНОМ, И ХИДРОЛИЗА СТВОРЕНОГ ЛАКТАМА

од

Боривоја Л. Бастића и Василија Б. Голубовића

Кондензацијом двобазних ароматских киселина са *o*-диаминима настају једињења која садрже имидазолов прстен. Показало се да у стварању имидазоловог прстена учествује једна од карбоксилних група, док друга, издвајањем молекула воде, затвара лактамски прстен одговарајуће киселине. Ови лактами могли су се хидролизovati калијумхидроксидом, концентрованим амонијаком, анилином, фенилхидразином и алкохолем, дајући одговарајућу киселину односно њене деривате. С обзиром на позитивни индуктивни ефекат метил групе, могло би се очекивати, да ће она, ако се нађе у прстену једне од компонената (киселине или *o*-диамина), имати утицаја на хидролизу лактамског прстена одговарајућег лактама. Стога смо извршили најпре кондензацију анхидрида хинолинске киселине са 3,4-толуолдиамином, пошто до сада продукат овакве кондензације није био познат, а затим смо хидролизовали добијени лактам дејством калијумхидроксида, амонијака, анилина и метилалкохола.

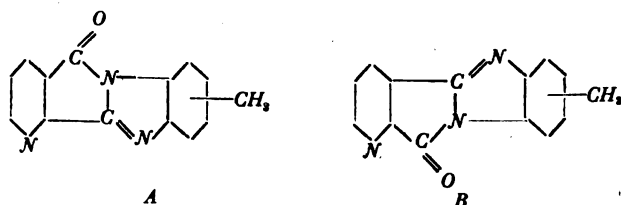
Још 1890 године извршио је *Bistrzycki* (1) кондензацију алдехид-фталне киселине са 3,4-толуолдиамином у алкохолном или воденом раствору, и добио 2-[5(или 6) метил-бензимидазил-(2)]-бензоєву киселину, која, како је то *Cybulski* (2) нешто доцније показао, загревањем у анхидриду сирћетне киселине, прелази у одговарајући лактам. Исту киселину добио је *Chakravarti* (3), загревањем еквимолекулских количина анхидрида фталне киселине и 3,4-толуолдиамина у 50% алкохолу.

Под истим условима хинолинска киселина односно њен анхидрид, како смо то испитали, не реагује како са *o*-фенилендиамином, тако ни са 3,4-толуолдиамином.

Из тог разлога извршена је кондензација директним стапањем еквимолекулских количина анхидрида хинолинске киселине и 3,4-толуолдиамина. Реакција почиње бурно већ на 115°, а завршава се после краћег загревања на 145°. Из очврсле масе, после хлађења, растварањем у анхидриду сирћетне киселине и концентриањем раствора на мању запремину, искристалисали су жути

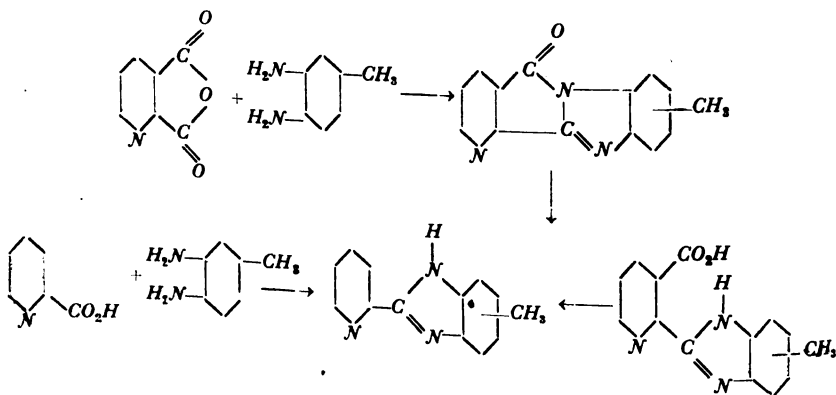
кристали лактама тачке топљења 248° , слично лактаму никотин-ленбензимидазола (4), а који лако, хидролизом лактамског прстена, реагује са алкалним хидроксидима, алкохолом, анилином и амонијаком.

У зависности од тога, да ли је при кондензацији са 3,4-толуолдиамином, реаговала прво α - односно β -карбоксилна група, могуће је постојање четири изомерна облика *A* и *B*, због положаја метил групе:



Да би од четири изомера која настају кондензацијом горе поменуте киселине и 3,4-толуолдиаминa, искључили два, ми смо краћим загревањем добијеног лактама са калијумхидроксидом отворили лактамски прстен и добили одговарајућу киселину. Загревањем ове киселине преко њене тачке топљења, извршили смо декарбоксилацију и добили једно базно једињење тачке топљења 164° . Исто једињење синтетизовано је и директним стапањем екви-молекулских количина пиколинске киселине и 3,4-толуолдиаминa на $210-225^{\circ}$, тј. 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридин.

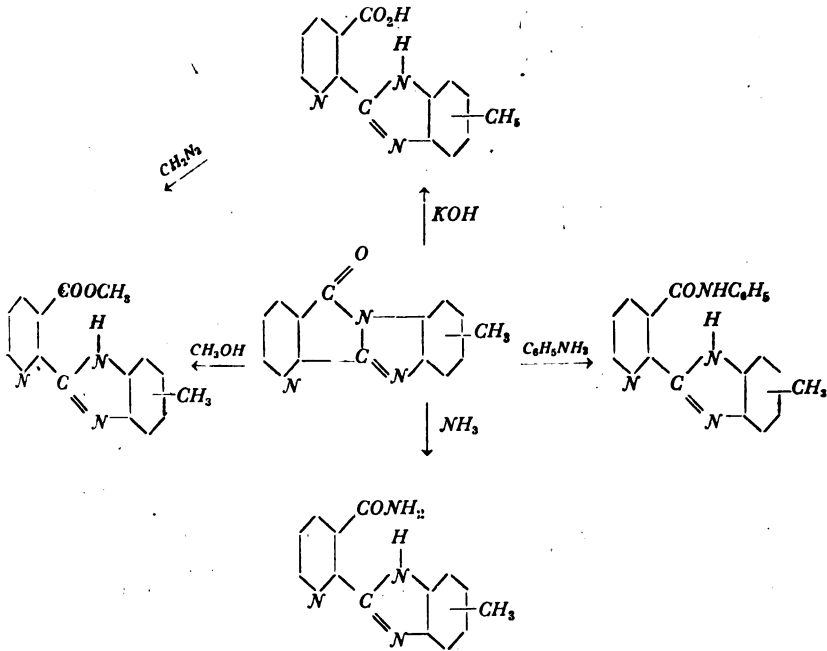
Према томе, изолованом жутом кондензационом продукту, насталом кондензацијом анхидрида хинолинске киселине и 3,4-толуолдиаминa, треба приписати структурну формулу *A*, из које се види да је при кондензацији 3,4-толуолдиаминa са хинолинском киселином у реакцију прво ступила α -карбоксилна група, док је β -карбоксилна група накнадно реаговала дајући одговарајући лактам.



Пиколинска киселина са 3,4-толуолдиамином реагује на знатно вишој температури, него што је то случај при кондензацији исте киселине са *o*-фенилендиамином (5), чиме се може објаснити и слаб принос у 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридину.

У погледу хидролизе лактамског прстена лактама 2-[5(или 6) метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3), не постоје неке битне разлике у односу на никотиноилен-бензимидазол (6), иако се очекивало, да ће хидролиза бити отежана услед позитивног индуктивног ефекта метил групе диамина. Тако се, код истог лактама, прстен лако отвара, третирањем са калијумхидроксидам, амонијаком, метилалкохолем и анилином, уз стварање деривата одговарајуће *o*-пиридинкарбонске киселине.

Амид се ствара већ на хладно, чим се на лактам делује концентрованим амонијаком, док се киселина и анирид, односно естар, стварају после краћег, односно дужег загревања лактама са раствором калијумхидроксида, анилина и метилалкохола.



Метил естар 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) може се добити, као што се то види из схеме, и директним третирањем 2-[5 или 6)метилбензимидазил(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) са диазометаном на собној температури.

Утврђивање конституције лактама 2-[5(или 6)метилбензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3), односно положаја метил групе у њему, још је у току.

Експериментални део

Добијање лактама 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3)

0,89 g анхидрида хинолинске киселине загревано је у парафинском купатилу са 0,73 g 3,4-толуолдиамина током једног часа. Реакција почиње на 115°, а завршава се на 145°, очвршћавањем целе масе. Растварањем у анхидриду сирћетне киселине, добијени су жути кристали лактама у облику призми. У циљу пречишћавања, супстанца је више пута растворана у бензолу и поново таложена петролетром. Тачка топљења 248°. Принос прекристалисаног продуката 0,23 g. За анализу сушено 4 часа на 110°.

3,10 mg супстанце дало је 0,484 ml N₂ (25°, 750 mm Hg)
 15,896 mg супстанце дало је 41,748 mg CO₂ и 5,89 mg H₂O
 C₁₄H₈ON₃ Израчунато: C 71,49%, H 3,83%, N 17,87%
 Нађено: C 71,67%, H 4,15%, N 17,60%

Лактам 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) кристалише из ацетона у облику микроскопских кристалних агрегата, а из бензола у облику правилних плочица.

Добијање 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3)

0,25 g лактама загрева се са 2—3 ml 25% раствора калијумхидроксида. После краћег загревања и потпуног растварања лактама, пажљиво се додавањем сирћетне киселине сталожу киселина, која се оцеди и прокува у доста разблаженог алкохола уз додатак животињског угља. После цеђења из филтрату искристалише киселина у облику безбојних плочица. Принос око 50% теориског. Загревањем у анхидриду сирћетне киселине, киселина прелази у свој лактам т.т. 248°. Тачка топљења киселине није могла бити одређена, јер приликом загревања веома лако прелази у свој лактам. За анализу супстанца сушена 4 часа у вакуму на 110°.

3,35 mg супстанце дало је 0,486 ml N₂ (23°, 750 mm Hg)
 15,37 mg супстанце дало је 37,36 mg CO₂ и 5,668 mg H₂O
 C₁₄H₁₁O₂N₃ Израчунато: C 66,40%, H 4,34%, N 16,60%
 Нађено: C 66,33%, H 4,13%, N 16,48%

Декарбоксилација киселине

0,15 g киселине загреје се нагло у ваздушном купатилу до 260°. По престанку издвајања гасних мехурића, маса се охлади и раствори у мало разблажене хлороводоничне киселине, па се додатком разблаженог раствора амонијумкарбоната сталожу базно једињење. После цеђења, талог се раствори у разблаженом алкохолу, и додатком воде, исталожи бензимидазол. Добијени кристали топе се на 164°, и не показују депресију са истим једињењем добијеним директним загревањем пиколинске киселине и 3,4-толуолдиамина.

2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридин

Еквимолкулске количине пиколинске киселине (0,9 g) и 3,4-толуолдиамин (0,9 g) загревају се у парафинском купатилу до 225°. Маса се стопи услед разлагања саме пиколичке киселине. Растварањем очврсле реакционе масе у хлороводоничној киселини, и додатком разблаженог амонијака, сталожу

се 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридин, који се више пута пре-кристилише из алкохола. Тачка топљења безбојних кристала 164°. Принос 0,37 g (25% теориске количине). За анализу супстанца сушена 4 часа у вакуму водене пумпе на 110°.

1,11 mg супстанце дало је 0,196 ml N₂ (25°, 748 mm Hg)
C₁₃H₁₁N₃ израчунато: 20,09%, нађено: 19,91% N

Амид 2-[5(или 6) метил-бензимидазин - (2)]-
пиридинкарбонске киселине (3)

0,25 g лактама прелије се са неколико ml концентрованог амонијака и остави да стоји неколико часова у затвореном суду. Већ после краћег стајања изгуби се жута боја лактама и појаве бели игличасти кристали амида. После цеђења исти се добро оперу водом и осуше. Растварањем у хлороформу и накнадним таложењем са петролетром добије се чиста супстанца т.т. 236°. Принос скоро квантитативан. За анализу супстанца сушена 4 часа на 110°.

2,29 mg супстанце дало је 0,441 ml N₂ (22°, 748 mm Hg)
C₁₄H₁₂ON₄ израчунато: 22,22%, нађено: 21,93% N

Амид се не раствара у води, бензолу и ацетону, док се добро раствара у нитробензолу, сирћетној киселини и минералним киселинама.

Метил естар 2-[5(или 6) метил-бензимидазил-(2)]-
пиридинкарбонске киселине (3)

0,15 g лактама загрева се са 5—6 ml апсолутног метилалкохола све док се жути кристали лактама не растворе. Пошто се дода још око 20—30 ml метил-алкохола, прокува се са активним угљем и цеди. Раствор се потом концентрише на трешњу првобитне запремине и разблажи водом, при чему се, после краћег стајања, издвајају бели игличасти кристали естра. Прекристалисан из разблаженог метил-алкохола, естар се топи на 116°. Принос око 75% теориског. За анализу супстанца сушена више часова на собној температури у вакуму водене пумпе.

2,12 mg супстанце дало је 0,288 ml N₂ (23,746 mm Hg)
C₁₅H₁₃O₂N₃ израчунато: 15,73%, нађено: 15,38% N

Метил естар 2-[5(или 6) метил-бензимидазил-(2)]-пиридин-карбонске киселине (3) може да се добије и деловањем диазометана на киселину. У ту сврху киселина се раствори у ацетону, па се потом дода око 20 ml старског раствора диазометана охлађеног на 0°. После отпаривања вишка диазометана, естра и ацетона на собној температури, остатак ацетона уклони се у вакуму, а уљасти остатак екстрахује алкохолем, прокува уз додатак активног угља и цеди. Охлађени филтрат разблажи се водом и исталожени естар прекристалише на начин изнет у претходном поступку. Принос скоро квантитативан.

Анилид 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-
пиридинкарбонске киселине (3)

0,2 g лактама загрева се до кључања са 3 ml анилина све док се сав лактам не раствори. Тада се охлађеном раствору дода етар који одмах таложи густе кристалне агрегате анилида. Добијени кристали, после цеђења, добро се оперу етром и прекристалишу из алкохола. Тачка топљења 221—222°. За анализу сушено 4 часа на 110°.

3,36 mg супстанце дало је 0,498 ml N₂ (22°, 751 mm Hg)
C₂₀H₁₆ON₄ израчунато: 17,07%, нађено: 16,92% N

Све елементарне анализе извршио је инж. Мирослав Пилетић, асистент Технолошког факултета, на чему му и овом приликом захваљујемо.

И з в о д

Доказано је да при кондензацији анхидрида хинолинске киселине са 3,4-толуолдиамином настаје лактам 2-[5(или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3). Лактамски прстен истог лактама отворен је третирањем са метилалкохолом, анилином, амонијаком и алкалијама, уз стварање деривата одговарајуће *o*-пиридинкарбонске киселине који досада нису били познати. Метил група диаминна не утиче на хидролизу лактамског прстена поменутог лактама.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 9 јануара 1955

S U M M A R Y

Condensation of Quinolinic Acid anhydride with 3,4-toluene-diamine, and hydrolysis of the obtained lactam

by

Borivoje L. Bastić and Vasilije B. Golubović

It has been proved that by condensation of quinolinic acid anhydride with 3,4-toluene-diamine the lactam of 2-[5(or 6)methyl-benzimidazol-(2)]-pyridine-carboxylic acid (3) has been obtained. The lactam ring of this lactam has been opened by treating with methyl alcohol, aniline, ammonia and alkali. In this way the unknown derivatives of the corresponding acid has been obtained. Methyl-group of the diamine has no influence on hydrolysis of the lactam ring of the lactam mentioned above.

Faculty of Technology
Institute for Organic Chemistry
Beograd

Received January 9, 1956

Литература

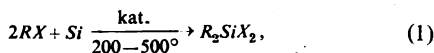
- 1) *Bistrzycki A.*, Ber., 23, 1043 (1890)
- 2) *Cybulski B.*, Ber., 25, 1085 (1892)
- 3) *Chakravarti C. G.*, Quart. J. Indian Chem. Sos., 1, 19-26 (1924); Chem. Ab., 19.830 (1925)
- 4) *Leko A.*, Dis., 34 (1921)
- 5) *Лекo A., Ивковић В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bul. soc. chim. Beograd) 1, 4 (1930)
- 6) *Leko A.*, Dis., 40-45 (1924)

ПОСТУПАК ЗА СПРАВЉАЊЕ КОНТАКТНЕ МАСЕ ПОГОДНЕ ЗА ДОБИЈАЊЕ ОРГАНОХАЛОГЕНСИЛАНА

од

Слободана Д. Радосављевића, Милосава Д. Драгојевића
и Михаила С. Јаковића

Веома значајним радовима на директној синтези алкил- и арилхалогенсилана, обављеним највећим делом током II Светског рата, а објављеним у једном скупном чланку и низу патената, *E. G. Rochow* (1) је указао на широке могућности добијања поменутих једињења превођењем алкил- и арил-халогенида преко загрејане масе спрашеног силицијума, коме су додате извесне количине других метала са каталитичким својствима, а према општој једначини:



где је R — органски радикал, а X — халогени елемент. Уствари при овом процесу добија се смеша различитих мономерних производа. Раздвајањем ових, њиховом хидролизом и кондензацијом производа хидролизе добијају се материје специфичних својстава, познате под тривијалним именом „силикони”.

Већ ти први радови *Rochow*-а указују на важну чињеницу, да је за правилан и ефикасан ток синтезе одлучујући начин справљања контактне масе, како у погледу општег приноса смеше алкил-односно арилхалогенсилана, тако и у погледу приноса појединих мономера. Према подацима које нам пружа највећим делом патентна литература, можемо да издвојимо два принципијелно различита начина припремања контактне масе. Према првом, употребљава се било легура, било смеша силицијума и бабра (или неког другог метала), (2), која се у крајњој фази припреме синтерује у редукционој атмосфери на високим температурама; према другом, силицијум у праху меша се са солима бабра (или других метала) (1, 3). У овом случају пре почетка синтезе одиграва се реакција



на температури око 300° . Овако издвојен бакар по зрнима силицијума има жељено каталитичко дејство, а сматра се да и делимично непрореаговани купрохлорид делује у извесном смислу

каталитички, тако да се производи синтезе по приносу појединих мономера знатно разликују од приноса мономера добијених синтезом преко синтерованих маса.

Начин на који ми припремамо контактну масу био би у основи сличан овом другом. Међутим, док се у наведеним поступцима (1, 3) не води нарочито рачуна о начину мешања компонената, већ се једноставно, уз утрљивање, механички мешају два праха, силицијум и купрохлорид, наша детаљна испитивања су показала да је управо ова чињеница веома битна за ток синтезе, за производњу у јединици времена и за принос појединих продуката реакције.

Ми смо дошли до закључка да, било да је елементарни бакар добивен према једначини (2) у првој фази процеса, одговоран за даљи ток синтезе или да сам купрохлорид каталитички делује на ток реакције, веома је важно пре свега да се постигне што интимнији додир између зрна силицијума и купрохлорида и да купрохлорид буде што финије и равномерније распоређен по зрнима силицијума, кога има у знатно већој количини, али да је исто тако важно за даљи ток синтезе да однос величине зрна силицијума према величини зрна купрохлорида буде у одређеним границама. И једно и друго, међутим, не може да се постигне једноставним механичким мешањем и утрљивањем.

Овај жељени ефекат постижемо на тај начин што не справљамо посебно купрохлорид, да би га затим мешали са спрашеним силицијумом, већ вршимо редукуцију купри соли до купро соли (купрохлорида) у воденом раствору у присуству праха силицијума, тако да се купрохлорид добивен редукијом у тренутку настајања таложити и увлачи у све шупљине зрнаца силицијума, која тако постају центри кристализације купрохлорида. Како је раствор купри соли претходно покрио све расположиве површине зрнаца силицијума, то се купрохлорид издваја у веома финим кристалима начичканим по целој приступачној површини зрна силицијума. Последица овога је да се реакција која претходи синтези одиграва без икаквих тешкоћа и на довољно ниској температури (265°), при чему се ствара велики број центара даље реакције, тј. места на којима се бакар депоновао по зрнима силицијума. Реакција тече даље глатко, са већим приносом у јединици времена и скраћеним временом трајања целог процеса.

Добијање купрохлорида редукијом из раствора куприсоли је иначе познати поступак добијања овог једињења, (4) који је у нашем случају модификован утолико, што се ова редукија врши у присуству спрашеног силицијума, а при томе се нарочито обраћа пажња на поједине фазе рада: правилно таложње, цеђење, испирање и сушење масе, с обзиром на сврху, тј. употребу као масе за каталитичку синтезу органохалогенсилана.

Начин рада према овом поступку и резултати могу да се сагледају из следећих примера:

I) У раствор куприхлорида, који је направљен тако да се редукцијом добије одређена количина купрохлорида у односу на одређену количину силицијума (напр : $Si : CuCl$ као 80 : 20), ставља се одређена количина спрашеног феросилицијума, иситњеног тако да пролази кроз стандардно сито од 200 меша и, уз стално мешање, додаје се израчуната количина раствора натријум-сулфита. По извршеној редукцији купри соли, што се примећује по ишчезавању зелене боје, остави се извесно време да се цела маса сталожки, како би се постигло лакше цеђење. Цеди се на нучу, талог испере slabим раствором сулфита, а затим мањом количином алкохола и етра, како је то уобичајено при испирању купрохлорида. Маса се затим у танком слоју излаже сушењу око тридесет минута на температури од 130° . Овако добивена маса може одмах да се употреби као контактна маса, било у праху, било пресована у комаде одређене величине. Изванредно је реактивна. Издвајање силицијумтетрахлорида је бурно већ на температури од 265° . Превођењем, напр., метилхлорида преко ове масе добије се у јединици времена око једанипо пута већа количина производа од количина које се добију са синтерованим контактним масама, и то при ниским температурама реакције од $270-280^{\circ}$. Просечан принос диметилдихлорсилана у реактору са 200 gr масе износи преко 60%.

II) У раствор куприсулфата (160 g. у 800 ml воде) додаје се натријумхлорид до слабе зелене боје. Одмери се 170 грама феросилицијума (94% Si) иситњеног да пролази кроз стандардно сито од 60 меша, стави се у горњи раствор па се, уз стално мешање, врши редукција засићеним раствором натријумсулфита. Пошто се талог слегне филтрира се и талог испере, прво slabим раствором натријумсулфита коме је додато мало конц. хлороводоничне киселине, а затим са мало алкохола и етра. Овако испран талог се стави на сахатно стакло и суши 20 минута на 150° . И са овако припремљеном масом добијају се резултати слични горе наведеним.

III) Справљање масе је вршено у свему као под I и II, само што је сушење изведено у инертној атмосфери (азот) 10 минута на температури од 200° . У овом случају постигнути су још бољи резултати него у прва два наведена примера.

И з в о г

Дат је нов начин припремања контактне масе погодне за добијање органохалогенсилана. Суштина поступка се састоји у томе што се контактна маса не справља обичним мешањем спрашеног феросилицијума и посебно направљеног купрохлорида, већ се редукција купри соли до купро соли врши у воденом раствору у присуству спрашеног силицијума или феросилицијума. На овај начин на површини зрнаца силицијума стварају се многи центри кристализације редукцијом добивеног купрохлорида, што чини да се реакција која претходи синтези одиграва без икаквих тешкоћа и на довољно ниској температури (265°), уз стварање великог броја центара даље реакције, тј. места на којима се бакар исталожки по зрнима силицијума. Реакција тече даље глатко, са већим приносом у јединици времена и скраћеним временом трајања целог процеса. Овакав начин припремања масе дозвољава уједно да величина зрна силицијума може да варира у широким границама.

Технолошки факултет
Хемиско - технички завод
Београд

Примљено 19 новембра 1955 год.

SUMMARY

A Method of Preparing Contact Masses suitable for organosilicon halides Production

by

Slobodan D. Radosavljević, Milosav D. Dragojević and Mihaljo S. Jačović

A new procedure for obtaining contact masses suitable for the production of organosilicon halides is described. The essential feature of the suggested method is that the contact masses are not prepared by the conventional method of mixing powdered ferrosilicon and separately prepared copper(I)chloride, but by a reduction of copper (II) salts to the copper (I) salts in an aqueous solution in the presence of Si-powder. In this way, many centres of crystallisation of copper (I) chloride, obtained through the reduction process, are formed on the surface of the silicon grains. This enables the reaction: $\text{Si} + 4\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 4\text{Cu}$ to take place without any difficulties and at a sufficiently low temperature (265°), resulting in a great number of new centres for further reaction, i. e. places at which copper is deposited on silicon grains. The synthesis is continued without difficulty, increasing in the rate of yield and decreasing the duration of the process. At the same time, this method of preparation permits the size of silicon grains, in reference to the size of copper-grains, to be varied in a fairly wide range.

Faculty of Tehnology
Chemical Technical Institute
Beograd

Received November 19, 1955

Литература

- 1) *Rochow E.*, J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945); Амер. патенти 2,380.995
- 2) Амерички патенти: 2,380.997; 2,657.114; 2,383.818; 2,488.987; 2,595.767
Јапански патенти: 4160 (1952); С. А. 48, 5879; 4715 (1951); С. А. 48, 8254; 3617 (1952); С. А. 3992; 5127 (1952); С. А. 48, 8814; 5567 (1951); С. А. 47, 10550; 2624 (1954); С. А. 49, 1993; 2962 (1954); С. А. 49, 4910; 2371 (1950); С. А. 47, 2766; 3965 (1954); С. А. 47, 9345; 4010 (1951) С. А. 47, 9345; 5021 (1951); С. А. 47, 2766; 7010 (1951); С. А. 47, 5165; 1709 (1951); С. А. 47, 4899.
Италијански патент 440.512. Норвешки патенти: 75143; С. А. 44, 4023.
Британски патенти 680.953, 637.941, 609.172, 673.438, 642.997, 645.314. Немачки патенти: 823.450; С. А. 49, 3241.
- 3) Амерички патенти: 2,447.873, 2,666.776, 2,666.776 Јапански патенти: 988 (1953); С. А. 48, 2084; 3968 (1952); С. А. 48, 5207; 4716 (1952); С. А. 47, 11224; 4519 (1951); С. А. 47, 9344 15 (1951); С. А. 47, 3334. Британски патенти: 626519, 681387.
- 39) *Inorganic Syntheses II*, New York 1946, стр 1

УТЈЕЦАЈ ИНЗУЛИНА НА ВРЕЊЕ КВАСЦА

од

Ивана Беркеша и Персиде Беркеш-Томашевић

Било је неколико покушаја да се испита дјеловање инсулина на врење квашчевих гљивица, но закључци до којих су поједини аутори дошли посвема су дивергентни. *McGuire* и *Falk* (1), *Travell* и *Behre* (2), *Fürth* (3), *Euler* и *Myrbäck* нису успјели да покажу било какав утјецај инсулина на ферментацију глукозе, док је *Zeller* (5) изложио да инсулин стимулира ферментацију само у ниским концентрацијама. И *Abderhalden* је такође објавио да инсулин убрзава алкохолно врење глукозе, фруктозе, галактозе и малтозе (6). Овај свој налаз *Abderhalden* касније знатно ограничава (7). Једино је *Lehmann* у једном кратком саопћењу објавио да инсулин инхибира гликогенолизу код квасца (8), и да ће о томе накнадно опширније објавити. Међутим каснију публикацију од истог аутора нисмо нашли.

Све ове резултате ипак бисмо могли да поделимо у две групе: у једнима су аутори својим експериментима хтели потврдити своје претпоставке о хемиском карактеру инсулина и ови радови, спадају у време непосредно иза открића инсулина (до године 1930); други су пак очекивали да ће инсулин вршити слично деловање на промет глукозе код сахаромицета, као и у топлокрвном организму, у најмању руку да ће утицајем инсулина глукоза убрзано нестајати из текуће хранљиве подлоге.

У овом излагању изнећемо наша запажања о инхибиторном утицају инсулина на разлагање егзогене глукозе код врења испраног квасца.

Експериментални део

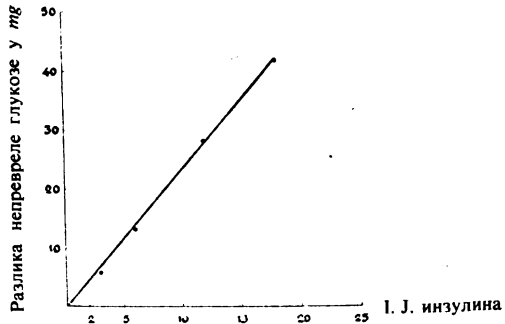
Сви експерименти су рађени са свезим куповним пекарским квасцем који је два пута испран дестилисаном водом. Инсулин са којим смо радили био је кристалински инсулин разних фабрикација као *Boots*, *Wellcome*, *Organon*, *Плива*, *Пролек*. Исти је отопљен у води уз додатак неколико капи 0.1 *N* хлороводоничне киселине. Експерименте смо радили у *Erlenmeier*-овим тиквицама од 50 *ml* и у *Wagner*-овим сахарометрима.

За експерименте у *Erlenmeier*-овим тиквицама стављали смо 10 *mg* глукозе, 2 *ml* суспензије квасца, која је садржавала 10 *mg* сувог квасца, и разне количине инсулина т.ј. 24, 18, 12, 6, и 3 *I. J.* Врење је текло 12 до 18 часова на

собној температури или у воденој купељи на 30° . После овог времена одређивали смо количину непровредог шећера по методи *Haslewood* и *Strookman* на *Elco II* фотометру, филтер *Hg 546*. (9)

У *Wagner*-овим сахарометрима (10) на основу развијеног угљендиоксида пратили смо временски ток врења и инхибицију услед присуства инсулина. Код ових смо експеримената стављали 5 mg глюкозе, 0.2 ml суспензије квасца и 0.12 I. J. инсулина.

Додавањем инсулина у горњим концентрацијама и под горњим условима добивали смо инхибицију врења према контролној проби без инсулина. Са разним количинама инсулина инхибиције врења биле су линеарно зависне о доданој количини инсулина. Ова зависност је приказана на сл. 1 где су на ординату стављене разлике у милиграмима непровреле глюкозе према слепој проби, а на апсису су стављене јединице инсулина.



Слика 1 Линеарна зависност инхибиције врења квасца од додане количине инсулина

Figure 1. The inhibition of the yeast fermentation shows a linear dependence from the amount of insulin added.

Пошто смо код отапања инсулина додавали неколико капи 0.1 N хлороводоничне киселине проверили смо да ли можда та додана количина сонe киселине не спречава врење (11). Из изложених резултата се види да та количина сонe киселине нема утицаја на врење. Због те додане количине киселине *pH* код свих експеримената је био 3.45.

Таблица 1 Table

Испитивање утицаја разређене сонe киселине у којој је отапан инсулин

до д а ц и		остало глюкозе после врења mg
глюкозе mg	разређене киселине 0.001 N	
100	—	18.0
100	4 ml	21.3
100	2 ml	20.6

Да бисмо се уверили да је инхибиција настала само услед присуства инсулина пробали смо такође да ли цинк у оној концентрацији у којој се налази у инсулину не утиче на врење. Резултати (таблица 2) показују да цинк у тој концентрацији не утиче на врење.

Таблица 2 Table

Испитивање утицаја цинка у оној концентрацији у којој се налази у инсулину

д о д а ц и		остало глюкозе након врења <i>mg</i>
глюкозе <i>mg</i>	ζ_l у микрограмима	
100	—	16.5
100	6	14.4
100	3	15.8
100	1.5	14.5

Поред тога испитивали смо како делују разне соли у различитим концентрацијама на инхибицију врења узроковану инсулином. Тако је испитивано деловање мононатријумфосфата, натријумхлорида, калијумхлорида, калцијумхлорида и магнезијумсулфата. Због тога смо прво радили уз додатак *Ringer*-ове отопине, која садржи све горње соли, а онда смо испитивали утицај сваке поједине соли. Резултати су приказани у табlici 3.

Таблица 3 Table

Деловање соли на инхибицију врења узроковану инсулином. (У свим експериментима било је на почетку 10 *mg* глюкозе и 10 *mg* сувог квасца)

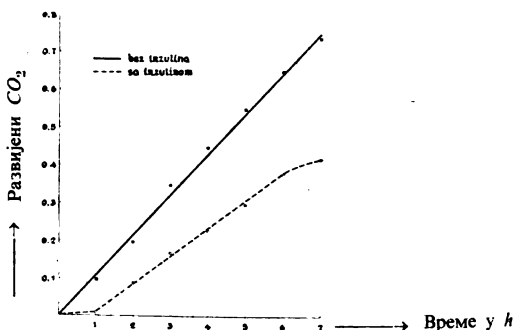
трајање експеримента <i>h</i>	t°	додатак инсулина <i>I. J.</i>	додаци разних соли	остало глюкозе после експеримента <i>mg</i>
15	26	—	—	18,4
15	26	18	—	53.2
15	26	—	1 мл <i>Ringer</i> -а	25.7
15	26	18	1 мл <i>Ringer</i> -а	26.9
15	26	18	1 мл 0.1 M NaH_2PO_4	18.4
18	30	—	—	9.8
18	30	—	1 мл 0.154 M KCl	6.4
18	30	12	—	36.1
18	30	12	1 мл 0.154 M KCl	21.0
18	30	—	1 мл 0.9% NaCl	3.6
18	30	12	1 мл 0.9% NaCl	28.0
12	26	—	3 мл 0.9% NaCl	3.7
12	26	6	3 мл 0.9% NaCl	2.9
12	26	—	3 мл 0.154 M KCl	8.5
12	26	6	3 мл 0.154 M KCl	7.3
12	26	—	3 мл 0.154 M MgSO_4	7.3
12	26	6	3 мл 0.154 M MgSO_4	6.6

Из таблице 3 се види да већ додатак од 1 *ml Ringer*-ове отопине искључује инсулинску инхибицију и да се иста такође спречава додатком од 1 *ml* 0.1 M NaH_2PO_4 , са 3 *ml* 0.9% NaCl, са 3 *ml* 0.154 M KCl и 3 *ml* 0.154 M MgSO_4 , док 1 *ml* KCl и 1 *ml* NaCl не спречава сасвим инхибицију него је само смањује.

Текућину која је остајала након врења испитивали смо хроматографијом на папиру на шећере и на фосфатне естере шећера. Показало се да је у реакционој смеси након врења остајала глюкоза тамо где је додан инсулин, а у проби где није додаван инсулин нисмо могли доказати глюкозу.

Већ раније смо рекли да смо експерименте такође радили и у *Wagner*-овим сахарометрима где смо временски пратили врење на основу развијеног угљендиоксида. Резултати су приказани графички на сл. 2 где је на ординату

наошан развијени угљендиоксид, а на апсциси време у часовима. Ови експерименти су рађени са инсулином Boots, Organon и Wellcome. И на овај начин показују експерименти да је инсулин успорио врење.



Слика 2 Временске криве врења без инсулина (извучена) и са инсулином (исцртана) према експериментима у *Wagner*-овим сахарометрима
Figure 2 Yeast fermentation as a function of time: without insulin (solid line) and with the insulin action upon (dotted line). From the experiments performed in the Wagner-sacharometers.

Дискусија

Да би уопће могли дискутовати о описаној инхибицији врења код сахаромичета под утицајем инсулина морамо да успоређујемо разградњу глукозе у мишићима животиња и у једноћелијској гљивици квасца. Иако је познато да је пут разлагања у оба случаја аналоган и то анаеробни по шеми *Embden-Meyerhof* и аеробни по *Krebs*-овом циклусу (12, 13), сигурно је да ензими који катализују аналогне реакције нису субстанцијелно идентични (14); на пр. хексокиназа из мишића и из квасца. Пошто посвема недостају експериментална искуства о хормоналним утицајима на метаболизам квасца, морамо код ових испитивања узети за радну хипотезу податке о хормоналном утицају на метаболизам угљикових хидрата код животиња.

Ми смо у уводу навели низ радова, који су се бавили утицајем инсулина на врење квасца, но аутори нису могли да експериментално покажу никакав уверљиви утицај. Инсулин у животињском организму усклађује равнотежу хормона хипофизе, супрареналке, тироидеје и панкреаса (глукагон). Код микроорганизама ти хормонални утицаји не постоје. Да ли ми пратимо код наших експеримената директни утицај инсулина на ензиматско деловање код ферментације и респирације, ослобођен од осталих хормоналних фактора, или запажамо неспецифично деловање инсулинске молекуле, то ће показати даља испитивања.

Код врења квасца показали смо под одређеним условима инхибиторско деловање инсулина. Хроматографијом на папиру, међутим, налазимо да је продукт који остаје непроврео само глукоза. Одатле би се могло закључити, да сметња под утицајем

визулина настаје већ у првој фази гликолизе, коју катализује хексокиназа. У једном низу реакција може постојати и успорење било које друге реакције у ланцу, која задржава цели процес, па према томе налаз да је преостала редуктивна супстанција идентична с глукозом није непобитан доказ о инхибицији хексокиназе.

Код квашчевих екстракта слабе фосфатазне активности, може да се успори врење и да преостане сувишак глукозе, ако понестане фосфата (17, 18). Не ствара ли инсулин као антагонист фосфатазе сличне услове као у екстракту? Можда се управо на фосфатазу везује инсулин, кад се ирверзибилно адсорбира на хелије сахарометрета и тако губи 75% своје активности (19).

Наша даља испитивања усмерена су у смислу овако наметнутих проблема.

Захваљујемо фирмама: Organon, Wellcome, Boots, Пролек и Плива на узроцима инвулина.

И з в о д

Експериментима врења два пута испраног куповног пекарског квасца показали смо да додатак инзулина инхибира иначе потпуно провријавање додане глукозе.

Ефект смо показали у *Erlenmeier*-овим тиквицама одређивањем преосталих редуктивних твари, и у *Wagner*-овим сахарометрима по насталом угљендиоксиду.

Хроматографијом на папиру смо доказали да је преостала редуктивна супстанца глукоза.

У дискусији се указује на могућност тумачења ефекта.

Медицински факултет
Биохемиски институт
Скопје

Примљено 3 фебруара 1956

S U M M A R Y

The Effect of Insulin on the Fermentation of Yeast

by

Ivan Berkeš and Persida Berkeš-Tomašević

Baker's yeast twice rinsed with distilled water is inhibited in metabolic degradation of exogenous glucose by addition of insulin. In parallel runs the added amount of glucose is totally fermented by yeast.

The effect could be demonstrated in Erlenmeyer flasks by determination of reductive substances and in Wagner saccharometers by carbon dioxide evolved.

Using paper chromatography the residual reducing substances could be identified as glucose.

In the discussion a possible explanation of the insulin effect on glucose metabolism by fermenting yeast is given.

Medical Faculty
Institute of Biochemistry
Skopje

Received February 3, 1956

Литература

- 1) *McGuire, G., Falk, K. G.*, J. Biol. Chem., **60**, 489 (1924)
- 2) *Travell, J. B., Behre, J. A.* Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **21**, 478 (1924)
- 3) *Fürth, O.*, Bioch. Z., **150**, 265 (1924)
- 4) *Euler, H. v., Myrbäck, K.*, Z. physiol. Chem., **150**, 1 (1925)
- 5) *Zeller, H.*, Biochem. Z., **176**, 134 (1926)
- 6) *Abderhalden, E.*, Fermentforsch., **8**, 227 (1925)
- 7) *Abderhalden E.*, Z. physiol. Chem., **151**, 165 (1926)
- 8) *Lehman, H.*, Nature, **141**, 690 (1938)
- 9) *Haslewood A., Stroomann*, Biochem. J., **33**, 920 (1939)
- 10) *Bubanović, F.*, Praktikum Medicinske Kemije II dio IV. izdanje (1948)
- 11) *Pinter, T., Munk-Weinert, M.*, Farm. Glas., **10**, 120 (1954)
- 12) *Terni, G., Mochizuki, T.*, Techn. Ref. Osaka Univ., **3**, 397 (1953)
- 13) *Ribèreau-Gayon, J., Peynaud, E., Lafon, M.*, Bull. sté. chim. biol., **37**, 457 (1955)
- 14) *Summer J. B., Somers, G. F.*, Chemistry a. Methods of Enzymes, Acad. Press, 1953, стр. 342
- 15) *Houssay, B.*, Human Physiology, Mc-Graw Hill, 1955
- 16) *DeWitt Stetten*: Trans. Coll. Physicians Philadelphia, **22**, 79 (1955)
- 17) *Meyerhof, O.*, J. biol. Chem., **157**, 105 (1945) •
- 18) *Robertson, H. E., Boyer, P. D.*, J. biol. Chem., **214**, 295 (1955)
- 19) *Rosenthal, L., Kamlet, J.*, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **37**, 650 (1938)

СЕПАРАЦИЈА И ИДЕНТИФИКАЦИЈА АМИНО КИСЕЛИНА У СЕРУМУ

од

Персиде Беркеш-Томашевић и Мајде Калпакиџан

Испитивање слободних аминокиселина у серуму методом хроматографије на хартији увели су *Dent* и *Schilling* (1), *Albanese* (2) и други. При својим испитивањима нашли су ови аутори да се употребом уобичајених растварача за хроматографију могу добити задовољавајући хроматограми само са мешавинама чистих аминокиселина, а не са аминокиселинама из депротеинизираниог серума. У овом случају мрље аминокиселина на хроматограму издужене, или како се то каже имају „репове”. Код протеинских хидролизата постоје исте тешкоће, које су *Consdon* и сар. (3) приписали присуству соли и због тога предложили да се отстране соли пре хроматографисања. Ово отстрањивање соли применили су *Dent* и *Schilling* при одређивању аминокиселина у серуму.

Цела процедура одвајања аминокиселина, укључујући отстрањивање соли и дводимензионалну хроматографију, временски је дуготрајна. Да бисмо поступак скратили ми смо при одвајању и идентификацији аминокиселина применили прво одвајање методом електрофорезе у влажној комори, а у другом правцу смо радили хроматографију. Електрофорезу смо прво користили због тога што нам соли не сметају, пошто брже путују у електричном пољу и на тај начин се одвоје од аминокиселина. Сличан начин рада су применили и други аутори при испитивању протеинских хидролизата као *Kickhöfen* и *Westphal* (4), *Grassmann*, *Hannig* и *Plöckl* (5)

Експериментални гео

Хартија *Whatman* бр. 1 употребљавана је за све експерименте. При електрофорези аминокиселина користили смо се техником влажне коморе (6). На опране траке величине 6×45 cm стављали смо пробе на два места удаљена 1 cm од руба и међусобно у истој линији. Стављано је по 0.3 ml депротеинизираниог серума. Серум је био депротеинизиран додавањем 2 ml ацетона у 1 ml серума кап по кап уз стално мешање. После стајања од 10 минута мешавина је центрифугисана и горњи бистри део је употребљен за испитивање.

Пуфер за електрофоретско одвајање $pH=3,9$ садржавао је у 1000 ml воде 6 ml пиридина и 20 ml глацијалне сирћетне киселине. Електрофореза је трајала 3 часа са 600 V на крајњима електрода. Након електрофорезе осушену хартију, из које је испарио пуфер, изрезали смо на пола и једну половину обојили нинхидрином на уобичајени начин. Мешавину аминокиселина смо

электрофоретски раздвојили на следеће 4 фракције: аспарагинску киселину, глутаминску киселину, фракцију неутралних аминокиселина (цистин, серин, глицин, треонин, аланин, метионин, леуцин, валин, фенилаланин и пролин) и фракцију базних аминокиселина (лизин, хистидин и аргинин).



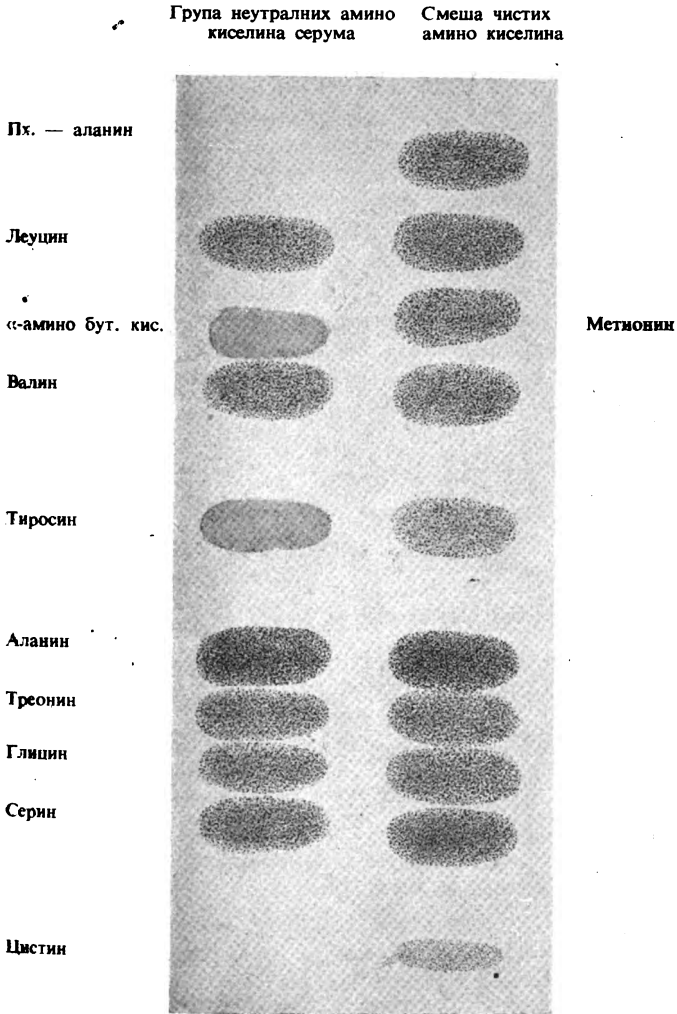
Слика 1 Електрофорограм аминокиселина у серуму
Figure 1. Separation of the serum amino acids obtained with paper electrophoresis.

Од половине хартије коју нисмо бојили нинхидрином изрезали смо, оријентишући се према обојеној половини, неутралну и базну фракцију. Ове изреске обрађивали смо на следећи начин: елуирали смо из одрезака аминокиселине водом, упарили воду на малу запремину и ставили на узлазни хроматограм. Узлазну хроматографију смо радили на четвртини табака Whatman-ове хартије у стакленим цилиндрима, а као растварач смо за неутралне аминокиселине употребљављали фенол, крезол 1 : 1, засићен водом, а за базне исти растварач, само у атмосфери амонијака. Да бисмо добили оштре мрље радили смо са малим количинама аминокиселина, тј. 5—10 микрограма и наносили их у облику црте од 2 cm. Скоро увек паралелно са аминокиселинама из серума хроматографисали смо и смешу чистих аминокиселина. Узлазна хроматографија је трајала око 12 часова.

Резултати и дискусија

Комбинујући методу електрофорезе и хроматографије на хартији могли смо за врло кратко време да одвојимо аминокиселине из серума. Пошто смо одвајање радили прво електрофоретски није било потребно отстрањивати соли, које сметају при хроматографисању. Ова комбинација претставља идеално решење за егзактно и релативно брзо одвајање аминокиселина, пошто се обе методе на срећан начин допуњавају. Успешно се одвајају пролин-фенилаланин, леуцин-аргинин, валин-хистидин, цистин-глутаминска-аспарагинска киселина, који се чисто хроматографским путем тешко могу да одвоје. Баш ове групе се електрофоретски скоро без изузетка одвајају. Непотпуно одвајање пролина од фенилаланина није важно, јер се први боји са изатином, а други даје са нинхидрином карактеристичну боју. Радећи на овај начин утврдили смо у серуму нормалних људи следеће аминокиселине: аспарагинску киселину, глутаминску киселину, серин, глицин, треонин, аланин, валин, леуцин, хистидин, лизин, аргинин, нејасну мрљу тирозина и α -амино бутерне киселине.

Упоредјујући налазе других аутора као *Cachin-a* (7), *Blas-ove* (8), *Yegna* (9) и др., видимо да су сви нашли глутаминску киселину, аспарагинску киселину, глицин, серин, аланин, валин, леуцин и



Слика 2 Хроматограм неутралних аминокиселина из серума и меше чистих аминокиселина

Figure 2 Chromatographic pattern of the neutral amino acids from serum in a parallel run with a mixture of pure amino acids

мале количине α -амино бутерне киселине; прва два аутора су нашла и треонин, аргинин, лизин, проли, док су друга два нашла и тирозин и фенилаланин за које *Cachin* тврди да се налазе само у патолошким случајевима нарочито код обољења јетре.

Закључак

Одвајање аминокиселина из серума изведено је прво електрофоретски у влажној комори код $pH = 3.9$. Смеша је раздвојена на тај начин на четири фракције: аспарагинску киселину, глутаминску киселину, групу неутралних и групу базних аминокиселина. Након тога је рађена хроматографија на хартији са растварачем фенол-крезол 1 : 1, засићен водом.

Следеће аминокиселине нађене су у депротеинизираном серуму здравих људи: аспарагинска и глутаминска киселина, серин, глицин, треонин, аланин, валин, леуцин, хистидин, лизин, аргинин. Док су мрље тирозина и α -амино бутерне киселине биле врло нејасне.

Медицински факултет
Биохемиски институт
Скопје

Примљено 3 фебруара 1956

S U M M A R Y

Separation and Identification of Amino Acids in Serum

by

Persida Berkeš-Tomašević and Majda Kalpakdžijan

The separation of amino acids has been performed first with paper electrophoresis by the wet chamber method at $pH 3.9$. By that means the following 4 distinct fractions have been obtained: aspartic acid, glutamic acid, and both groups of neutral and basic amino acids. Afterwards, a paper chromatography with the solvents phenol-cresol (saturated with water) was made.

In the deproteinized serum of healthy humans the following amino acids have been found: aspartic and glutamic acids, serin, glycin, threonine, alanine, valine, leucine, histidine, lysine and arginine, with very weak spots of tyrosine and alpha amino butyric acid.

Faculty of Medicine
Institute of Biochemistry
Skopje

Received February 3, 1956.

Литература

- 1) *Dent, C. E., Schilling, J. A.*, Biochem. J., **44**, 318 (1949)
- 2) *Albanese, A. A., Higgons, R. A., Vestal, B., Stephenson, L.*, J. lab. clin. med., **37**, 885 (1951)
- 3) *Conden, R., Gordon, A. H., Martin, A. J.*, Biochem. J., **38**, 224 (1944)
- 4) *Kückhöfen, B., Westphal, O.*, Z. Nat. Forsch., **7**, 695 (1952)
- 5) *Grassmann, W., Hannig, K., Plöckel, M.*, Z. physiol. Chem., **299**, 258 (1955)
- 6) *Беркеви-Томашевич, П.*, Војно санитетски преглед бр. 7—8 (1953)
- 7) *Cachin, M.*, Exp. Med. a. Surg., **12**, 215 (1954)
- 8) *Blass, J., Lecomte, O., Polonovski, J.*, Bull. Soc. Chimic biol., **36**, 627 (1954)
- 9) *Yegna Narayana Iyer, G.*, Ind. J. Med. Res., **42**, 225 (1954)

РЕФРАКТОМЕТРИСКА АНАЛИЗА ФИТОФАРМАЦЕУТСКИХ ПРОИЗВОДА

I. Одређивање линдана

од

Бранимира Т. Милићевића и Олге Д. Виторовић

Примена рефрактометриских метода у аналитичкој хемији није нарочито распрострањена, а поготову при анализи фитофармацеутских производа. Поред својих предности у погледу брзине и прецизности, потреба да се ради с потпуно чистим супстанцама ограничава употребу рефрактометра само на извесне одређене случајеве. Међутим, због све шире примене средстава за заштиту биља, среће се аналитичар често с проблемом великог броја релативно компликованих и дуготрајних анализа, тако да баш ова област аналитичке хемије наводи на тражење могућности замене уобичајених хемиских метода бржим поступцима. Из поменутог разлога вероватно рефрактометрија није ни примењена досада у овој области, сем за одређивање 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(*p*-хлорофенил) етана (5, 8) и за одређивање хептахлорциклохексана у сировом хексахлорциклохексану (7).

За линдан, који преставаља чист (преко 99%) гама изомер 1,2,3,4,5,6-хексахлорциклохексана и који се у новије време с успехом користи за сузбијање многих биљних штеточина, разрађене су до сада многобројне методе, од којих се истичу методе засноване на: инфрацрвеној спектроскопији (2), колориметрији (9), поларографији (3), подеоној хроматографији (1), изотопском разблаживању (10), као и на одређивању садржаја укупног и „лабилног“ хлора (6) и биолошком одређивању на „тестинсџима“ (4).

Обзиром да све поменуте методе захтевају или тешко доступну апаратуру или поседују недовољну прецизност, покушали смо да за анализу линдана употребимо рефрактометриску методу.

Експериментални део

Распшварачи. Од растварача бирани су они у којима се линдан на обичним температурама лако раствара и који су лако приступачни. Сви растварачи узимани су из оригиналних неотворених паковања и индекс преламања им је мерен непосредно после отварања.

1. Бензол, р. а., Е. Merck (Darmstadt) $n_D^{25} = 1,4971$; 2. Толуол, р. а., Е. Merck (Darmstadt) $n_D^{25} = 1,4924$; 3. Етил ацетат, abs. р. а., С. Erba (Milano) $n_D^{25} = 1,3693$; 4. Ацетон, р. а., С. Erba (Milano) $n_D^{25} = 1,3559$.

Линдански спрејариши. Употребљени препарати су такође узимани из оригиналних фабричких паковања, којима је претходно методом одређивања садржаја укупног хлора (6) провераван садржај линдана.

1. Duphar Lindan крист., Philips Roxane (Amsterdam). Тачка топљења $112,5^{\circ}$ (некор). Супстанца која је служила као стандард за добивање основних раствора. 2. Lindan P-1, Хромос (Загреб). Прашиво са 1% линдана. 3. Perfektan Staup, Badische Anilin & Soda Fabrik (Ludwigshafen). Прашиво са $0,7\%$ линдана. 4. Perfektan Streukonzentrat, BASF (Ludwigshafen). Концентрат за посипање са 15% линдана. 5. Купро линдан, Хромос (Загреб). Прашиво са $0,7\%$ линдана и 9% бакар (I) оксида. 6. Duphar Lindan Spritzmittel, Philips Roxane (Amsterdam). Концентрат за суспензије са 25% линдана. 7. Duphar Toxol Tabletten, Philips Roxane (Amsterdam). Таблете са $27,3\%$ линдана.

Апсарашира. Одређивање индекса преламања вршено је *Abbe*-овим рефрактометром (модел Réfractomètre Universel O. P. L.) повезаним с Нөрплер-овим ултратермостратом (модел NB). Радна температура при свим огледима износила је $25 \pm 0,1^{\circ}$. Мерење је вршено под натријумовом светлошћу.

Начин одређивања концентрација. Одређивање концентрације стандардних раствора вршено је гравиметриски непосредно пре мерења индекса преламања, да би се избегле грешке које би потицале од испарљивости растварача.

Код испитиваних препарата прво је вршена вишеструка екстракција линдана одговарајућим растварачем, затим је пажљивим упаравањем концентрација екстракта довођена у област мерљиву рефрактометром и на крају одређиван индекс преламања, те је из стандардне криве установљаван садржај линдана у препарату.

Техничка срачунавања. Пошто је констатована праволинска зависност између индекса преламања и концентрације, добивени експериментални подаци сарстани су у праволинијски тренд и срачунате су константе линеарне једначине и релативно отступање.

Резултати

Испитујући индексе преламања за бензол, толуол, етил-ацетат и ацетон установљено је да најмањи нагиб има права за ацетон, те према томе у том случају се чини и најмања грешка приликом мерења. Из тога разлога је ацетон изабран као најпогоднији за рад. Поред овога ацетон има и ту предност над испитаним растварачима што је у њему растворљивост линдана на обичној температури знатна (преко 40%).

Одређивање линдана на описани начин из ацетонског екстракта дало је сасвим задовољавајуће резултате код испитиваних узорака. Средња процентуална грешка је износила 1% , тачност која се ретко може премашити и с једном од постојећих метода. Једино код препарата „Lindan Spritzmittel” и „Toxol Tabletten” добијене вредности за садржај линдана су сувише високе, а то се лако може објаснити тиме што се приликом екстракције растварају и друге супстанце присутне у препарату. Код концентрата за суспензије су то стабилизатори, а код таблета органски додаци за потпомагање сагоревања. Код концентрата за емулзије је такође због присуства растворљивих емулгатора и различитих растварача. Према томе описана рефрактометриска метода може да се примени код препарата у којима се као пратиоци линдана појављују суп-станции које се не растварају у средству за екстракцију, као што је то углавном случај код прашива, концентрата за посипање и

раствора линдана који се као такви примењују. У осталим случајевима, тј. код концентрата за суспензије и емулзије, описана метода даје сувише високе резултате при чему грешке нису константне него зависе од природе стабилизатора, органског додатка и тд.

Захваљујемо инж. И. Бајаловићу који нам је ставио на расположење апарате за извођење овог рада.

Извод

Испитана је могућност рефрактометриског одређивања линдана (γ -1,2,3,4,5,6-хексахлорциклохексана) у његовим препаратима. Установљено је да се у ацетонском екстракту испитаних прашива и концентрата за посипање линдан може брзо и сигурно рефрактометриски да одреди, док код концентрата за суспензије и емулзије овакав поступак рефрактометриске анализе није могућан, због присуства стабилизатора и емулгатора који знатно утичу на индекс преламања.

Институт за заштиту биља
Београд — Топчидер
Фармацеутски факултет
Физичкохемијски институт
Београд

Примљено 6 децембра 1955

ZUSAMMENFASSUNG

Refraktometrische Pflanzenschutzmittelanalyse

1. Lindanbestimmung

von

Branimir T. Milčević und Olga D. Vitorović

Es wurde die Möglichkeit der refraktometrischen Lindan- (γ -1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexan)-bestimmung in seinen Präparaten geprüft. Es wurde dabei festgestellt, dass Lindan aus Staubmitteln und Streukonzentraten schnell und sicher im Acetonextrakt refraktometrisch bestimmt werden kann, wogegen das in Suspensions- und Emulsionskonzentraten, wegen des Stabilisatoren- und Emulgatorenzusatzes, welche merklich den Brechungsexponent beeinflussen, nicht möglich ist.

Institut für Pflanzenschutz
Beograd-Topčider
Pharmaceutische Fakultät
Physikalisch-chemisches Institut
Beograd

Eingegangen den 6. December 1955

Литература

- 1) *Aeppli, O. T., Munter P. A., Gall J. S.*, Anal. Chem., **20**, 610 (1948)
- 2) *Dasch, L. W.*, Anal. Chem., **19**, 779 (1947)
- 3) *Dragt, G.*, Anal. Chem., **20**, 737 (1948)
- 4) *Hoskins, W. M., Messenger, P. S.*, Advances Chem. Ser., **1**, 93 (1950)
- 5) *Jones, H. A., Fluno, H. J., McCalough G. T.*, Soap, **31**, (11) 110 (1946)
- 6) *Org. mond. santé: Sér. Rapp. techn.*, **54**, (1952)
- 7) *Riemschneider, R., Claus, R., Schneider, H.*, Anz. Schadk., **25**, 89 (1952)
- 8) *Рисџић С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **16**, 81 (1946)
- 9) *Schechter, M. S., Hornstein, J.*, Anal. Chem., **24**, 544 (1952)
- 10) *Trenner, N. R., Walker, R. W., Arison B., Buhs, R. P.*, Anal. chem., **21**, 185 (1949)

ЈЕДНО ПОБОЉШАЊЕ SPRENGEL-BABO-ове ПУМПЕ

од

Душана М. Ранчића

Савремене могућности евакуисања моторним уљним пумпама до малих притисака довеле су до тога, да се занемаре и да скоро падну у заборав старија средства за евакуисање. Уљне су пумпе међутим скупе, захтевају ефикасну заштиту, а уље им ипак треба релативно често мењати. Ако се ради о евакуисању мањих запремина, можемо да препоручимо примену *Sprengel-Babo*-ове пумпе (1) која ради аутоматски, коју може без тешкоћа да направи сваки експериментатор и која се, према нашем вишегодишњем искуству показала непокварљивом чак и онда кад са њом раде и мање увежбана лица.

Схематски приказ ове пумпе дат је на сл. 1. Простор који треба да се евакуише везан је преко једне од славина, а преко друге се изврши претходна евакуација овог простора воденом вакум-пумпом до око 20 mm Hg , после чега се веза са воденом пумпом пребацује на цев С. Онда се жива из суда V пење кроз цев А, а славином S се подешава такав приступ ваздуха, да овај прекида стуб живе и тако испрекиданог га носи до преливања у средњу U-цев. Стално притичући у шири део U-цеви, жива се прелива у узану (1 до 2 mm) цев В, у којој пада у облику клинова, те потискује евакуисани гас наниже и враћа се у суд V. На овај начин може се доћи до притиска 1.10^{-2} mm Hg . Евакуисање доњих притисака захтева знатно дуже време.

Код старијих конструкција ове пумпе (2) цеви А и В спојене су својим доњим крајем, па је потребна нешто мања количина живе, али поред незгоде прецизно регулисања приступа ваздуха кроз славину S, постоји и могућност повратног пењања живе у цеви В.

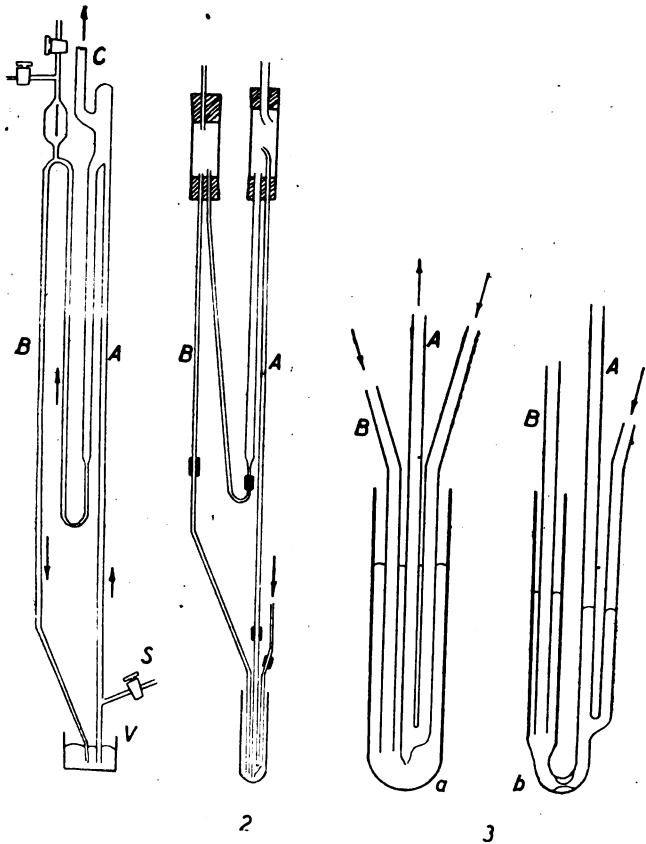
Ranque (3) је дао скраћени тип ове пумпе — свега 40 cm док иначе укупна дужина наведених конструкција износи 120 до 160 cm.

Уместо ваздухом, *Wells* (4) је живу подизао спором струјом воде.

Пумпа се може употребити не само за евакуисање, већ и за сакупљање евакуисаних гасова у циљу њихове анализе, као што су то учинили *Broom* и *Trevers* (5), који су, међутим, за кружно кретање живе употребили моторну пумпу.

Радећи са описаном пумпом, констатовали смо да је веома тешко тако прецизно регулисати протицање ваздуха славином S, како то захтева конструкција са сл. 1, па смо доњи део л.фта

изменили како је то приказано на сл. 2. Ова измена приказана је и као детаљ на сл. 3а. Улаз живе унеколико смо отежали сужавањем доњег краја лифта на 0,5 до 0,8 *mm*, а одмах изнад овог сужења затопили смо цев за улаз ваздуха. Уствари, Т-цев смо извукли у кратку капилару у близини споја. Тако конструисан, доњи део



Слика 1, 2 и 3 Figure

лифта уроњен је у епрувету са живом, чији је ниво 5 до 10 *cm* изнад споја кроз који придолази ваздух. Пумпа онда ради као што је описано, али се може десити да евакуисање преко цеви *C* не буде довољно нагло да одмах повуче живу, која се пре почетка рада пумпе налази и у цеви за улаз ваздуха. У том случају за водену пумпу треба узети боцу запремине 0,5 до 1 *l*, која је даље спојена преко славине за цев *C*. Пошто се прво евакуише само боца, брзим отварањем славине, нагло се смањује притисак

у цеви А, па атмосферски притисак тренутно потисне живу из цеви за улаз ваздуха. Никакво регулисање протицања ваздуха није потребно. Уместо у облику испрекиданог стуба, жива се у лифту пење у облику капи. Уколико струја ваздуха носи најситније капи и кроз доста широку (15 mm) цев С, ове се таложе у боци.

На сл. 3 б доњи је крај цеви лифта савијен и проширен у поново вертикалну, ширу цев, у коју улази цев В. Сужење на савијеном делу има исти задатак као капиларни завршетак цеви лифта у већ описаној конструкцији. Ако му се доњи крај овако изведе, лифт такође функционише без застоја и тешкоћа, а педагошка му је предност у томе, што се цели кружни ток живе може да посматра.

Релативно брзо постизање притиска од 1.10^{-2} mm Hg, једноставност конструкције и рада, ниска цена и практична непокварљивост претстављају свакако добру препоруку за приказану модификовану *Sprengel-Babo*-ову пумпу.

И з в о д

У литератури описане конструкције *Sprengel-Babo*-ове пумпе имају тај недостатак, што довод ваздуха у ваздушни лифт треба прецизно да се регулише, да би се жива пењала у облику испрекиданог стуба. Ова тешкоћа уклоњена је на тај начин, што је успорено притицање живе у цев лифта сужавањем његовог доњег краја на 0,5 до 0,7 mm. Дужа цев за довод ваздуха спојена је одмах изнад овог сужења, тако да је и овај спој уроњен у живу 5 до 10 mm. Пуштање пумпе у рад прикључивањем горњег резервоара лифта за водену вакум пумпу не претставља никакву тешкоћу, готову ако се врши преко претходно евакуисане боце. Жива се у лифту пење у облику брзих капи. За релативно кратко време пумпа даје притисак 1.10^{-2} mm Hg.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и
електрохемију
Београд

Примљено 8 децембра 1955

S U M M A R Y

An Improvement of the Sprengel-Babo pump

by

Dušan M. Rančić

The constructions of the Sprengel-Babo pump as described in the literature, have the disadvantage in that the inlet of air into the air lift must be regulated with a high precision, for mercury to be lifted in divided segments of the column. This difficulty can be avoided by limiting the rate of admission of mercury in the lift tube through

a bottom opening made as narrow as 0,5 to 0,7 mm. A somewhat longer tube for the inlet of air is joined to the lift tube just above this narrow opening and the joint is submerged into mercury for 5–10 cm. Setting the pump on makes no difficulty any more, especially if it is performed with a pre-evacuated flask. Mercury is elevated here in the form of high-speed drops. After a relatively short period of functioning, the pump attains a pressure of 1.10^{-2} mm Hg.

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received December 8, 1955

Литература

- 1) *Partington, J. R.*, An Advanced Treatise on Physical Chemistry I, 585 (London 1949)
- 2) *Reilly, J., Rae N.*, Physico-Chemical Methods, I, 268 (New York 1953-4)
Kraft F., Ber. 28, 2583 (1895); *Hansen C.*, Z. angew. Chem., 22, 337 (1909);
Kraft F., Weilandt H., Ber., 29, 2243 (1896)
- 3) *Ranque, M. G.*, Compt. Rend., 172, 1653 (1921)
- 4) *Wells, H. L.*, Ber., 24, 1037 (1891)
- 5) *Broom, W. E. J., Trevers, M. W.*, Proc. Roy. Soc., 135, 512 (1932).

НОВ НАЧИН ЗА ОДВАЈАЊЕ МАГНЕЗИЈУМА, КАЛЦИЈУМА, СТРОНЦИЈУМА И БАРИЈУМА ПОМОЋУ ХРОМОТОГРАФИЈЕ НА ХАРТИЈИ. II ДЕО

од

Ђорђа Стефановића и Томислава Јањића

У недавно објављеном раду (1) предложили смо нову методу за одвајање земноалкалних метала. Као растварач је употребљен стилалкохол који садржи 5—15 запр. % воде, а хроматографисање је вршено на хартији импрегнираној 2 *N* раствором неких соли. Због великих разлика у R_f -вредностима на овај начин се може постићи боље одвајање него по досада описаним методама.

Како импрегнасање хартије одузима доста времена, покушали смо да за хроматографисање употребимо неимпрегнисану хартију а да соли додајемо непосредно у растварач. Испитивања су вршена са многим солима које се у смеси алкохола и воде знатно растварају, али су једино при раду са литијумовим солима добијени потпуно задовољавајући резултати.

У експерименталном делу описано је више растварача помоћу којих се може постићи потпуно одвајање свих земноалкалних метала. Зоне елемената су оштре, R_f -вредности се могу добро репродуковати а одвајање траје, због великих разлика у R_f -вредностима, као и при раду на импрегнираној хартији, само 3 часа. Сем тога хроматографисање се врши на обичној хартији што не захтева никакве претходне припреме.

У исто време смо покушали да као растварач употребимо смесу стилалкохола и 2 *N* хлороводоничне или бромоводоничне киселине. Из приложених R_f -вредности види се да одвајање није тако добро као при раду с литијумовим солима.

Експериментални гео

Одвајање је вршено, по методи узлазне хроматографије, на хартији Whatman № 1.

Сваки катјон је хроматографисан засебно и у смеси. При томе нису примећене никакве разлике у R_f -вредностима.

Елементи треба да су у облику хлорида растворени у води (0,3 *M*).

Изазивање *Mg*, *Ca*, *Sr* и *Ba* је вршено помоћу пирогалола(1). За изазивање хроматограма развијаних с растварачима који садрже хлороводоничну или

бромоводоничну киселину морали смо употребити раствор пирогалола који садржи више амонијака. Однос алкохола, концентрованог амонијака и пирогалола у овом случају треба да буде 10 : 5 : 0,3.

Време хроматографисања је 3 часа, а температура 20—22°.

I. Одвајање помоћу LiCl

Испитани су ови растварачи:

1. 85 ml етилалкохола* + 15 ml воде + 2 g LiCl.
R_f-вредности** : Mg-0,67; Ca-0,40; Sr-0,17; и Ba-0,06.
Није добро одвојен Ba од Sr.
2. 80 ml етилалкохола + 20 ml воде + 2 g LiCl.
R_f-вредности : Mg-0,73; Ca-0,50; Sr-0,26 и Ba-0,12.
Потпуно одвајање свих елемената.
3. 75 ml етилалкохола + 25 ml воде + 2 g LiCl.
R_f-вредности : Mg-0,80; Ca-0,60; Sr-0,37 и Ba-0,20.
Потпуно одвајање свих елемената.

II. Одвајање помоћу LiBr

Испитани су ови растварачи:

1. 85 ml етилалкохола + 15 ml воде + 2 g LiBr.
R_f-вредности : Mg-0,73; Ca-0,48; Sr-0,22; и Ba-0,08.
Није добро одвојен Ba од Sr.
2. 80 ml етилалкохола + 20 ml воде + 2 g LiBr.
R_f-вредности : Mg-0,76; Ca-0,55; Sr-0,32 и Ba-0,14.
Потпуно одвајање свих елемената.
3. 75 ml етилалкохола + 25 ml воде + 2 g LiBr.
R_f-вредности : Mg-0,79; Ca-0,64; Sr-0,43 и Ba-0,23.
Потпуно одвајање свих елемената.

III. Одвајање помоћу LiI

Испитани су ови растварачи:

1. 90 ml етилалкохола + 10 ml воде + 2 g LiI.
R_f-вредности : Mg-0,72; Ca-0,47; Sr-0,22 и Ba-0,09.
Није добро одвојен Ba од Sr.
2. 85 ml етилалкохола + 15 ml воде + 2 g LiI.
R_f-вредности : Mg-0,77; Ca-0,62; Sr-0,36 и Ba-0,16.
Потпуно одвајање свих елемената.
3. 80 ml етилалкохола + 20 ml воде + 2 g LiI.
R_f-вредности : Mg-0,85; Ca-0,69; Sr-0,51 и Ba-0,26.
Потпуно одвајање свих елемената.

IV. Одвајање помоћу LiNO₃

Испитани су ови растварачи:

1. 90 ml етилалкохола + 10 ml воде + 2 g LiNO₃.
R_f-вредности : Mg-0,75; Ca-0,51; Sr-0,18 и Ba-0,06.
Није добро одвојен Ba од Sr. Ba заостаје делом и на полазној мрљи.
85 ml етилалкохола + 15 ml воде + 2 g LiNO₃.
R_f-вредности : Mg-0,82; Ca-0,62; Sr-0,30 и Ba-0,09.
Потпуно одвајање свих елемената. Ba делом заостаје и [на полазној мрљи.

* Апсолутни етилалкохол

** Узете су средње вредности од најмање 10 мерења.

3. 80 ml етилалкохола + 20 ml воде + 2 g $LiNO_3$.
R_f-вредности: Mg-0,86; Ca-0,69; Sr-0,41 и Ba-0,16.
 Потпуно одвајање свих елемената.

V. Одвајање помоћу хлороводоничне киселине

Испитани су ови растварачи:

1. 80 ml етилалкохола + 20 ml 2 N HCl.
R_f-вредности: Mg-0,58; Ca-0,33; Sr-0,16 и Ba-0,06.
 Није добро одвојен Ba од Sr.
2. 70 ml етилалкохола + 30 ml 2 N HCl.
R_f-вредности: Mg-0,66; Ca-0,46; Sr-0,29 и Ba-0,15.
 Потпуно одвајање свих елемената.

VI. Одвајање помоћу бромоводоничне киселине

Испитани су ови растварачи:

1. 80 ml етилалкохола + 20 ml 2 N HBr.
R_f-вредности: Mg-0,57; Ca-0,35; Sr-0,18 и Ba-0,07.
 Није добро одвојен Ba од Sr.
2. 70 ml етилалкохола + 30 ml 2 N HBr.
R_f-вредности: Mg-0,68; Ca-0,49; Sr-0,31 и Ba-0,15.
 Потпуно одвајање свих елемената.

Извод

Нађено је више нових растварача помоћу којих се може постићи потпуно одвајање свих земноалкалних метала за само 3 часа. Зоне елемената су оштре а *R_f*-вредности се могу добро репродуковати.

Природно-математички факултет
 Хемиски институт
 Београд

Примљено 31 децембра 1955

S U M M A R Y

A new Method for the Separation of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium by Paper Chromatography. Part II

by

Gjorgje Stefanović and Tomislav Janjić

In a recently published paper we proposed that the separation of alkaline-earth metals be performed on paper impregnated with certain salts (1).

In order to simplify this method we attempted to perform the chromatographic separation on untreated paper and to add salts directly to the solvent. The best results were obtained with lithium salts.

Complete separation of all the elements can be achieved by means of the following solvents:

1. 80 ml of ethanol*) + 20 ml of water + 2 g of LiCl.
R_f values: Mg - 0,73; Ca - 0,50; Sr - 0,26 and Ba - 0,12.
2. 75 ml of ethanol + 25 ml of water + 2 g of LiCl.
R_f values: Mg - 0,80; Ca - 0,60; Sr - 0,37 and Ba - 0,20.
3. 80 ml of ethanol + 20 ml of water + 2 g of LiBr.
R_f values: Mg - 0,76; Ca - 0,55; Sr - 0,32 and Ba - 0,14.
4. 75 ml of ethanol + 25 ml of water + 2 g of LiBr.
R_f values: Mg - 0,79; Ca - 0,64; Sr - 0,43 and Ba - 0,23.
5. 85 ml of ethanol + 15 ml of water + 2g of LiJ.
R_f values: Mg - 0,77; Ca - 0,62; Sr - 0,36 and Ba - 0,16.
6. 80 ml of ethanol + 20 ml of water + 2g of LiJ.
R_f values: Mg - 0,85; Ca - 0,69; Sr - 0,51 and Ba - 0,26.
7. 80 ml of ethanol + 20 ml of water + 2 g of LiNO₃.
R_f values: Mg - 0,86; Ca - 0,69; Sr - 0,41 and Ba - 0,16.

The separation was performed by the method of ascending chromatography, on paper Whatman No 1.

The elements should be dissolved in water in the form of chlorides (0,3 M). The development is made by the use of pyrogallol (1).

The time of separation is 3 hours, and the temperature 22-22°.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received Dezember 31, 1955

Литература

- 1) *Стефановић Б., Јаковић Т.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) 20, 569, (1956).

*) Absolute ethanol.

„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
<i>Velimir D. Canić, Milan B. Andelković and Vasilije B. Golubović: The Dissociation Constants of some Pyridine Derivatives</i>	71
<i>Yvonne Khouvine: Constitution chimique de nucleoprotéides</i>	91
<i>Borivoje L. Bastić and Vasilije B. Golubović: Condensation of Quinolinic Acid anhydride with 3,4-toluene-diamine, and hydrolysis of the obtained lactam</i>	100
<i>Slobodan D. Radosavljević, Milosav D. Dragojević and Mihailo S. Jacović: A Method of Preparing Contact Masses suitable for organosilicon halides Production</i>	104
<i>Ivan Berkeš and Persida Berkeš-Tomašević: The Effect of Insulin on the Fermentation of Yeast</i>	109
<i>Persida Berkeš-Tomašević and Majda Kalpakdžijan: Separation and Identification of Amino Acids in Serum</i>	114
<i>Branimir T. Milićević und Olga D. Vitorović: Refraktometrische Pflanzenschutzmittelanalyse. I. Lindanbestimmung</i>	119
<i>Dušan M. Rančić: An Improvement of the Sprengel-Babo pump</i>	123
<i>Gjorgje Stefanović and Tomislav Janjić: A new Method for the Separation of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium by Paper Chromatography. Part II</i>	127

Comité de Rédaction:

Prof. Dr. Ing. *D. Delić*, Prof. Ing. *Dj. Dimitrijević*, Prof. Dr. *A. Horovic*, Prof. Dr. *A. M. Lecco*, Chim. Dipl. *M. Millić*, 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*

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 Уредништво прихватило 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1956 годину, за књигу 21 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

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

Цена једној свесци за ФНРЈ је **240** 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 ко Народне банке ФНРЈ, број 102-Т-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. факс 494, телефон 44.728.

Штампа Београдски графички завод — Београд

540.57

2

THE JOHN CRERAR LIBRARY

MAR 5 1957

**ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD**

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1 9 5 6

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

„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетска, Хемиској институтска и Институтска за угаљ у Београду.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Панче Кирков, Дивна Констјантинска-Ташковска, Нага Чумбелић-Гицова и Александра Виларова-Бабамова</i> : Експериментално испитивање утицаја састава раствора и растварача на механизам електрохемских промена на капљућој живиној електроди. I. Промена електрокапиларитета у систему 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник.....	129
<i>Панче Кирков, Нага Чумбелић-Гицова, Дивна Констјантинска-Ташковска и Александра Виларова-Бабамова</i> : Експериментално испитивање утицаја састава раствора и растварача на механизам електрохемских промена на капљућој живиној електроди. II. Потенцијал извајања и пренапетост водоника у систему 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник.....	141
<i>Боривоје Л. Басић, Радомир П. Шайер и Василије Б. Голубовић</i> : Реактивност ароматских нитрила при кондензацијама са <i>o</i> -фенилендиамином.....	151
<i>Борђе Стефановић, Пејтар Прекајски и Михаило Љ. Михаиловић</i> : Производи добивени при оксидацији 1,4-диоксихинолина и његових деривата.....	157
<i>Миленко В. Шушић и Зоран Б. Максимовић</i> : Директно поларографско одређивање бакра у сировинама и производима Борског Рудника.....	165
<i>Борђе Маширевић</i> : Липа (<i>Tilia grandifolia</i>) као сировина за производњу целулозе.....	171
<i>Душан М. Ранчић</i> : Компаративна манометарска метода за мерење густина течности.....	187

Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димићријевић, проф. др А. М. Лeko, 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. Тушунчић, проф. др А. Хоровић

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА САСТАВА
РАСТВОРА И РАСТВОРАЧА НА МЕХАНИЗАМ ЕЛЕКТРО-
ХЕМИСКИХ ПРОМЕНА НА КАПЉУЊОЈ ЖИВИНОЈ
ЕЛЕКТРОДИ

I. Промена електрокапиларитета у систему 1,4-диоксан-вода
и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник

од

Панче Киркова, Дивне Константинове-Ташковске, Наде Чумбелић-Гигове
и Александре Виларове-Бабамове

Промене које настају на капљућој живиној електроди током процеса поларизације карактерисане су са два битно различита процеса — пуњењем електричног двојног слоја и процесом неутрализације јона (1—5). Манифестација тих процеса испољује се формално и у I-V дијаграму различитим током криве. На чврстим електродама процес формирања и пуњења електричног двојног слоја је функција грађе електродне површине и природе и састава раствора у који је електрода уроњена. Уз константну електроду зависиле електричне особине двојног слоја, које су дефинисане величином кондензаторског капацитета двојног слоја, потенцијалом излучивања јона, величином *H*- и *D*-слоја, јонским градиентом у *D*-слоју, дебљином двојног слоја и константом диелектрицитета у *D*-слоју, од природе и састава растварача у који је електрода уроњена (6—15). На капљућој живиној електроди промена у структури електричног двојног слоја утиче и на промену површинског напона у граничном слоју жива-раствор, што може служити као мера за утицај растварача на промене у електричном двојном слоју, односно за особине растварача (16, 17).

Анализе објављених радова многих истраживача, као и резултати ранијих истраживања аутора (14, 15) показују да на електрични двојни слој утичу како састав раствора електролита, тако и природа растварача. Уопште, раствор утиче на структуру и величину електричног двојног слоја у зависности од природе растворене материје и структуре самог растварача. То значи, да ће променом растварача и растворене материје на капљућој живиној електроди доћи до промене у електрокапиларној кривој, што је мерило за промене структуре раствора.

Овај утицај је могућан, јер молекули растварача у јаком електричном пољу, иако су сви углавном мономолекулски оријентисани, чине полимере чији је полимерни број, као и облик полимеризације дефинисан термодинамичком равнотежом у систему, као факторима који утичу на равнотежни процес полимеризације, односно деполимеризације (18—24).

Вода је према неким ауторима полимеризована и чини основне елементе октаедра, који са своје стране граде секстете молекула воде у течном стању (19). У присутности додатака који се лако хидратишу долази до промене у структури воде услед стварања кополимера. Ови кополимери разликују се од полимера воде са структурног и енергетског становишта, што се испољава и у промени површинског напона на граници жива — раствор.

Обзиром да у чистим смешама растварача долази до формирања двојног слоја и стварања потенцијалне разлике између електроде и течности, треба очекивати да ће у разним смешама растварача, односно разним растворима доћи до разних потенцијалних разлика на граници електрода — течност. Додатком јона та ће се разлика повећати услед даље промене унутрашње структуре раствора, због чега долази до промене електричног двојног слоја, односно електрични двојни слој се мења са променом сачинитеља који га граде. У овом случају ради се о промени групације молекула растварача (16—25).

Наши експериментални резултати односе се на испитивања у систему 1,4-диоксан-вода. Изабрана су ова два растварача из више разлога. Основни наш циљ био је, да се утврди утицај промене у структури раствора, с обзиром на полимеризациони степен молекула, а диоксан и вода у томе погледу пружају велику могућност због чисто морфолошке промене структуре с једне стране, а с друге стране зато што је диоксан неполаран растварач, док је вода изричито поларна. Константа диелектрицитета диоксана износи 3, а воде 88, а осим тога они имају и низ других сличних физичко-хемијских константи (26, 27).

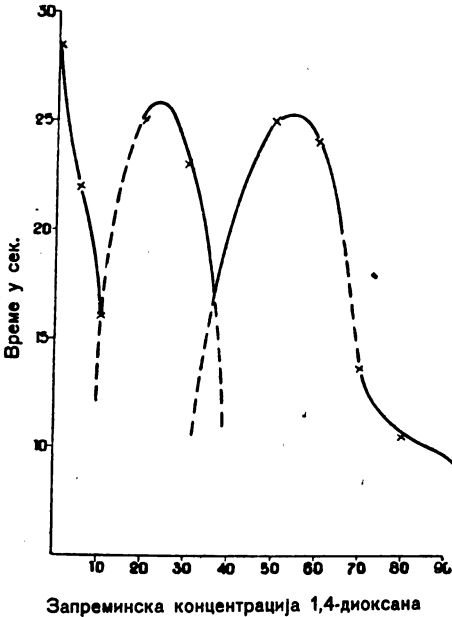
Диоксан с обзиром на велику разлику поларитета према води утиче и на укупни дипол кополимеризата воде и диоксана, што у крајњој линији мења понашање ових молекулских групација у електричном пољу (25). 1,4-диоксан и вода мешају се у свим односима сасвим лако, и због тога ће на граници смеше раствор - капљућа живина електрода промена електрополаритета бити условљена претежно различитом структуром електричног двојног слоја услед различитог међусобног односа молекула диоксана и воде, а не променом концентрације једне компоненте у граничном слоју услед њене смањене растворљивости у течној фази, што је у овом случају искључено због неограничене међусобне растворљивости, и због непостојања степена засићености

Експериментални део

Мерења су вршена на капљућој живиној електроди, са стакленом капиларом пречника $0,05\text{ mm}$. Електрокапиларна крива одређивана је у релативним односима, мерењем брзине капања, на основу којих је података одређено време пораста једне капи од тренутка откљдања до тренутка падања.

За прављење раствора употребљена је три пута дестилисана вода специфичне проводљивости мање од $0,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на температури од 18° . Хемиски чист диоксан фирме Carlo Erba дестилисан је пре сваке употребе, и фракција са тачком кључања између $101,5\text{--}102,1^\circ$ сматрана је чистом и као таква је употребљавана.

Раствори су прављени у запреминским процентима од 5% , $1,4$ -диоксана до 95% . Мерења су вршена у чистом диоксану и у чистој води.



Слика 1 Figure

Зависност електрокапиларитета од концентрације диоксана у смеси чистих растварача

Electrocapillarity dependence on the concentration of dioxan in mixtures of pure solvents

Раствори са киселином прављени су додавањем воденог раствора $10^{-3} N$, $10^{-1} N$ и $5 N$ хлороводоничне киселине у смешу растварача, при чему је запремина додатог раствора киселине урачуната у запремину воде. Промене запремине које настају додатком хлороводоника су мање од 1% , те су занемарене.

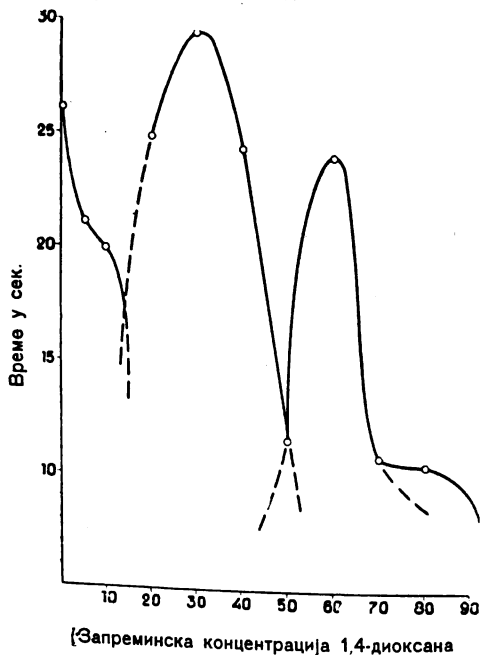
Поларизација је вршена апаратом за поларографска одређивања, стем што је употребљен линеарни потенциометар са ручним помицањем (17).

Мерења су вршена галванометром са огледалом унутрашњег отпора од 827Ω и са осетљивошћу од $6,5 \cdot 10^{-3} A$ по јединици скале. Тачност читања на потенциометру је $\pm 0,8 \cdot 10^{-3}$ делова скале од 100 cm . Напон на крајевима моста мењан је на $2 V$, $4 V$ и $6 V$ према проводљивости раствора.

Напон на крајевима потенциометра контролисан је волтметром са тачношћу од 10^{-3} V. Током мерења напон на мосту контролисан је повремено потенциометрички.

Брзина капања је одређивана као средња вредност од 3 мерења за време капања 10 односно 50 и 100 капи за одређену висину живиног стуба. Време је одређивано штоперцом. Висина стуба је одржавана константном и током мерења једне електрокапиларне криве није варијала више од $\pm 0,05$ cm, док између низа мерења отступања нису била већа од $\pm 0,02$ cm.

Мерења су вршена у атмосфери азота добијеног из бомбе, који је чишћен од кисеоника свежим алкалним раствором пирогалола. Водоник је добијан из Киповог апарата са р. а. гранулама цинка фирме Carlo Erba и са хлороводоничном киселином р. а. И водоник је чишћен на исти начин. Како са овако очишћеним гасовима нису добијени адсорпциони максимуми кисеоника, сматрано је да је чишћење гасова од кисеоника било задовољавајуће.



Слика 2 Figure

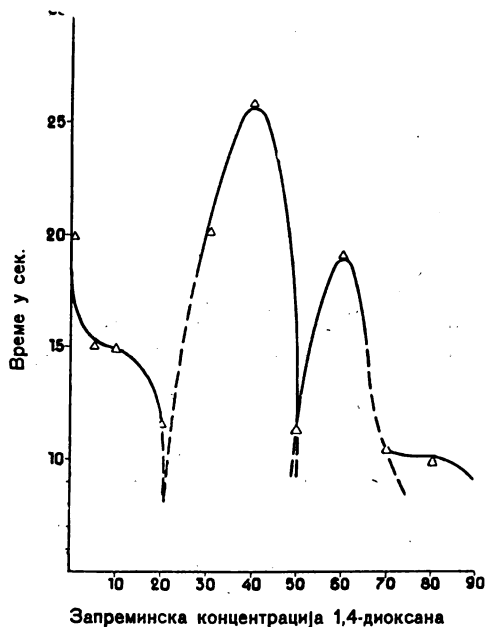
Зависност електрокапиларитета од концентрације диоксана у смешама чистих растварача, уз додатак 10^{-5} N HCl

Electrocapillarity dependence on the concentration of dioxane in mixtures of pure solvents on addition of 10^{-5} N HCl

Резултати мерења дати су графички на сликама 1, 2, 3 и 4. Приказани резултати добијени су из t - v кривих (време капања — напон) у тачки где је тангента хоризонтална ($\frac{dt}{dv} = 0$), односно у тачки електрокапиларног максимума и показују максимални површински напон, односно најмању брзину капања.

Дискусија резултата

Резултати приказани на сл. 1, 2, 3 и 4 показују да промене величине електрокапиларног максимума у зависности од концентрације 1,4-диоксана имају једнаки редослед, независно од концентрације хлороводоника. У почетку са додатком диоксана долази



Слика 3 Figure

Зависност електрокапиларитета од концентрације диоксана у смеси чистих растварача, уз додатак $10^{-3} N HCl$

Electrocapilarity dependence on the concentration of dioxan in mixtures of pure solvents on addition of $10^{-3} N HCl$

до промене висине електрокапиларног максимума у зависности од концентрације, што је дато општим изразом

$$E_k - E_0 = K \frac{C_k - C_0}{(C_k - C_0)^2 - n} \dots \dots \dots (1)$$

где је E_k — висина електрокапиларног максимума, C_k = концентрација диоксана у запреминским процентима, C_k, C_0, K и n константе зависне од концентрације киселине, с тим што су K и n цели реални бројеви. Према томе за израз (1) може се писати

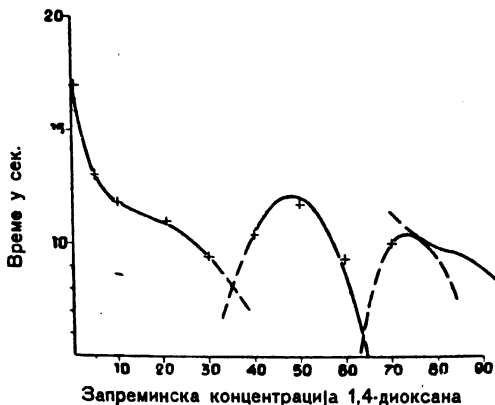
$$E_k - f_1(C_{HCl}) = f_2(C_{HCl}) \frac{C_k - f_3(C_{HCl})}{C_k - f_4(C_{HCl})^2 - F_4(C_{HCl})} \dots \dots (2)$$

У логаритамском облику овај израз би имао облик
 $\log (E_k - E_o) = \log K + \log (C_k - C_o) - \log [(C_k - C_o)^2 - n] \dots (3)$

или

$$\log [E_k - f_1(C_{HCl})] = \log f_2(C_{HCl}) + \log [(C_k - f_3(C_{HCl})) - \log [(C_k - f_4(C_{HCl}))^2 - f_4(C_{HCl})] \dots (3a)$$

Упореди ли се први део криве са сл. 1, 2, 3 и 4, како је приказано на сл. 5 добија се фамилија кривих које се разликују једино по константи K и n .



Слика 4 Figure

Зависност електрокапиларитета од концентрације диоксана у смеси чистих
 растварача, уз додатак $10^{-1} n HCl$

Electrocapillarity dependence on the concentration of dioxan in
 mixtures of pure solvents on addition of $10^{-1} N HCl$

Расставимо ли аналитичке вредности тих кривих на компоненте добијамо општи израз

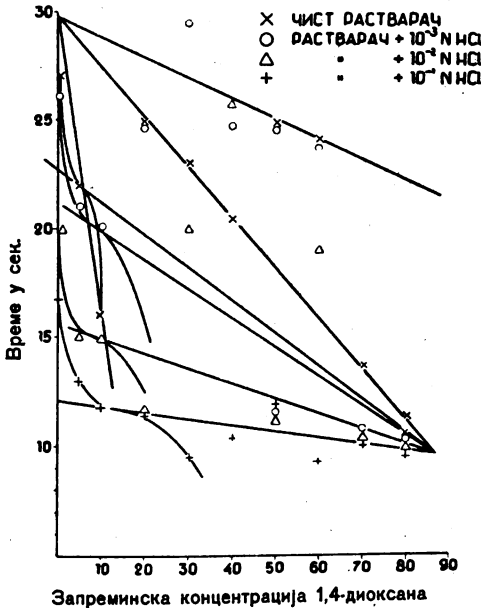
$$E_k - E_o = \frac{K}{\sqrt{n}} \left(\frac{1}{x - \sqrt{n}} + \frac{1}{x + \sqrt{n}} \right) \dots (4)$$

Како се из сл. 5 види долази и са киселином и без ње додатком диоксана до промене у електрокапиларном максимуму, што значи и у структури електричног двојног слоја, односно раствора, али се тај утицај испољује у мањој мери када има мање јона (17).

Ако додатком диоксана долази до промене у структури полимеризата молекула воде и тај утицај је све изразитији, онда је то вероватно условљено ахезијом диоксана са молекулима воде и тиме је смањен утицај поларне оријентације молекула воде према јонима. Да је овај утицај те врсте показује и чињеница што се тангенте у тачки инфлексције те фамилије кривих секу у заједничкој тачки која се налази око 90 % диоксана, што значи да се утицај јона сузбија повећањем концентрације поларног растварача.

У том смислу као доказ може служити чињеница да се са повећањем концентрације јона хлороводоника подручје кривих проширује, т.ј. инфлексција помера ка повећаним концентрацијама диоксана, што значи да диоксан долази мање до утицаја због своје неполарности, од поларних молекула воде.

До истог се закључка може доћи и анализом једначина (1) и (4) из којих се види да са повећањем концентрације јона долази с једне стране до смањења утицаја атхезије молекула диоксана и воде, а с друге стране ови утичу на деполимеризацију молекула



Слика 5 Figure

Међусобна веза промена висине електрокапиларних максимума у зависности од концентрације диоксана и воде за разне концентрације HCl-а

Relation between change of height of the electrocapillari maximum in dependence on the concentration of dioxan and water with different concentrations of HCl

и на стварање комплекса. У прилог овоме се може узети и чињеница што додатком диоксана изван првог подручја деловања раније наведених кривих, следује ново подручје у коме се повећава електрокапиларни максимум са још по једним максимумом, тиме што се наведени максимум помиче у подручје већих концентрација диоксана. Тај се максимум понавља са додатком киселине тако да је његов износ у апсолутним вредностима мањи (види сл. 1, 2, 3 и 4). Да се овде ради о четири квантитативно различита процеса говори и чињеница што се за сваки низ промена

може пронаћи зрак са истим исходиштем, како је то показано на сл. 5. У прилог томе да наступају исте квалитативне промене говори и чињеница што ти зраци имају заједничко исходиште, док централни зрак спаја исходиште зракова који чине тангенте у тачки инфлексije почетних кривих које се виде на сл. 5. Као још једна потврда оваквом посматрању може се узети и чињеница што и у подручју малих концентрација воде и диоксиана има сличних кривих као у малим концентрацијама диоксиана у води, само су криве са обрнутим предзнаком и са двоструким вредностима константе пропорционалности K . Уз то, максимум који следује после почетне криве на страни воде је изразитији него на страни диоксиана.

Процеси који следују након почетних, могу се претставити у општем облику као

$$M_{o_1} - M_{k_1} = K_1 (S_{k_1} - S_{o_1})^{2m} \dots \dots \dots (5)$$

односно:

$$M_{o_2} - M_{k_2} = K_2 (S_{k_2} - S_{o_2})^{2m} \dots \dots \dots (5a)$$

где је M_{k_1} = брзина капања у максимуму за веће концентрације воде, а M_{k_2} = за мање концентрације воде. M_{o_1} и M_{o_2} су константе зависне од концентрације хлороводоника као и S_{o_1} и S_{o_2} док су K_1 и K_2 односно m_1 и m_2 цели реални бројеви зависни од концентрације киселине.

Из досада наведеног види се да додатак неполарног диоксиана води, односно додатак хлороводоника изазива промене у структури раствора. Интересантно је напоменути да до тих промена долази код одређеног односа диоксиана у води и хлороводоника, како је показано у табlici 1.

Таблица 1 Table

Утицај концентрације хлороводоника на концентрацију диоксиана у смешама код којих настају промене у току кривих које предочују зависност висине електрокапиларног максимума од састава смеше.

Концентрација HCl -а	Запремнски % диоксиана		
	у првој инфлексiji	у првом максимуму	у другом максимуму
0 n	5	25	55
$10^{-5} n$	7,5	34	60
$10^{-3} n$	10,0	40	65
$10^{-1} n$	15,0	49	74

Важно је напоменути да се повећањем концентрације диоксиана не мења површински напон линеарно, односно структура двојног слоја, што је у непосредној вези са структуром раствора (19—21). Ова се чињеница може узети као доказ да у смеси диоксиана и воде постоје четири енергетски стабилне модификације у односима молекула, које се испољују са четири типа кривих, и то са по два пара једнаких. Прве две би одговарале разградњи

основних структура воде, односно диоксана (крајње криве), а друге две (криве у средини) формирају кополимеризата. Два максимума изражавају највероватнији однос концентрација стабилних кополимеризата за дати раствор. Први максимум услед разлике поларитета воде и диоксана мења се додатком киселине другачије код малих концентрација (испод 10^{-5} у HCl) него код већих концентрација. То је вероватно условљено већим бројем поларних молекула растварача, јер то није тако изражено у другим максимумима где је концентрација диоксана већа.

Да до ових промена у структури раствора заиста долази говори и чињеница, што се сличне појаве дешавају и у другим системима што ће бити на другом месту показано.

Извод

Испитиване су електрокапиларне промене на капљућој живиној електроди у смеси 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник. При томе је утврђено да се висина електрокапиларног максимума правилно мења у зависности од концентрације диоксана, при чему се могу разабрати четири независна подручја промена која се могу карактерисати општим изразима.

Та четири подручја промена имају међусобну сличност у томе што при малим концентрацијама диоксана односно воде постоје сличности које су дате кривама са инфлексцијама, а при већим концентрацијама кривама са максимумима. Додатком хлороводоника ток тих кривих се не мења већ се само помичу њихове тачке екстремних промена ка повећаној концентрацији диоксана. Између концентрације диоксана и хлороводоника и величине електрокапиларног максимума, израженог у релативним јединицама брзине капања, за подручје малих концентрација 1,4-диоксана, односно воде, постоји зависност која се може приказати општим изразом

$$E_k - f_1(C_{HCl}) = f_2(C_{HCl}) \frac{C_k - f_3(C_{HCl})}{C_k - f_3(C_{HCl})^2 - f_4(C_{HCl})}$$

а за веће концентрације изразом

$$M_o - f_1(C_{HCl}) = f_2(C_{HCl}) [S_{k_1} - f_3(C_{HCl})]^2 f_4(C_{HCl})$$

Ове промене постављене су у вези са структуром и променама у растворима с тим што се претпостављају четири могуће структуре у раствору и то две за чисте раствараче (диоксан и вода) и две за два типа кополимеризата, један за мање а други за веће концентрације диоксана.

Медицински факултет
Институт за хемија
Лабораторија за физичка хемија
Скопје

Примљено 28 јануара 1956

SUMMARY

Experimental Investigation of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarization Process on the Dropping Mercury Electrode

I. Change of the electrocapillarity in mixtures of 1,4-dioxan- H_2O and 1,4-dioxan- H_2O - HCl

by

Panče Kirkov, Divna Konstantinova-Taškovska, Nada Čumbelić-Gigova
and Aleksandra Vilarova-Babamova

The relation between the composition of mixtures, H_2O -1,4-dioxan- HCl , and electrocapillarity on the dropping mercury electrode has been investigated.

The graphical interpretation of the results, showing a dependence between the maximum of the electrocapillarity curve and the percentage of 1,4-dioxan in the mixtures, could be expressed by two equations

$$E_k - f_1(C_{HCl}) = f^2(C_{HCl}) \frac{C_k - f_3(C_{HCl})}{C_k - f_3(C_{HCl})^2 - f_4(C_{HCl})}$$

and

$$M_o - f_1(C_{HCl}) = f_2(C_{HCl}) [S_{k_1} - F_3(C_{HCl})]^2 f_4(C_{HCl})$$

These are equations of two pairs of curves from four different structures of liquid mixtures.

One pair of curves applies on structures of pure liquids, the other one on different molecular copolymers between H_2O and 1,4-dioxan. By this relation has been interpreted the crystalline polymers and copolymer structures of liquid mixtures of H_2O -1,4-dioxan and H_2O -1,4-dioxan- HCl .

Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Department of Physical Chemistry
Skopje

Received January 28, 1956

Литература

- 1) *Glasstone, S.*, Textbook of Physical Chemistry, D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto - New York - London (1946)
- 2) *Frumkin, A.*, Trans. Faraday Soc., 36, 117 (1940)
- 3) *Frumkin, A.*, Z. Phys. Chem. A, 164, 121 (1933)
Frumkin, A., Z. Phys. Chem. A, 160, 116 (1932)
- 4) *Grimley, T. B.*, *Mott, N. F.*, Discussion Faraday Soc., No. 1, 3 (1947)
Hickling, H., Trans. Faraday Soc., 33, 1540 (1937)
Grahame, D. C., J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946)

- 5) *Stern, O.*, Z. Elektrochemie, **30**, 508 (1924)
Robertson, D. W., J. Elektrochem. Soc., **100**, 194 (1953)
Kimball, E. G., Glasstone, S., Glasser, A., J. Chem. Phys., **9**, 91 (1941)
- 6) *Onsager L.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936)
- 7) *Rorsons, R.*, J. Chem. Phys., **49**, C, 82 (1952)
- 8) *Kirkwood, O.*, J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939)
Kirkwood, O., J. Chem. Phys., **11**, 175 (1943)
- 9) *Bockris, O'M. J., Bowher-reed J., Kitchner J. A.*, Trans. Faraday Soc., **47**, 184 (1951)
- 10) *Bockris O'M. J., Conway B. E.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 724 (1952)
- 11) *Bockris, O'M. J.*, Discussion Faraday Soc., No. **1**, 95 (1947)
- 12) *Bockris, O'M. J.*, Discussion Faraday Soc., No. **1**, 229 (1947)
- 13) *Bockris, O'M. J., Watston, G. H.*, J. Chem. Phys., **49**, (C), 41 (1952)
- 14) *Karsulin, M., Kirkov, P.*, XIII. Intern. Congress Appl. and Pure Chem., Stockholm, (1953)
- 15) *Kirkov, P.*, Disertacija, Zagreb, 1954
- 16) *Bockris, O'M. J., Ammor, J. A.*, Trans. Faraday Soc., **47**, 756 (1951)
- 17) *Grahame, D. C.*, Chem. Rev., **41**, 441 (1947)
- 18) *Bowden, F. R., Grew, K. F. W.*, Discussion Faraday Soc., No. **1**, 91 (1947)
- 19) *Cook, H. F.*, Trans. Faraday Soc., **47**, 751 (1951)
- 20) *Gurney, W. R.*, Ionic Processes in Solution, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York - Toronto - London, 1953
- 21) *Smith, W. I.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 683 (1952)
- 22) *WyMan, J.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1483 (1936)
- 23) *Böttcher, F. J. C.*, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam - New York, 1952
- 24) *Audrieth, L. F., Kleinberg, J.*, Non-Aqueous Solvents, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953
- 25) *Bockris, O'M. J., Watston, G. H.*, J. Chem. Phys., **49**, (C), 71 (1952)
- 26) Intern. Crit. Tables, Ed. 1948
- 27) *Lange Handbook of Chemistry*, Published by Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio, 1952

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА САСТАВА РАСТВОРА И РАСТВОРАЧА НА МЕХАНИЗАМ ЕЛЕКТРО- ХЕМИСКИХ ПРОМЕНА НА КАПЉУЋОЈ ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

II. Потенцијал издвајања и пренапетост водоника у систему 1,4-диоксан-вода и 1,4-диоксан-вода-хлороводоник

од

Панче Киркова, Наде Чумбелић-Гигове, Дивне Константинове-Ташковске
и Александре Виларове-Бабамова

На потенцијал издвајања водоника као и на његову пренапетост утиче више фактора (1—10). Најосновнији су природа и састав раствора и карактеристике електроде (1—10). Ако се искључе физички услови у којима се налази раствор, потенцијал издвајања и пренапетост водоника зависе од активности, покретљивости и степена хидратације водоникових јона (11—15). Према томе на електродне процесе при издвајању водоника састав раствора, односно његова структура имају претежни утицај. На активност и покретљивост водоникових јона особито делује молекулска грађа раствора и растварача. Наиме, познато је да је такозвана „супрапроводљивост водоника“ у вези са особинама молекула и заснива се на појави познатој под именом *Grotthus*-ов механизам. Привидна брзина кретања водоника у растворима чији молекули могу да отпусте протоне, као што је то случај са водом, може се смањити ако се на неки начин молекули воде фиксирају и тиме смањи њихова могућност преношења протона са молекула на молекул.

Позната је чињеница да већи молекули који могу да отпусте протон, као на пример алкохоли, имају мање изражену наведену способност од воде. Ако се омогући везивање молекула воде са молекулима који немају могућност одавања протона, то ће се и у том случају смањити привидно већа покретљивост водониковог јона.

Сасвим је разумљиво да ће овакав додаток других растварача утицати на структуру електричног двојног слоја, јер се таквим додатком растварача мења првобитни унутарњи распоред у течности. Да је то тачно говоре многе чињенице не само у погледу промене покретљивости јона и структуре електричног двојног слоја, него и промене електрокапиларитета, активности јона и слично (16, 17).

Ради разјашњења прве улоге унутарње грађе раствора од особито је интереса и механизам издвајања јона чија се спољна афирмација састоји у промени потенцијала издвајања, пренапетости и зависности пренапетости од брзине издвајања јона. Ако се поларизација врши довољно полагано да би се отстранили ефекти који настају услед концентрационе поларизације, на електродама на којима се под нормалним околностима појављује велика пренапетост (н. пр. жива), могуће је пратити све горње промене у великом подручју потенцијала и на тај начин боље уочити зависност тих процеса од састава, односно структуре раствора (18, 19).

Једна од најважнијих особина молекула растварача која утиче на механизам електродних процеса је поларност (диполни моменат). Управо ради тога у нашим почетним испитивањима предузели смо студију потенцијала издвајања и пренапетости водоника у смеси вода-1,4-диоксан. Ова смеша растварача пружа велику предност због својства диоксана и воде да се мешају у свим односима и због тога што имају низ заједничких карактеристичних особина. Структурно се они понашају слично због сличног унутарњег распореда у раствору и због могућности изоморфне замене диоксана водом и обрнуто (20, 21). При томе добивени кополимеризати различито се понашају према водониковим јонима и према електричном пољу, факторима који претежно утичу на механизам електродних процеса, особито на механизам издвајања водоника и његову пренапетост.

За оваква испитивања капљућа живина електрода има ту предност што се електродна површина стално обнавља, што искључује могућност грешке услед промене у структури електродне површине током поларизације, а водоник се на њој и при малим густинама струје издваја уз велику пренапетост, те се на тај начин проширује подручје истраживања потенцијала како процеса пуњења двојног слоја, тако и самог процеса издвајања водоникових јона.

Експериментални део

Испитивања су вршена на температури око 18° са капљућом живином електродом и раније описаном апаратуром за поларографска испитивања (22). Употребљена је стаклена капилара пречника $0,05 \text{ mm}$, а рађено је са висином стуба живе од 30 cm , 40 cm и 60 cm . Са овом апаратуром су одређене I-V криве постепеном поларизацијом у атмосфери азота и водоника. Пре употребе наведени гасови чишћени су алкалним раствором пирагалолда и сушени концентрованом сумпорном киселином, а пре увођења у електролитичку ћелију прани су употребљеним смешом растварача.

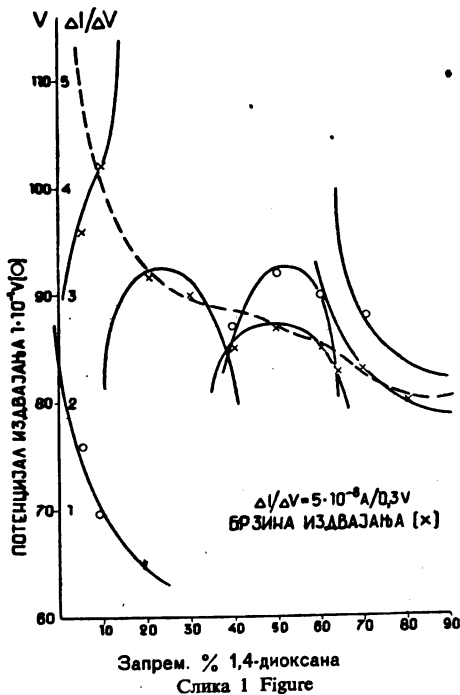
Чистоћа употребљене дестилисане воде контролисана је одређивањем проводљивости. За припрему раствора употребљена је вода чија је проводљивост испод $0,2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Употребљени диоксан је био хемиски чист, фирме Carlo Erba.

За одређивање поларизационе криве употребљен је потенциометар са тачношћу читања од $0,2 \cdot 10^{-3}$ делова скале. Поларизација је вршена са напонима од 2 V , 4 V и 6 V , у зависности од проводљивости раствора. Јачина струје одређивана је галванометром са огледалом типа Dr. Lange са унутрашњим отпором од 860Ω и осетљивошћу од $6,5 \cdot 10^{-9} \text{ A}$.

Раствори су припремани у запреминским односима од 50% до 95% диоксана у води. Контракције запремине су занемарене.

Свако мерење вршено је после засићења раствора инертним гасом. Као анода употребљена је платинска електрода, величине $3 \cdot 1,5 \text{ cm}$, дебљине

лзма од 0,005 ст, затопљена у стаклену цев са бакарним изводом. Пре неког изза мерења платинска електрода је чипљена конц. азотном киселином, вишеструко је прана редестилисаном водом и жарена у оксидационом пламену. Тако ужарена електрода поново је прана редестилисаном водом и пре употребе чувана је 24 часа у чистој води. Пре употребе електрода је прана у испитиваном раствору. Искључен је био додир аноде са живом која откапљује да не би настале секундарне појаве.



Слика 1 Figure

Зависност потенцијала (o) и брзине издвајања (x) водоника од састава смеше чистих растварача

Dependence of potential (o) and liberation rate of hydrogen (x) on the composition of mixtures of pure solvents

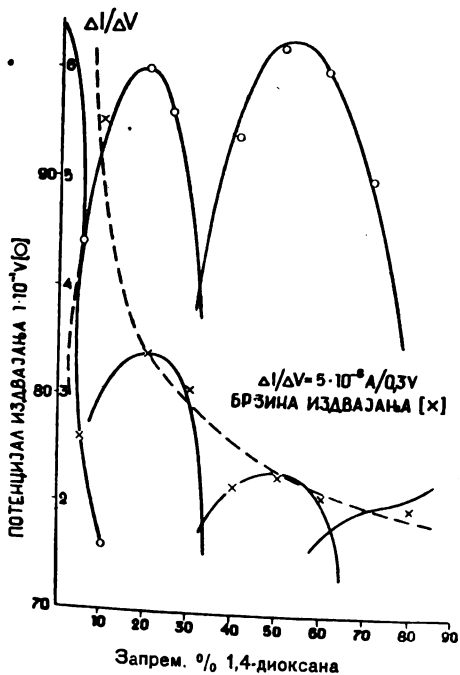
Киселина је додавана воденим раствором хлороводоника, с тим што је у запремину воде урачуната и запремина киселине. За ту сврху употребљени су раствори 10^{-3} , 10^{-1} и 5 л хлороводоничне киселине. Контракција је занемаривана.

Из добивених I-V кривих методом тангенте одређен је потенцијал издвајања водоника и однос између брзине издвајања (количине протекле струје) и промене потенцијала, који су приказани графички на сл. 1, 2, 3 и 4.

Нагиб криве издвајања водоника одређен је средњим вредностима максималне и минималне струје (струје у тренутку капања живине капи и без капи) при одређеном поларизационом потенцијалу.

Дискусија резултата

Резултати показани на сл. 1, 2, 3 и 4 потврдили су наша очекивања, да при одређеним концентрацијама растварача настају промене које су карактерисане са четири различита односа воде и диоксиана (22), који се мењају додатком хлороводоника.



Слика 2 Figure

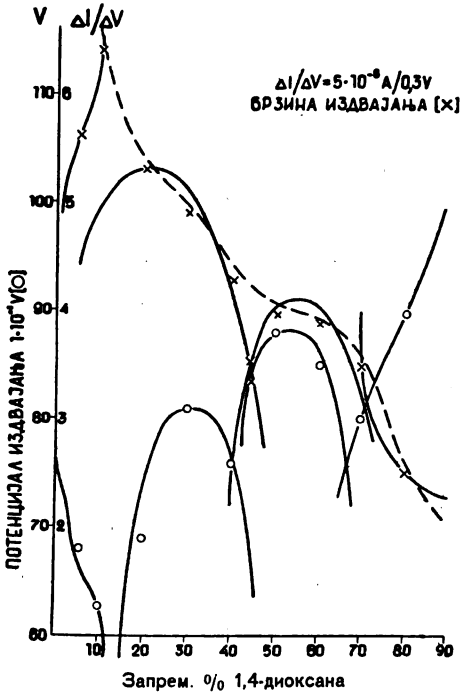
Зависност потенцијала (o) и брзине издавајања (x) водоника од састава смеше чистих растварача уз додаток 10^{-5} n HCl.

Dependence of potential (o) and liberation rate of hydrogen (x) on the composition of mixtures of pure solvents on addition of 10^{-5} N HCl

При томе додаток хлороводоника уз константну концентрацију диоксиана смањује потенцијал издавајања водоника у складу са Nernst-овом једначином, док при константној концентрацији хлороводоника додаток диоксиана мења тај потенцијал у износима који зависе од састава смеше растварача.

Диоксан мења потенцијал издавајања водоника али не у линеарној зависности, него га чини негативнијим и позитивнијим, како то показују четири различите криве од којих две имају максимум. Услед оваквог неједнаког деловања хлороводоника и

диоксана, њихово суперпонирање условљује промене за чије је разјашњење потребно имати у виду промене активности водоникових јона у зависности од концентрације диоксана, односно хлороводоника. Тек после тих сазнања могуће је дати тумачење резултата у зависности од структурних промена у раствору.



Слика 3 Figure

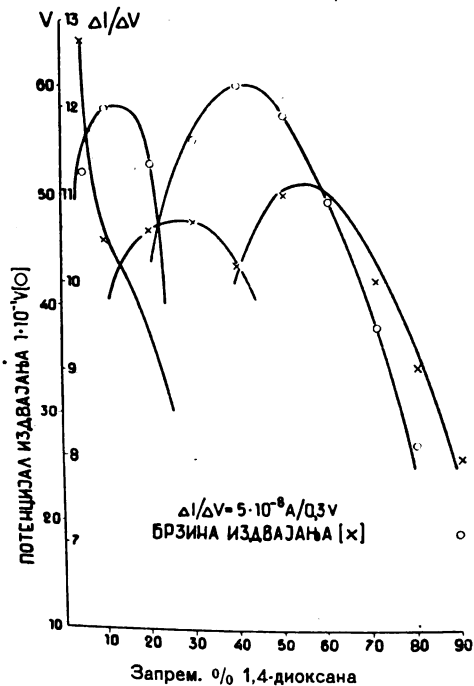
Зависност потенцијала (o) и брзине издавајања (x) водоника од састава смеше чистих растварача уз додатак 10^{-3} N HCl

Dependence of potential (o) and liberation rate of hydrogen (x) on the mixtures of pure solvents on addition of 10^{-3} N HCl

Према мерењима *Akörffeld*-а и других аутора у раствору диоксан-вода настаје смањење активности у зависности од концентрације компонената, како киселине тако и диоксана. Ова промена у активности јона тумачи се смањеном хидратацијом водоникових јона услед додатка неполарног растварача, и ако неки аутори сматрају да се може и диоксан поларизовати, односно превести у поларан облик. Ова могућност лежи у особини диоксана да може постојати у два таутомерна облика. На основу овога може се закључити да је могућа оријентација диоксана у електричном пољу, односно у пољу јона, али је она незнатна према

оријентацији поларног молекула воде. И управо из тих разлога сваким додатком диоксиана смањује се активност водоникових јона и ако не у линеарној зависности. Према томе у овом систему постоји једна компонента утицаја која смањује активност односно потенцијал издвајања водоника. Паралелно са смањњем активности смањује се и покретљивост водоникових јона.

Што се тиче саме пренапетости, у овом случају је она најчешће везана за густину струје и проводљивост раствора, па према томе у овим системима треба очекивати да се пренапетост



Слика 4 Figure

Зависност потенцијала (o) и брзине издвајања (x) водоника од састава смеше чистих растварача уз додаток 10^{-1} и NHCl .

Dependence of potential (o) and liberation rate of hydrogen (x) on the composition of mixtures of pure solvents on addition of 10^{-1} NHCl .

повећава са повећаном концентрацијом диоксиана. Овакво очекивање је сасвим оправдано и експериментални резултати га потврђују. Наиме, додатком диоксиана смањује се пренапетост и повећава потенцијал издвајања у релативном односу, док је утицај састава и структуре раствора испољен различитим не линеарним променама у току криве потенцијала издвајања и пренапетости водоника.

Ова појава види се и на приложеним сликама. Додатком диоксиана, при константној концентрацији хлороводоника, максимуми потенцијала издвајања су виши у подручју већих садржаја диоксиана. Ток криве издвајања водоника има обрнути редослед. Што се пак тиче потенцијала издвајања водоника у зависности од хлороводоника, при константној концентрацији диоксиана, она је мања, што се види из таблице 1.

Таблица 1 Table

Утицај концентрације хлороводоника и диоксиана на потенцијал и брзину издвајања водоника на капљућој живиној електроди

			Концентрација HCl -а			
			0 n	$10^{-5} n$	$10^{-3} n$	$10^{-1} n$
Запрем. % диоксиана	При максималном потенцијалу у	I максим.	22,5	30,0	18,0	15,0
		II максим.	52,5	52,5	55,0	45,0
	При максималној брзини издвајања	I максим.	22,5	22,5	25,0	30,0
		II максим.	52,5	55,0	50,0	57,5
Потенцијал издвајања водоника mV		I максим.	1000	805	760	580
		II максим.	1010	890	820	600
Разлика потенцијала издвајања између I и II максим.			10	85	60	20
Брзина издвајања водоника		I максим.	3,4	5,2	6,2	10,8
		II максим.	2,2	4,2	5,8	11
Разлика у брзини издвајања између I и II максимума			1,2	1,0	0,4	-0,2

На почетку наведених кривих могу се поставити три битна тока који су карактерисани експоненцијалним зависностима, и то у почетку крива са максимумом, док иза тога следеју криве са инфлексјама, након чега следеју подручје асиметричног приближавања у концентрацијама диоксиана изнад 80%. У том подручју у знатној мери опада и укупна проводљивост раствора.

Из досада наведеног може се закључити да додатком киселине, односно диоксиана долази до поремећаја у структури полимеризата воде. При одређеној концентрацији диоксиана долази до кополимеризације са молекулима воде. Оваквом гледању иде у прилог чињеница да иза криве са инфлексijом следеју криве са по једним максимумом иза којих поново долази крива са инфлексijом. Додатком хлороводоника ти се максимуми и тачке инфлексije помичу ка већој концентрацији диоксиана.

Два максимума би одговарала двома врстама кополимеризата, док би криве са инфлексцијама одговарале основној структури чистих растварача. Области изван тачке максимума и инфлексције одговарале би уграђивању диоксиана односно воде, у основној грађи. У прилог овога говори и чињеница да се додатком хлороводоника помичу максимуми према већем садржају диоксиана, јер се један део молекула воде везује са јонима, па се наведена равнотежа постиже тек већим додатком диоксиана.

Оваква промена структуре диоксиана у води може постојати и због сличности молекула растварача и због могућности да се у одређеним молекулским односима изоморфно уграђују, што се испољава у спољашњим ефектима. Мерења потенцијала издвајања и пренапетости водоника у знатној мери могу објаснити процес стварања одређене молекулске структуре. Даљи рад на овом подручју показаће оправданост оваквих поставки и право тумачење наведених промена.

И з в о г

Испитиване су промене пренапетости водоника и брзине издвајања на капљућој живиној електроди у смеши 1,4-диоксан-вода-хлороводоник. При томе је утврђено да потенцијал издвајања водоника зависи од концентрације диоксиана и хлороводоника. Додатак хлороводоника мења потенцијал издвајања, док га додатак диоксиана мења по правилности израженој са четири криве у зависности од састава смеше диоксиана и воде. При малим концентрацијама ток кривих је са инфлексцијом и сличан је за подручје диоксиана и за подручје воде. Исто тако су сличне криве у већим концентрацијама, где постоје два максимума. Ове појаве се тумаче могућношћу постојања четири структуре у смеши вода, диоксан и хлороводоник, како је још и раније претпостављено. Две сличне структуре одговарају структури чистих растварача, а две кополимеризатима у смешама у којима је једна односно друга компонента у вишку. При интерпретацији резултата узете су у разматрање промене активности и покретљивости водоникових јона у смеши 1,4 - диоксан-вода.

Медицински факултет
Институт за хемија
Лабораторија за физичка хемија
Скопје

Примљено 28 јануара 1956

S U M M A R Y

Experimental Investigation of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarization Process on the Dropping Mercury Electrode

II. Overvoltage and liberation of hydrogen in mixtures of 1,4-dioxan-H₂O and 1,4-dioxan-H₂O-HCl

by

Panče Kirkov, Nada Čumbelić-Gigova, Divna Konstantinova-Taškovska and Aleksandra Vilarova-Babamova

The relation between the composition of mixtures H₂O-1,4-dioxan-HCl, and potential and hydrogen deposition rate on the dropping mercury electrode, has been investigated.

The deposition potential of hydrogen decreases with the increase of concentration of HCl without change of shape of the curve which interpretes the relation between the potential and the concentration of 1,4-dioxan. This curve may be imagined as representing four separate ones which interpret four possible different structures in the liquid mixtures. Two curves interpret the structure of pure liquid and the two other ones mixtures of copolymers.

These two pairs of curves are different. The first one has no maximum, the second one has.

Identical shape have curves which interpret the relation between the hydrogen deposition rate and the composition of the mixture.

Faculty of Chemistry
Institute of Chemistry
Department of Physical Chemistry
Skopje

Received January 28, 1956.

Литература

- 1) Bockris, O'M. J., Discussion Faraday Soc., No. 1, 95 (1947)
- 2) Bockris, O'M. J., Discussion Faraday Soc., No. 1, 229 (1947)
- 3) Bockris, O'M. J., Ammor, J. A., Trans. Faraday Soc., 47, 756 (1951)
- 4) Bockris, O'M. J., Bowher-reed, J., Kitchner, J. A., Trans. Faraday Soc., 47, 184 (1951)
- 5) Bockris, O'M. J., Conway, B. E., Trans. Faraday Soc., 48, 724 (1952)
- 6) Bockris, O'M. J., Potter, E. C., J. Electrochem. Soc., 99, 169 (1952)
- 7) Frunkin, A., Trans. Faraday Soc., 36, 117 (1940)
- 8) Reiser, H. J., Fischer, H., Inter. Committee of Electrochem. Thermodyn and Kinetics, 231 (1954)
- 9) Erdey-Gruz, T., Volmer, M., Z. Phys. Chem., A, 157, 165 (1931)
Erdey-Gruz, T., Volmer, M., Z. Phys. Chem., A, 157, 182 (1931)
Erdey-Gruz, T., Kromrey, G. G., Z. Phys. Chem., A, 157, 213 (1931)
Erdey-Gruz, T., Wick, A., Z. Phys. Chem., A, 162, 53 (1932)

- 10) *Volmer, M., Wicke, H.*, Z. Phys. Chem., A, **172**, 429 (1935)
- 11) *Aundrieth, L. F., Kleinberg, J.*, Non-Aqueous Solvents, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953
- 12) *Gurney, W. R.*, Ionic Processes in Solution, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York-Toronto-London, 1953
- 13) *Akerhöf, G., Short, A. D.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1241 (1936)
- 14) *Glasstone, S.*, Textbook of Physical Chemistry, D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto-New York-London, 1946
- 15) *Audubert, R.*, J. Chem. Phys., **49**, (C), 106 (1952)
- 16) *Grahame, D. C.*, Chem. Rev., **41**, 441 (1947)
- 17) *Karšulin, M., Kirkov, P.*, XIII. Intern. Congress Appl. and pure Chem., Stockholm, 1953
- 18) *Kolthoff, I. M., Lingane, J. J.*, Polarography Vol. I. i II. Interscience Publishers, New York-London, 1952
- 19) *Wicke, E., Eigen, M.*, Z. Elektrochemie, **56**, 551 (1952)
- 20) *Strimanis, M.*, Z. Phys. Chem., A, **147**, 161 (1930)
- 21) *Linus Pauling*, The Nature of the chemical bond, Inhaca, New York, Cornell University Press, 1948
- 22) *Кирков, П., Консијанићинова-Ташковска Д., Чумбелић-Гилова Н.-Виларова-Бабамова А.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 129 (1956)

РЕАКТИВНОСТ АРОМАТСКИХ НИТРИЛА ПРИ КОНДЕНЗАЦИЈАМА СА *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

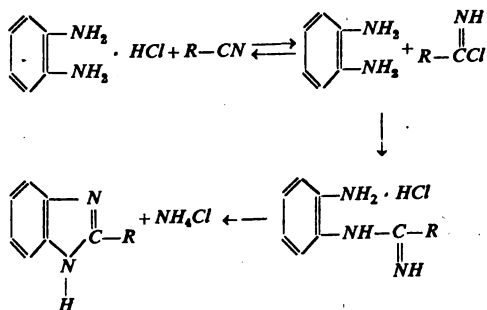
од

Боривоја Л. Бастаћа, Радомира П. Шапера и Василија Б. Голубовића

У оквиру студије кондензација киселина и њихових деривата (1) са ароматским *o*-диаминима испитана је реакција кондензације различитих ароматских нитрила са *o*-фенилендиамином и предложен је механизам ове реакције.

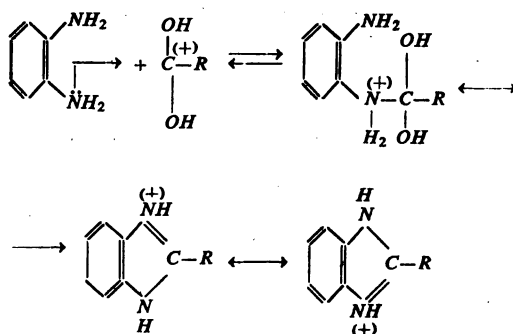
У новијој литератури (2) има неколико радова о реакцијама нитрила са различитим *o*-диаминима, међутим о механизму реакције, колико је нама познато, нема довољно података.

Једино у раду *Hölljes*-а и *Wagner*-а (3), у коме износе резултате кондензације бензонитрила са *o*-фенилендиаминмоноклорхидратом, предложен је механизам ове реакције, која је условљена, како то поменути аутори сматрају, каталитичким дејством хлороводоника везаног за *o*-фенилендиамин. Према поменутиим ауторима најпре се врши адисија хлороводоника на нитрил, а онда створени хлормиан реагује са *o*-фенилендиамином према следећој схеми реакције:

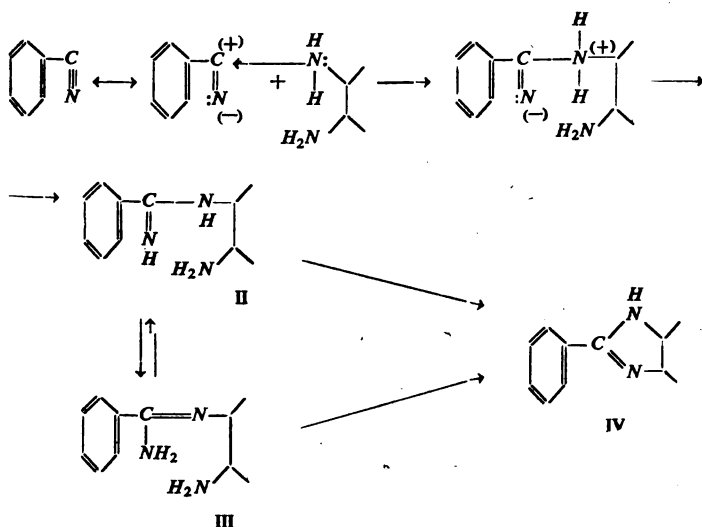


Реакција се изводи на температури од око 200° на којој се, кажу даље аутори, разлаже створени амонијумхлорид, регенеришући адирану хлороводоничну киселину која чини да процес тече даље.

групе, сједињавањем протона са кисеоником уз стварање катјона са јако позитивним наелектрисањем на угљениковом атому:



Ако ова разматрања Порай—Кошиц-а и сарадника пренесемо на реакцију бензонитрила и *o*-фенилендиамина, онда би механизам за ову реакцију изгледао овако:



Настало имено једињење (II) може да реагује и у свом таутомерном облику (III), при чему се у оба случаја, издвајањем амонијака врши циклизација уз стварање 2-фенилбензимидазола.

Ако се прими предложени механизам ове нуклеофилне адције која је условљена, по нашем мишљењу, поларизацијом *CN* везе, онда би требало очекивати да ће једна јако електрофилна група када се нађе у бензоловом језгру нитрила, као што је то н. пр. NO_2 група, смањити поларност *CN* везе до те мере, да ће реакција стварања бензимидазола из одговарајућег нитрила и *o*-фенилендиаминна бити свакако отежана.

У случају пак присуства неке групе, са позитивним индуктивним ефектом (+ I), као што је то хидроксилна група или халоген (*Cl*), индуктивни ефекат појачао би поларност *CN* групе реагујућег нитрила, олакшавајући тиме његову кондензацију са поменутиим диамином.

Дужим загревањем нитрила *p*-нитробензоове киселине и нитрила *m*-нитробензоове киселине са *o*-фенилендиамином до 220°, није се могла уочити никаква реакција (реакција стварања имидазола из нитрила и *o*-фенилендиаминна манифестује се издвајањем амонијака, који се може лако констатовати), а из реакционе масе у оба случаја изолован је непромењен *o*-фенилендиамин у приносу од 75 % односно 85 %.

Исту ову реакцију покушали смо да изведемо са *o*-фенилендиаминдихлорхидратом уместо са слободним амином, но ни тада није запажена никаква реакција, а из истопљене масе поново је изолован непромењени *o*-фенилендиаминдихлорхидрат.

Загревањем нитрила *p*-хлорбензоове киселине са *o*-фенилендиамином као и са његовим дихлорхидратом, констатовали смо да реакција тече прилично лако, у првом случају на температури од 200° а у другом на температури од 180°, а из реакционе масе добијен је досада непознат 2-[4-хлор-фенил]-бензимидазол у приносу од око 50 %.

Исто тако загревањем еквимолекулских количина нитрила *p*-оксибензоове киселине са *o*-фенилендиамином, односно његовим дихлорхидратом, констатовали смо да реакција у првом случају тече на температури од 200° а у другом случају на температури од 175°, а из реакционе масе издвојен је досада непознат 2-[4-окси-фенил]-бензимидазол, у приносу од око 40 %.

Услед присуства хидроксилне групе или хлора у бензоловом језгру реагујућег нитрила, који могу своје електроне да померају ка бензоловом језгру, долази до веће могућности поларизације *CN* везе а тиме и до лакше реакције стварања имидазола из нитрила *p*-окси- односно *p*-хлор-бензоове киселине и *o*-фенилендиаминна, према напред предложеној схеми реакције.

У свим случајевима раније описаних реакција, експериментално је констатовано да реакције теку на нешто нижим температурама, а неке и са бољим приносом бензимидазола, када се место слободног *o*-фенилендиаминна употреби његов дихлорхидрат. Аналого изнетим разматрањима *Порай-Кошиц*-а и сарадника, присутна хлороводонична киселина појачава поларност *CN* везе адирајући протон на слободни електронски пар азота одговарајућег нитрила и олакшава нуклеофилну адцију при реакцијама нитрила са *o*-фенилендиамином.

Експериментални гео

2-Фенилбензимидазол. Бензонитрил добијен по поступку *H. Meyer*-а (5) загрева се са еквивалентном количином *o*-фенилендиамини у парафинском купатилу. На температури од 200° почиње издвајање амонијака. Загревање је продужено још неко време до 220° па се затим смеша остави да се охлади, при чему маса очврсне. Продукат се раствара у сирћетној киселини, проици и са концентрованим амонијаком сталожу сирови 2-фенилбензимидазол. Продукат се прекристалише најпре из алкохола и воде а потом из бензола. Т. т. 282°, принос 46,0%.

Еквимолекулске количине бензонитрила и дихлорхидрата *o*-фенилендиамини загреване су до 180°, када почиње реакција. Завршетак реакције познаје се по наглом очвршћавању претходно истољених полазних материја. Продукат реакције третиран је као и у претходном случају. Принос сировог 2-фенилбензимидазола је 80,0%. Т. т. прекристалисаног продукта 282°.

2-[4-хлор-фенил]-бензимидазол. Еквимолекулске количине нитрила *p*-хлорбензојевог киселине добијеног по поступку *Кирсанова* и *Золошова* (6) и *o*-фенилендиамини хомогенизиране су и загреване у парафинском купатилу у току једног часа на температури од 200°, при чему се издваја амонијак. По охлађењу маса се раствори у сирћетној киселини а сирови бензимидазол сталожу концентрованим амонијаком. Принос сировог продукта око 50,0%. Продукат је прецишћен из алкохолног раствора уз додатак воде. Т. т. Белих игличастих кристала је 275°.

Еквимолекулске количине нитрила *p*-хлорбензојевог киселине и дихлорхидрата *o*-фенилендиамини загреване су у парафинском купатилу до 180°. Реакција тече брзо, а на крају маса очвршћава. Растварањем у сирћетној киселини и таложењем амонијаком, добијен је сирови продукт аналоган претходном. Принос 56,0%. 2-[4-хлор-фенил]-бензимидазол не раствара се у води и бензолу, раствара се у алкохолу.

0,0270 g супстанце сушене на 120° дало је 2,87 ml . N₂ (19°, 741 mm Hg)

C₁₃H₉N₂Cl израчунато 12,25%, нађено 12,11% N

2-[4-окси-фенил]-бензимидазол. Еквимолекулске количине нитрила *p*-оксибензојевог киселине добијене по поступку *F. Ahrens*-а (7) и *o*-фенилендиамини загреване су у парафинском купатилу на температури од 200°. Већ на 180° почиње издвајање амонијака које је све интензивније са порастом температуре. По завршетку реакције маса се охлади, раствори у сирћетној киселини и сирови бензимидазол сталожу концентрованим амонијаком. Принос сировог продукта је 39,0%. Сирови продукт је прецишћен прекристалисањем из алкохола и воде уз додатак угља. Т. т. прекристалисаног продукта је 280°. Игличасти кристали растворни су у алкохолу а тешко растворни у води.

Еквимолекулске количине нитрила *p*-оксибензојевог киселине и дихлорхидрата *o*-фенилендиамини загреване су до 175° у парафинском купатилу. Реакција тече брзо и маса нагло очвршћава. Реакциони продукт је растворен у сирћетној киселини и са амонијаком је сталожен сирови бензимидазол. Принос сировог продукта је 43,5%. После прецишћавања угљем и прекристализације из алкохола, уз додатак воде добијен је кристални продукт т. т. 281-2°.

0,0193 g супстанце сушене на 120° дало је 2,28 ml N₂ (25°, 749 mm Hg)

C₁₃H₁₀ON₂ израчунато 13,33%, нађено 13,34% N

*Покушај добијања бензимидазола из нитрила *m*- и *p*-нитробензојевог киселине и *o*-фенилендиамини односно дихлорхидрата *o*-фенилендиамини*

Еквимолекулске количине *m*-нитробензонитрила добијеног по методи *H. Meyer*-а и *o*-фенилендиамини загреване су у парафинском купатилу више од једног часа до температуре од 220°. Није се могла уочити никаква реакција. По охлађењу маса је изкристалисала. Кристали добро оцењени дали су око 80% непромењеног *o*-фенилендиамини.

Еквимолекулске количине *p*-нитробензонитрила и *o*-фенилендиамини загреване су у парафинском купатилу до температуре од 220°. Никаквог видљивог знака реакције није било. Из охлађене масе изолован је непромењен *o*-фенилендиамин у износу од око 85%.

Исти ови експерименти са оба претходна нитрила поновљени су и са дихлорхидратом *o*-фенилендиамина. Није се могла констатовати никаква реакција.

И з в о г

Загревањем еквимолекулских количина нитрила бензоеве-, *p*-оксибензоеве- и *p*-хлорбензоеве киселине са *o*-фенилендиаминном добијени су одговарајући бензимидазоли. Запажено је да се одговарајући бензимидазоли не могу добити загревањем нитрила *m*-нитро- и *p*-нитробензоеве киселине. Дат је механизам ових реакција. Ако се у реакцијама употреби дихлорхидрат *o*-фенилендиаминна место слободне базе, реакција се одиграва на нешто нижој температури и са бољим приносом.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 15 маја 1956

S U M M A R Y

Reactivity of Aromatic Nitriles by the Condensations with *o*-Phenylenediamine

by

Borivoje L. Bastić, Radomir P. Šaper and Vasilje B. Golubović

By heating the equimolecular quantities of nitriles of benzoic-*p*-oxy-benzoic- and *p*-chlor-benzoic acid with *p*-phenylenediamine, the corresponding benzimidazols have been obtained. Further it has been observed that benzimidazols could not be obtained by heating the nitriles of *p*-nitro and *m*-nitro-benzoic acid with the amine mentioned above. The mechanism of these reactions has been suggested. If the *o*-phenylenediamine dihydrochlorid was employed instead of the free base, the reaction would develop at a lower temperature.

Faculty of Technology
Institute of Organic Chemistry
Beograd

Received Mai 15, 1956

Литература

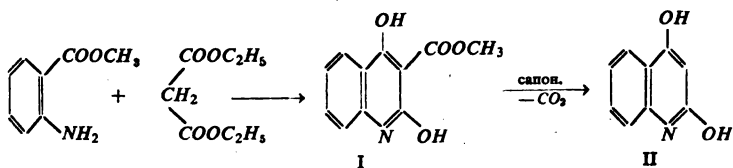
- 1) Басић, Б. Л., Голубовић, В. Б., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 17, 201—208 (1952)
- 2) Wagner, E. C., J. Org. Chem., 5, 133 (1940)
- 3) Hölljes, E. L., Wagner, E. C., J. Org. Chem., 9, 31 (1944)
- 4) Порай—Кошиц, Б. А., Ж. О. Х., 17, 1768—1773 (1947)
- 5) Meyer, H., M., 22, 426 (1901)
- 6) Кирсанов, А. В., Золошов, Ю. М., Ж. О. Х., XX (LXXXII) (1950) свеска 2
- 7) Ahrens, F., B., 20, 2952 (1887)

ПРОИЗВОДИ ДОБИВЕНИ ПРИ ОКСИДАЦИЈИ 2,4-ДИОКСИХИНОЛИНА И ЊЕГОВИХ ДЕРИВАТА

од

Борђа Стефановића, Петра Прекајског и Михаила Љ. Михаиловића

Кондензацијом метилестра антранилне киселине с диетил-естром малонске киселине у присуству натријуметилата добива се, према *Koller*-у (1), метилестар 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине:

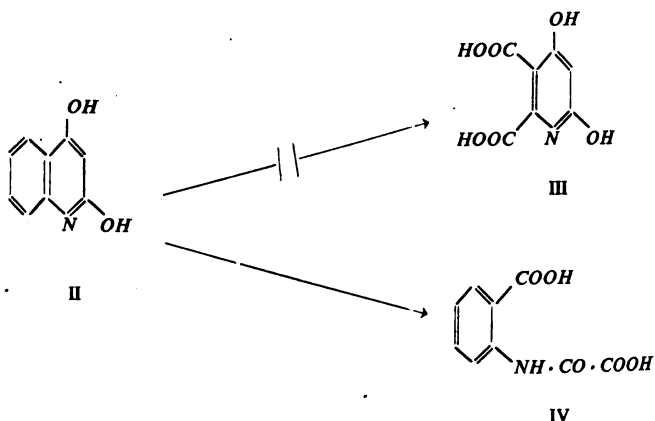


Слично томе, добивен је и метилестар 2,4-диокси-1,8-нафтиридин-3-карбонске киселине, само што је уместо метил-антранилата употребљен метилестар 2-аминоникотинске киселине (2).

С обзиром да се уобичајеним механизмом кондензације диетил-малоната тешко може објаснити добивање метилестра I уместо етилестра, као и да је у овом случају могућност реестерификације првобитно добивеног етилестра врло мала (узимајући у обзир велики вишак етилалкохола у реакцији и присуство натријуметилата), то се може претпоставити да једињење добивено при горе описаној кондензацији нема структуру I, већ да се карбометокси-група налази у неком другом положају у хинолинском молекулу. Сам *Koller* (1, 2) није са сигурношћу доказао структуру овог естра; он сматра да се карбометокси-група налази у положају -3 (између хидроксилних група) углавном због тога што се киселина која постаје при сапонификацији (а која није могла да се изолује у слободном стању) спонтано декарбоксилује и даје директно 2,4-диоксихинолин (II).

Један начин за проверавање структуре овог естра састојао би се у оксидацији помоћу калијумперманганата и испитивању добивених производа реакције. Да бисмо утврдили да ли се код хинолинских једињења овог типа, при реакцији помоћу перманганата,

отвара пиридински или бензолов прстен, ми смо оксидацију прво извршили с једним простијим једињењем и то 2,4-диоксихинолином (II). Оксидацију овог једињења помоћу калијумперманганата у алкалној средини описали су *Meyer* и *Heimann* (3), при чему су, како тврде, добили 2,4-диоксипиридин-5,6-дикарбонску киселину (III).



Међутим, и диоксихинолин (II) и естар добивен *Koller*-овом синтезом (I) садрже више супституената у пиридинском прстену, па би се пре очекивало да ће се при оксидацији калијумперманганатом отворити пиридински прстен и да ће се као главни производи реакције добити супституисане *o*-аминобензоове киселине (антранилне киселине). Ми смо поновили оксидацију диоксихинолина помоћу вишка калијумперманганата у алкалној средини и нисмо добили 2,4-диоксипиридин-5,6-дикарбонску киселину (III), већ само, у приносу од 38%, *o*-карбокси-оксанилну киселину (IV), што значи да се, према очекивању, оксидовао пиридински део хинолинског молекула. Оксидацију смо поновили али без присуства калијумхидроксида, дакле под сличним условима употребљеним за оксидацију хинолина (4), и опет смо добили као главни производ *o*-карбокси-оксанилну киселину (IV).

Констатовано је да принос у киселини IV зависи од количине употребљеног оксидационог средства и да се смањује с вишком калијумперманганата. Тако, при оксидацији вишком перманганата (девет атома кисеоника на један мол супстанце), добивено је 26,5% *o*-карбокси-оксанилне киселине, а мањом количином перманганата (пет атома кисеоника) принос у киселини је износио 40%.

2,4-Диоксихинолин добивен је било из метилестра 2,4-диокси-хинолин-3-карбонске киселине (I) сапонификацијом и декарбок-помоћу јодоводоничне киселине (5). Оба производа била су идентична и давала су исти нитрозодериват (6). При титрацији 2,4-диок-силна група; друга кисеонична функција вероватно се налази у кето-облику.

На исти начин, тј. помоћу калијумперманганата у воденом раствору, оксидован је метилестар 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине (I). И у овом случају добивена је само *o*-карбокси-оксанилна киселина (IV), у приносу од 55%.

Алкална титрација естра I, слично 2,4-диоксихинолину, дала је резултате који показују да се и код овог једињења само једна кисеонична функција налази у облику хидроксилне групе.

o-Карбокси-оксанилна киселина добивена при нашим оксидацијама имала је тачку топљења 203-204° (с распадењем), за разлику од киселине добивене директном кондензацијом оксалне и антралине киселине (7), која се топила на 208° (с расп.). Међутим, диметилестри обеју киселина добивени помоћу диазометана (8) билу су идентични, с тачком топљења 151,5°.

o-Карбокси-оксанилна киселина је већ раније добивена из различитих деривата хинолина са супституентима на пиридиновог прстену, оксидацијом калијумперманганатом у алкалној средини (7, 8, 9, 10, 11). Описане тачке топљења прилично су се разликовале међу собом и кретале су се од 188-210°. *Späth* и *Bretschneider* (8) су брижљивим пречишћавањем успели да тачку топљења повисе на 228-230° (с расп.). По њиховом мишљењу ове разлике потичу од брзине загревања и минималних количина нечистоћа које каталитички дејствују на супстанцу.

Према томе, на основу оксидације естра добивеног кондензацијом метилестра антралине киселине и диетилестра малонске киселине у присуству натријуметилата, може се закључити да се карбометокси-група стварно налази у положају -3 хинолинског молекула и да овај естар одговара структури I (тј. метилестру 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине). Што се тиче механизма саме кондензације код ове и других сличних реакција, при којима се добијају метилестри уместо очекиваних етил-деривата, биће говора у другом саопштењу.

Експериментални гео

Тачке топљења нису кориговане

1. Оксидација метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине (I)

Ова оксидација извршена је с 38,34 g (0,175 мола) метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине, добивеног по *Koller*-у (1). Ради лакшег рада с великом количином раствора, није оксидована цела количина одједном, већ у мањим партијама од 7-9 g. Естар је суспендован у води и смеша је загревана на 70°. Ова температура и снажно мешање одржавани су до краја реакције. У ову суспензију додаван је кап по кап 3%*) раствор калијумперманганата све док обезбојавање није постало сасвим споро. У току рада, већ после неколико часова, јављала се пена која је нешто успоравала брзину додавања раствора калијумперманганата. Количине калијумперманганата употребљене при оксидацији дате су у таблицаи.

У току оксидације која је трајала 28 часова, *pH* је постепено растао да би на крају достигао вредност 10 (према универзалиндикатору). У смеси није било више суспендоване супстанце. Вишак калијумперманганата разорен је

*) 100 ml раствора садрже 3,007 g $KMnO_4$.

помоћу неколико *ml* разблажене сумпорасте киселине, топао раствор процеђен и талог мангандиоксида три пута изаправан топлом водом (70°). Филтрати су спојени и обојеном жутом раствору додато је, пошто је претходно охлађен, 367 *ml* конц. хлороводоничне киселине ($d = 1,16$). Одмах се таложила бела супстанца у облику малих иглица. После стајања од 24 часа на хладноћи процеђено је и из укупно употребљене количине естра (38,34 *g*) добијено је 20,1 *g*

Таблица 1 Table

	Количина естра у <i>g</i>	Количина воде у <i>ml</i>	Утрешено <i>ml</i> 3 % $KMnO_4$	$KMnO_4$ <i>g</i>	Број атома кисеоника по молеку естра
1	7	280	857	25,77	
2	7	280	849	25,53	
3	7	280	868	26,1	
4	8,64	350	1035	31,12	
5	8,7	350	1040	31,27	
Укупно; 38,34		1540	4649	139,79	7,58

(принос 54,9%) осушене *o*-карбокси-оксанилне киселине (IV), т. топљ. 197° (с расп.). Прекристалисана из воде имала је т. топљ. 203—204° и није показивала депресију с киселином т. топљ. 208°, добијеном директном кондензацијом оксалне и антранилне киселине (7).

Анализа:

Израчунао за $C_8H_7O_6N \cdot H_2O$ (227,17) : H_2O % 7,93.

Нађено после сушења на 65°: H_2O % 7,83.

Израчунао за $C_8H_7O_5N$ (209,15) : C % 51,68; H % 3,37; N % 6,69.

Нађено: C % 51,69; H % 3,39; N % 6,55.

Тишрација *o*-карбокси-оксанилне киселине:

Добивена киселина титрована је с $n/10 NaOH$ у присуству фенолфталеина.

Молекулска тежина израчунао за $C_8H_7O_5N$: 209,15.

Нађена: 212,6; 210,6.

Тишрација метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине:

Естар је титрован с $n/10 NaOH$ у присуству фенолфталеина.

Молекулска тежина израчунао за $C_{11}H_9O_4N$: 219,19.

Нађено: 219,8; 222,0.

2. Оксидација 2,4-диоксихинолина (II)

За оксидацију је употребљен 2,4-диоксихинолин добијен из метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине*(1).

А. Оксидација вишком калијумперманганата. — Употребљено је 16,8 *g* (0,104 мола) 2,4-диоксихинолина који је суспендован у 172 *ml* воде. У року кисеоника; теориски потребна количина за девет атома кисеоника износила би 328 *ml* 3% раствора). Оксидација је вршена под истим условима као и оксидација метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине.

У почетку, услед стварања густе пене, раствор калијумперманганата додаван је врло споро али доцније, када је рН порастао до вредности 9, пена се знатно смањила.

Охлађеном филтрату од мангандиоксида додато је концентроване хлороводоничне киселине до киселе реакције (на конго). После стајања на хладноћи

(24 часа), одвојен је ситан жуто талог (*a*) који је осушен на ваздуху (4,55 g). Из филтрата (*b*) екстракцијом помоћу етра и удаљавањем растварача добијено је 2,1 g *o*-карбокси-оксанилне киселине (IV), т. топљ. 197° (с расп.). Из воденог раствора неутрализованог амонијаком, испаравањем, закисљавањем и екстракцијом помоћу апс. етилалкохола није изоловано више никакво органско једињење, већ само мало амонијумхлорида.

Добивена сирова, жуто обојена супстанца (талог *a*), т. топљ. изнад 320°, екстрахована је топлим етром. Из етарског раствора добијено је 1,02 g сирове *o*-карбокси-оксанилне киселине, т. топљ. 190° (с расп.), која није показивала депресију т. топљ. у смеси са синтетички добијеном *o*-карбокси-оксанилном киселином. Сетитак који се није растворио у етру пречишћен је растварањем у 10% NaOH и таложењем с 10% HCl. Добивена је нечиста, жуто обојена *o*-карбокси-оксанилна киселина (2,65 g).

Помоћу диазометана претворена је у диметилестар који се после више кристализација из метилалкохола (с додатком животињског угља) топио на 151,5° (8). Смеса овог естра с диметилестром аутентичне *o*-карбокси-оксанилне киселине није показивала депресију т. топљ. (152°). Укупно, из талоба (*a*) и филтрата (*b*), добијено је 5,77 g *o*-карбокси-оксанилне киселине, у приносу од 26,5%. Онај део киселине који је одмах после изоловања из реакционе смеси имао т. топљ. 197° (спојено из *a* и *b*), прекристалисан је из воде (на 80° с додатком животињског угља) и добијена је чиста киселина, т. топљ. 203—204° (с расп.); диметилестар, т. топљ. 151,5°.

Б. Оксидација мањом количином калијумперманганата. — Употребљено је 15,2 g (0,094 мола) 2,4-диоксихинолина који је суспендован у 1500 ml воде. Додато је 1650 ml 3% раствора калијумперманганата (= 5 атома кисеоника). Оксидовано је на температури од 70° и додавање раствора перманганата трајало је два дана.

Раствору, одвојеном од мангандиоксида цеђењем, додато је конц. хлороводоничне киселине до киселе реакције (на конго) и после 24 часа стајања на хладној смеси је процеђена. Добивена је отворено жуто супстанца, т. топљ. 197° (с расп.), која је пречишћена растварањем у етру. Нерастворни мали део није даље испитиван (0,7 g). Из етарског екстракта, после испаравања етра, добијено је 6,65 g *o*-карбокси-оксанилне киселине (IV), т. топљ. 197° (с расп.).

Из киселог филтрата добијено је, екстракцијом помоћу етра, 1,32 g *o*-карбокси-оксанилне киселине. Укупно је дакле добијено 7,79 g (39,5%). Оба дела, спојена и прекристалисана из воде, дала су киселину, т. топљ. 203—204° (с расп.).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_7O_5N$ (209,15): C% 51,68; H% 3,37; N% 6,69.

Нађено: C% 51,75; H% 3,79; N% 7,13.

Тијрација *o*-карбокси-оксанилне киселине:

Киселина је титрована с *n*/10 NaOH у присуству фенолфталеина.

Молекулска тежина израчуната за $C_9H_7O_5N$: 209,15.

Нађена: 211,7; 210,1.

Тијрација 2,4-диоксихинолина:

2,4-Диоксихинолин титрован је с *n*/10 NaOH у присуству фенолфталеина.

Молекулска тежина израчуната за $C_9H_7O_2N$: 161,15.

Нађена: 163,0; 161,1.

В. Оксидација 2,4-диоксихинолина у присуству калијумхидроксида. — За оксидацију 7 g (0,041 мола) 2,4-диоксихинолина у раствору од 6,57 g калијумхидроксида у 263 ml воде употребљено је 1344 ml 3% раствора калијумперманганата (= 9,41 атома кисеоника; теориска количина за девет атома кисеоника њзносила би 1285 ml 3% раствора). Оксидација је трајала 27 часова. После цјеђења од мангандиоксида неутрализованом азотном киселином (1 : 1) до рН 6 и концентровано је у вакуму на малу запремину. Даљњим додавањем разблажене азотне киселине добијено је 3,28 g жуто обојене

o-карбокси-оксанилне киселине (IV) (38,4%), која је после кристализације из топле воде имала т. топљ. 203—204° (с расп.) и није показивала депресију т. топљ. у смеси с *o*-карбокси-оксанилном киселином која је добивена у току раније описаних реакција.

И з в о г

При оксидацији 2,4-диоксихинолина помоћу калијумперманганата, под разним условима реакције, као главни производ нађена је увек *o*-карбокси-оксанилна киселина. Ни у једном случају није могла да се изолује 2,4-диоксипиридин-5,6-дикарбоксна киселина која је, како тврде аутори Meyer и Heimann (3), главни производ оксидације 2,4-диоксихинолина помоћу калијумперманганата у алкалној средини.

Исти производ, тј. *o*-карбокси-оксанилна киселина, добивена је и при сличној оксидацији метилестра 2,4-диоксихинолин-3-карбонске киселине. На основу овог резултата може се закључити да се карбометокси-група оксидованог естра заиста налази у положају -3-хинолинског система, чиме је доказана структура овог естра, која досада није била са сигурношћу утврђена.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 6 јуна 1956

S U M M A R Y

Oxidation Products of 2,4-Dihydroxyquinoline and Related Compounds

by

Gjorgje Stefanović, Petar Prekajski and Mihailo Lj. Mihalović

The oxidation of 2,4-dihydroxyquinoline (II) with potassium permanganate does not yield, as previously reported by some authors (3), 2,4-dihydroxypyridine-5,6-dicarboxylic acid (III), but only *o*-carboxyo-xanilic acid (IV) (26,5-40%). This result would be expected from consideration of the quinoline molecule. The pyridine nucleus in 2,4-dihydroxyquinoline, being heavily substituted, is much more susceptible to attack by the oxidizing agent than the unsubstituted benzene ring, and the normal oxidation product should thus be a substituted *o*-aminobenzoic acid (anthranilic acid), rather than a pyridinedicarboxylic acid.

The oxidations were carried out in aqueous solution with or without the addition of potassium hydroxide. It was found that the yield of *o*-carboxyo-xanilic acid depended upon the ratio of oxidizing agent to the substituted quinoline. With an amount of potassium permanganate equivalent to nine atoms of oxygen per mole of 2,4-dihydroxyquinoline, in aqueous solution in the absence of potassium hydroxide, the yield was 26,5%, whereas with an amount corresponding to five oxygen atoms the yield of acid IV increased to 40%.

By condensing the methyl ester of anthranilic acid with diethyl malonate, in the presence of sodium ethoxide and using ethanol as solvent, Koller (1) obtained a methyl ester to which he ascribed the structure I (methyl ester of 2,4-dihydroxyquinoline-3-carboxylic acid). However, the rather surprising formation of a methyl ester instead of the expected ethyl derivative, suggests the possibility of other structures for the condensation product, the carbomethoxy group occupying other positions in the molecule, *i. e.* being attached to the benzene nucleus. In order to ascertain the position of the ester group, the methyl ester of 2,4-dihydroxyquinolinecarboxylic acid, prepared according to Koller (1), was also subjected to the permanganate oxidation in aqueous solution. The same result was obtained as with 2,4-dihydroxyquinoline (II) and the only product isolated was again *o*-carboxyoxanilic acid (IV), in 55 % yield. This fact constitutes further evidence that the carbomethoxy group is actually attached to carbon-3 of the quinoline molecule, thus confirming structure I for the condensation product of methyl anthranilate and diethyl malonate.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 6, 1956

Литература

- 1) Koller, G., Ber., 60, 1108 (1927)
- 2) Koller, G., Ber., 60, 407 (1927)
- 3) Meyer, A., Heimann, P., Compt. rend., 203, 264 (1936)
- 4) Skraup, H., Monatsh., 2, 147 (1881)
- 5) Gabriel, S., Ber., 51, 1507 (1918)
- 6) Baeyer, A., Homolka, B., Ber., 16, 2216 (1888)
- 7) Kretschy, M., Monatsh., 5, 16 (1884)
- 8) Späth, E., Bretschneider, H., Ber., 63, 2998 (1930)
- 9) Friedländer, P., Ostermaier, H., Ber., 14, 1920 (1881); 15, 332 (1882)
- 10) Hoffmann, L., Königs, W., Ber., 16, 734 (1883)
- 11) Claus, Ad., Collischonn, Fr., Ber., 19, 2767 (1886)

ДИРЕКТНО ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА У СИРОВИНАМА И ПРОДУКТИМА БОРСКОГ РУДНИКА*

од

Миленка В. Шушића и Зорана Б. Максимовића

Поларографско одређивање бакра из чистих раствора не претставља готово никакве тешкоће, пошто се купри јон врло лако редукује на капљућој живиној електроди из различитих раствора, како киселих тако и алкалних. Готово увек се добијају добро дефинисани таласи чија је висина сразмерна концентрацији бакра у раствору, па су стога могућности одређивања бакра врло велике. Досадашњи литературни подаци показују да се бакар без тешкоћа може одређивати у разноврсним основним електролитима, како у онима са којима не гради тако и у онима са којима гради комплексна једињења (1, 2, 3, 4, 5). Бакар се такође лако одређује у присуству других електронегативнијих елемената пошто се погодним избором основног електролита могу постићи такви услови у анализираном раствору, да се талас бакра појављује на довољно позитивнијем потенцијалу од редукционих потенцијала ових елемената.

Међутим, у случају да су поред бакра присутни електропозитивнији јони као на пример Fe^{3+} , $V(V)$, племенити метали и др., тада се при одређивању бакра појављују извесне тешкоће нарочито у оним случајевима кад је концентрација ових елемената доста велика.

Од посебног значаја је одређивање бакра у присуству већих количина гвожђа пошто су такви случајеви доста чести у погонским лабораторијама.

Као најбољи метод за уклањање утицаја гвожђа без одвајања препоручује се редукција фери јона у феро облик хидроксиламинхлорхидратом. Међутим, овај поступак захтева, да би се редукција извршила, загревање раствора до кључања, па и поред тога редукција није квантитативна, нарочито при већим количинама гвожђа. Поред ове редукције за уклањање утицаја гвожђа препоручује се комплексовање гвожђа са флуоридом (6, 7) или тартаратом. Према *Lingane*-у редукција фери-тартаратног комплекса дешава

*) Саопштено на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956

се на потенцијалу $1,0 V$ (ZKE; zasiћена каломелова електрода) а купри комплекса на $0,4 V$ (ZKE) при pH 12 у $0,5 M$ натријум-тартарату.

Из ранијег детаљног проучавања понашања бабра и других елемената у аскорбинском основном електролиту (8), како са хемиске тако и са поларографске тачке гледишта, могло се очекивати да би аскорбинска киселина била погодан основни електролит за поларографско одређивање бабра како у присуству великих количина гвожђа тако и у присуству других, од бабра електропозитивнијих елемената.

Фери јон као и све јоне електропозитивније од $+0,5 V$ (према NKE) аскорбинска киселина редукује у нижа оксидациона стања тако да ферри облик прелази у феро, јони племенитих метала се редукују до метала и т.д. Све ове редукције су готово тренутне. Аскорбинска киселина редукује такође и бакар, мада непотпуно, на $pH > 2$, док је на мањим pH купри-аскорбински комплекс стабилан. Проучавањем редукције овог комплекса на капљућој живиној електроди показали смо да се формирају одлични таласи пропорционални концентрацији бабра у раствору у испитиваном интервалу бакрових концентрација од $1.10^{-6} g/ml$.

Због редукционих и комплексујућих особина аскорбинске киселине ми смо је употребили као основни електролит за директно поларографско одређивање бабра у неким сировинама и производима Борског рудника. Бакар је одређиван, без икаквих хемиских одвајања макојег присутног елемента, у руди, јаловини, бакарном концентрату и шљаки. Сви ови материјали садрже врло много гвожђа (око 36%), а врло мале количине бабра (изузев концентрата). У ранијим проучавањима понашања неких елемената у аскорбинском раствору (8) показано је да аскорбинска киселина са многим елементима гради комплексна једињења која су врло лако растворна како у киселим тако и у алкалним срединама. Ово се показало као тачно и при анализирању наведених материјала из Борског рудника, јер ни у једном случају није примећено стварање ма каквог талога.

Због појаве редукције купри јона аскорбинском киселином на $pH > 2$ сва смо одређивања вршили на мањим pH што се показало једноставно и довољно тачно. Концентрација аскорбинске киселине није строго одређена, али је у анализираном раствору мора бити толико да изврши потпуну редукцију гвожђа и других присутних јона које она редукује. У овом случају аскорбинска киселина би била само редукционо средство за уклањање сметњи, које потичу од електропозитивнијих јона од бабра. Присуство аскорбинске киселине у концентрацији $0,5 M$ сасвим је довољно да се ови јони редукују и да аскорбинска киселина послужи и као основни електролит. Талас бабра појављује се на потенцијалу од $0,0$ до $-0,05 V$ (ZKE).

Поступак при анализирању наведених материјала је следећи. Одмерени примерци за анализу растварају се на уобичајени начин у азотној киселини којој је додато сумпорне и хлороводоничне киселине. При оваквом растварању сав бакар прелази у раствор као и гвожђе и друга растворна једињења која се

у анализираном материјалу налазе. Раствор се упари толико да се отера вишак киселине или само до појаве пара SO_2 , уколико за растварање није узето сувише много сумпорне киселине. Овај раствор заједно са нераствореним остатком (нерастворни силикати, Al_2O_3 и др.) пренесе се у нормални суд и из њега се узимају пробе за анализу.

Одмереној проби додаје се потребна количина раствора аскорбинске киселине, и 1—2 капи 1% раствора желатина, а затим се анализира поларографски после уклањања кисеоника неким инертним гасом. При оваквом поступку аскорбинска киселина се додаје само оном делу раствора који је одмерен за анализу. Међутим, брже и једноставније је ако се раствором примерку, после хлађења и малог разблаживања, дода чврста аскорбинска киселина и желатин и онда све пренесе у нормални суд. Овако припремљен раствор одмах је спреман за анализу. У свим анализираним материјалима одређивали смо бакар методом стандардног додатка. Таблица 1 показује добијене резултате.

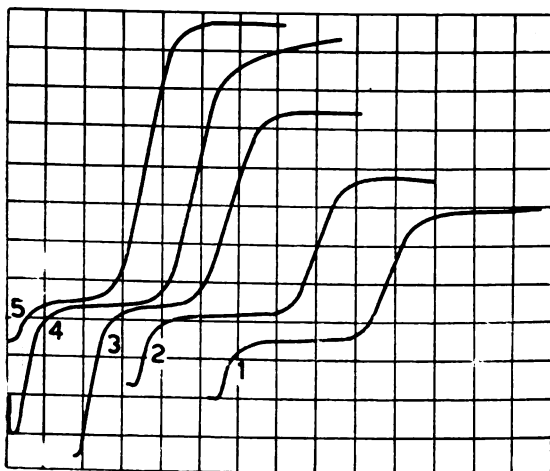
Таблица 1

Анализирани материјал	Руда	Јаловина	Концентрат	Ш л а к а	
				I	II
Садржај Cu у %	1,437	0,276	18,55	0,297	0,317
Грешка у % на садржај Cu	2,1	4	0,4	4	4
Грешка у % на материјал	0,03	0,01	0,1	0,01	0,01

При раду на описани начин не долази до редукције бакара аскорбинском киселином пошто раствор садржи толико сумпорне киселине да је $pH < 2$. До редукције бакара не долази ни при $pH > 2$ ако је концентрација бакара мања од $7 \cdot 10^{-5}$ gr/ml . Ми смо ово искористили да бисмо аскорбинску киселину употребили као средство за уклањање кисеоника из анализираног раствора на следећи начин. Раствор анализираног материјала и аскорбинске киселине доведе се на $pH = 4$ додатком амонијака и тако остави да стоји 2—4 минута, а затим дода неколико капи концентроване сумпорне киселине (да pH буде испод 2) и анализира. На $pH = 4$ аскорбинска киселина потпуно уклања кисеоник тако да се могу лако одређивати концентрације бакара мање од $1 \cdot 10^{-5}$ gr/ml (8). Због маркирања катодног таласа бакара анодним таласом аскорбинске киселине на $pH > 2$ потребно је раствор поново закиселити са што мањом запремином киселине да би се таласи јасно раздвојили. Слика 1 показује поларографске криве бакара које су добијене директним анализом борске руде, јаловине, концентрата и шљаке.

Нас је једновремено интересовало и одређивање гвожђа у истом материјалу. Неки аутори разрадили су методе за одређивање гвожђа титровањем аскорбинском киселином у присуству амонијумтиоцијаната као индикатора (9) или поларометриски такође титровањем 0,1 и 0,01 N раствором аскорбинске киселине (10). Међутим због спорости реакције при малим концентрацијама гвожђа ове методе не дају довољно тачне резултате нарочито ако се одређују количине гвожђа мање од 2 mg . Такође се не добијају добри резултати при одређивању гвожђа у рудама бакара у присуству амонијумтиоцијаната као индикатора. Међутим, ми смо одређивање гвожђа вршили на тај начин што смо мерили дифузиону струју Fe^{3+} јона, на константном потенцијалу (0,1 V , ZKE) анализираног раствора пре и после додатка стандарда у присуству 0,5 M алуминијумсулфата и 0,01 % желатина, а затим додавали вишак аскорбинске киселине и одређивали нулу дифузионе струје.

Аскорбинска киселина која се налази у вишку врло брзо редукује све гвожђе и струја пада на нулу. Резултати које смо добили за количине од $1.10^{-4} \text{ gr/ml Fe}^{2+}$ били су у границама грешке од



Слика 1 Figure

Таласи бакара у 0,5 M аскорбинском раствору; криве: 1 јаловина, 2 шљака I, 3 шљака II, 4 руда и 5 концентрат, при pH 2 и 0,01 % желатина
 Waves of copper in 0.5 M solution of ascorbic acid; curves: 1 gang, 2 dross I, 3 dross II, 4 ore, and 5 concentrate; pH 2 and 0.01 % gelatine

1%. Из истог раствора после одређивања гвожђа може се одредити бакар на описан начин. По истом поступку одређивали смо Pb , Zn и Fe у неким материјалима из рудника Трепче. За добијање доброг таласа Zn^{2+} потребно је да pH раствора буде 5 — 6. (11). У нашем случају присуство племенитих метала не утиче на одређивање гвожђа.

И з в о д

Описана је метода за поларографско одређивање бакара у неким сировинама и продуктима Борског рудника. Употребљена је *l*-аскорбинска киселина као ефикасно редукуционо средство за редуkcију великих количина гвожђа које прате бакар. На овај начин потпуно се уклања утицај гвожђа на талас бакара. Употребљен је вишак аскорбинске киселине који је довољан за редуkcију гвожђа и који једновремено служи као основни електролит. У аскорбинском основном електролиту бакар даје добро дефинисан талас чија је висина сразмерна концентрацији бакара у раствору. Испитане су концентрације бакара од 1.10^{-6} до 3.10^{-4} gr/ml . На pH 2 аскорбинска киселина редукује купри јон до метала или непотпуно.

На основу овог понашања бабра и других елемената у аскорбинском основном електролиту могућно је одређивати бакар у присуству не само великих концентрација гвожђа већ и других елемената који имају ред-окс потенцијал позитивнији од 0,5 V према нормалној водониковој електроди.

Такође је описан начин за директно поларографско одређивање цинка и олова у неким материјалима рудника Трепча као и метод за одређивање гвожђа у оба случаја.

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“

Физичкохемијска лабораторија
Београд—Винча

Примљено 27 фебруара 1956

S U M M A R Y

Direct Polarographic Determination of Copper in Raw Materials and Products of Bor Mine

by

Milenko V. Šušić and Zoran B. Maksimović

A method for the polarographic determination of copper in some raw materials and products of Bor's mine is described. 1-ascorbic acid is used as an effective reagent for the reduction of large quantities of Fe^{3+} which usually occurs with copper. In this manner the influence of Fe^{3+} in the polarographic wave of copper is completely eliminated. Such an excess amount of ascorbic acid is used that it is sufficient to reduce completely all Fe^{3+} present and also it is in excess to serve as a supporting electrolyte. Cu^{2+} with ascorbic acid as supporting electrolyte yields a well defined polarographic wave where diffusion current is directly proportional to the concentration of copper in solution. Concentration of copper was varied from 1.10^{-6} to 3.10^{-4} *gr/ml*. At $\text{pH} > 2$ ascorbic acid reduced copper ion to the metallic state but incompletely. On the basis of this behaviour of copper and other elements with ascorbic acid as supporting electrolyte, a method was proposed for the estimation of copper in the presence of not only high concentration of iron but also other elements which have oxidation-reduction potential higher than 0,5 V with respect to normal hydrogen electrode.

A method for the direct polarographic determination of Zn and Pb as well as Fe in some materials from Trepča mine is also described.

Institute of Nuclear Sciences »Boris Kidrič«

Laboratory of Physical Chemistry
Beograd—Vinča

Received February 27, 1956

Литература

- 1) *Lingane, J. J., Kerlinger, H.*, Ind. Chem. Anal. Ed., 13, 77 (1941)
- 2) *Suchy, K.*, Coll. Czech. Chem., 3, 354 (1931)
- 3) *Meitis, L.*, J. Am. Chem. Soc., 72, 180, 184 (1950)
- 4) *Rogers, L. B., Reynolds, A. C.*, J. Am. Chem. Soc., 71, 2084 (1949)
- 5) *Laitinen, H. A., Onstott, E. I.*, J. Am. Chem. Soc., 72, 4729 (1950)
- 6) *Davies, W. C., Key, C.*, Ind. Chemist., 19, 555 (1943)
- 7) *Lingane, J. J.*, J. Am. Chem. Soc., 68, 2448 (1946)
- 8) *Šušić, V. M.*, Bull. Inst. Nucl. Sci. »Boris Kidrič« Belgrade 5, 65 (1955)
- 9) *Flashka, H., Zavagyl, H.*, Z. Anal. Chem., 132, 170 (1951)
- Erdey, L., Bodor, P.*, Analit. Chem., 24, 418 (1952)
- 10) *Erdey, L., Karsai, A.*, Ber. über die I Ungarisch-Tschechoslowakische polarographische Konferenz Veszprem, 11-14 — VIII. 1955
- 11) *Шушун, М. В.*, теза. Универзитет у Београду (1955)

Л И П А (TILIA GRANDIFOLIA)
КАО СИРОВИНА ЗА ПРОИЗВОДЊУ ЦЕЛУЛОЗЕ*

од

Ђорђа Маширевића

Досада се липово дрво још није употребљавало за производњу целулозе, јер, с обзиром на релативно мале површине шума у којима успева та врста дрва, није долазило у обзир као сировина за ту индустрију.

Фрушкогорске шуме садрже, међутим, знатне количине липе, па је било постављено питање, да ли би се могла и та врста дрва искоришћавати у индустрији целулозе и да ли би је требало култивисати и размножавати за ту индустрију, пошто то дрво брзо расте и не захтева никакве нарочите услове за узгајање.

У литератури нисмо могли наћи одговор на то питање, јер постоји мало података само за хемиски састав липовог дрвета, а и то баш за оне врсте које у нашем случају не долазе у обзир. Тако, на пример, у старијој литератури (1) наведени су неки подаци за хемиски састав дрвета *Tilia glabra*, а у новијој, (2, 3) за дрво *Tilia parvifolia*.

У фрушкогорским шумама успева међутим *Tilia grandifolia*, а о тој врсти дрва нисмо нашли никаквих података нити о саставу, нити о употребљивости за производњу целулозе. Стога смо испитали ту врсту дрва, старости од двадесет и педесет година, и то из доњег, средњег и горњег дела стабла**. Шумарски подаци о узорцима дрва који су узети за испитивање наведени су у табlici 1.

Ујесен посечена дрва била су очишћена од коре, а затим су остављена неколико месеци на ваздуху да се осуше. Од сваког узорка узета је проба из доњег, средњег и горњег дела стабла по стандардним прописима за физичка и хемиска испитивања, а преостали материјал, од сваког узорка посебно, исецкан је на нормалну величину сечке за огледна кувања целулозе.

*) Овај рад отштампан је на хартији израђеној од 50% целулозе од липе и 50% целулозе од смрче у Фабрици хартије, Вевче.

**) Испитивања у лабораторијуму била су завршена месеца новембра 1954, а резултате објављујемо тек сада, пошто су тек недавно били извршени огледи у индустријском обиму.

Таблица 1 Tabelle

Подаци о узорцима липовог дрвета који су узети за испитивање*
(Angaben über die Lindenholzmuster die zur Untersuchung dienen**)

Врста дрвета (Holzart)	Tilia Grandifolia	
Старост (Alter)	20 год. (Jahre)	50 год. (Jahre)
Подручје из кој је узет узорак (Gegend aus der das Muster genommen wurde)	Фрушка Гора, шума (Wald) Стражилово (Stražilovo) одељење (Abt.) 113/b одељење (Abt.) 108/b	
Надморска висина (Höhe über dem Meere)	200 m	150 m
Експозиција (Exposition), нагиб (Neigungsgrad)	исток (Osten), 35°	север (Norden), 25°
Подлога (Unterlage): а) геолошка (geologische) б) педолошка (pedologische)	лискуновити и глиновити лапорци, кречњаци, пешчари, конгломерати и брече (Glimmer-u. Ton-Mergel, Kalksteine, Sandsteine u. Breccia) земљиште средње дубоко, површински нанос леса, мало хумозно (Boden mittel-tief, oberflächliche Löss — Anschwemmung, wenig humös)	
Опис састојине (Bestandesbeschreibung)	пањача, стабла у бокорима од два до десет на пању (Ausschlagwald, Stockausschläge in Bouquetten von 2 bis 10 Stämmen)	
Смеша (Zusammensetzung)	липа 0,5; храст 0,3; граб и остало 0,2 (Linde 0,5; Eiche 0,3; Weissbuche u. a. 0, 2)	липа 0,8; храст 0,1; граб и остало 0,1; (Linde 0,8; Eiche 0,1; Weissbuche u. a. 0,1)
Склоп (Schlussgrad) — обраст (Bestockungsgrad)	1,0 — 0,8	1,0 — 0,8
Средња висина, пречник (Mittlere Höhe, Durchmesser)	8 m, 11 cm	18 m, 16 cm
Узорак посечен (Muster geschlagen)	новембра 1953 (November 1953)	септембра 1953 (September 1953)

*) Подаци добивени од шумске управе Сремски Карловци

**) Angaben erhalten von der Forstverwaltung Sremski Karlovci

Физичке и хемиске особине липовог дрвета

У погледу запреминске тежине дрвета у апсолутно сувом стању, утврђена је разлика не само с обзиром на место у стаблу, него и с обзиром на старост дрвета. Добивене вредности које су наведене у табlici 2, доказују да у поређењу са литературним подацима за остале врсте липе није утврђена никаква нарочито изразита разлика у запреминској тежини те врсте дрва.

Вредности за пратиоце целулозе у липовом дрвету које су наведене у таблицама 3 и 4 како за поједине делове стабла тако и за дрва различите старости, не разликују се много међу собом. Већа разлика у саставу појединих делова стабла опажа се само

Таблица 2 *Tabelle*

Запреминска тежина липовог дрвета у апс. сувом стању
Darrwichte des Lindenhholzes

Старост дрвета година Alter d. Baumes in Jahren	Део стабла — Teil des Stammes		
	доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
20	0,502	0,478	0,466
50	0,520	0,497	0,490

у педесетогодишњем дрвету. У погледу садржаја лигнина опажа се тенденција пораста тог садржаја и он расте од доњег дела према горњем делу стабла (20,34—20,78 %); иста појава види се и у садржају пентозана (20,47—21,40 %). Садржај екстракта са метанол-бензолом најнижи је у средњем делу (4,54 %), а садржај пепела у доњем делу стабла (0,49 %).

Таблица 3 *Tabelle*

Садржај пратилаца целулозе у липовом дрвету (*Tilia grandifolia*)
Старост дрвета 20 год.

Zellulosebegleitstoffe im Lindenhholze
Alter des Baumes 20 Jahre

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Лигнин (ТАРПИ) Lignin (ТАРПИ)	%,	20,21	20,22	19,91
Фурфурол Furfurol (ССА)	%,	13,75	13,72	13,88
Пентозани (ССА) Pentosane (ССА)	%,	21,32	21,24	21,53
Пепео (ССА) Asche (ССА)	%,	0,51	0,62	0,49
Екстракт (метанол-бензол) (ССА) Extrakt (Methanol-Benzol)	%,	4,88	3,96	4,51

Упоредимо ли те вредности са одговарајућим вредностима за канадску топола, видећемо да је у канадској тополи садржај пентозана нижи за 5—6 %, а садржај екстракта за 3,6—3,8 %.

Огледна кувања целулозе по сулфатном поступку

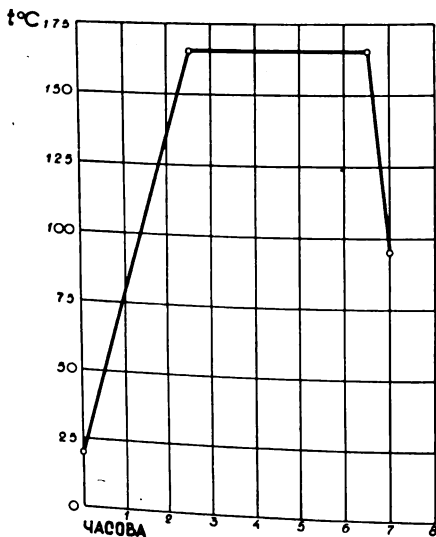
За сва огледна кувања целулозе употребљен је сулфатни луг истог састава; целокупни садржај натријума (*Na*) у томе лугу износио је 2 %, а од тога је било 65 % *Na* везано као *NaOH*

20% као Na_2CO_3 и 15% као Na_2S . Према томе употребљени луг садржавао је: 22,6 g/l $NaOH$, 9,2 g/l Na_2CO_3 и 5,1 g/l Na_2S .

Таблица 4 Tabelle

Садржај пратилаца целулозе у липовом дрвету (*Tilia grandifolia*)
Старост дрвета 50 година
Zellulosebegleitstoffe im Lindenholze
Alter des Laumes 50 Jahre

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Лигнин (ТАРП)	%	20,34	20,53	20,78
Lignin (TAPPI)				
Фурфурол (ССА)	%	13,21	13,08	13,80
Furfurol (CCA)				
Пентозани (ССА)	%	20,47	20,24	21,40
Pentosane (CCA)				
Пепео	%	0,56	0,49	0,45
Asche (CCA)				
Екстракт (метанол-бензол)	%	5,23	4,54	5,96
Extrakt (CCA) (Methanol-Benzol)				



Дијаграм 1 Diagramm

Употребљена количина апсолутно сувог дрвета према количини употребљеног луга била је при сваком огледу у односу као 1 : 5,75.

Кувања су извршена у аутоклаву од 10 l запремине по ниже наведеној схеми, а температура у аутоклаву контролисана је сваких 15 минута по дијаграму 1.

Степен загревања °C	Трајање загревања часова
20—165 на 165	2,5 4

Добивена сулфатна целулоза дефибрована је и пребрана по стандардним поступцима.

Вредности за принос и хемиски састав добивене целулозе за поједине делове стабла од двадесетогодишњег дрвета наведене су у табелици 5, а од педесетогодишњег дрвета у табелици 6.

Таблица 5 Tabelle

Принос и хемиски састав добивене сулфатне целулозе
Старост дрвета 20 година
Ausbeute und chemische Zusammensetzung des erhaltenen Sulfatzellstoffes
Alter des Baumes 20 Jahre

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Принос техн. целулозе Zellstoffausbeute	%	52,79	52,77	52,74
Лигнин (Halse) Lignin (Halse)	%	3,47	3,29	2,10
Фурфурол (CCA) Furfurol (CCA)	%	12,82	12,47	11,89
Пентозани (CCA) Pentosane (CCA)	%	19,87	19,33	18,43
Пенео (CCA) Asche (CCA)	%	1,42	1,43	1,51
Екстракт (метанол-бензол) Extrakt (CCA) (Methanol-Benzol)	%	0,47	0,45	0,32
Принос цел. без лигнина Zellstoffausbeute ohne Lignin	%	50,95	51,03	51,63

Разлика у приносу и хемиском саставу добивене техничке целулозе од појединих делова једног истога стабла долази мало до изражаја код двадесетогодишњег дрвета, међутим код педесетогодишњег дрвета опажа се знатна разлика.

Степен делигнификације постигнут је у већој мери у материјалу из горњег дела стабла (2,16 % лигнина), него из доњег (3,11 % лигнина), иако је садржај лигнина у горњем делу већи него у доњем. Садржај пентозана у целулози из горњег дела стабла је виши (18,88 %), него у целулози из доњег дела (17,57 %), а принос целулозе из горњег дела стабла је око 2 % нижи, него из доњег дела.

Таблица 6 Tabelle

Принос и хемиски састав добивене сулфатне целулозе
 Старост дрвета 50 година
 Ausbeute und chemische Zusammensetzung des erhaltenen Sulfatzellstoffes
 Alter des Baumes 50 Jahre

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Принос техн. целулозе Zellstoffausbeute	%	53,60	53,23	51,33
Принос иверака Grobstoff	%	0,29	0,21	0,08
Принос ситних влакана и паренхим Fasernteilchen und Parenchym	%	0,26	0,05	0,09
Целокупни принос Gesamtausbeute	%	54,15	53,49	51,50
Лигнин (Halse) Lignin (Halse)	%	3,11	2,39	2,16
Фурфуrol (CCA) Furfurol (CCA)	%	11,33	11,57	12,18
Пентозани (CCA) Pentosane (CCA)	%	17,57	17,94	18,88
Пепео (CCA) Asche (CCA)	%	1,39	1,47	1,57
Екстракт (метанол-бензол) Extrakt (CCA) (Methanol-Benzol)	%	0,32	0,38	0,44
Принос целулозе без лигнина Zellstoffausbeute ohne Lignin	%	51,94	51,96	50,23

У поређењу са вредностима за принос сирове целулозе без лигнина од канадске тополе (51,51—50,97%) није утврђена практично никаква разлика.

Огледна кувања целулозе по сулфитном поступку

За огледна кувања целулозе по сулфитном поступку употребљен је материјал само из доњег и средњег дела стабла педесетогодишњег дрвета. Остали материјал није могао бити испитан, пошто нисмо имали на расположењу довољну количину тог материјала.

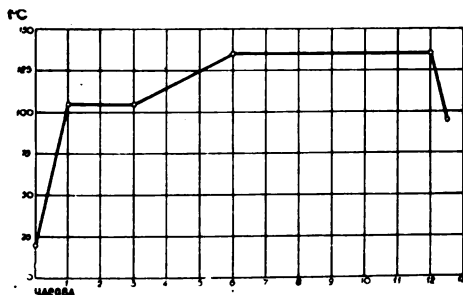
Употребљена киселина имала је обичан састав и то:

целокупни SO_2	4,86 g/100 ml
слободни SO_2	2,98 g/100 ml
CaO	1,47 g/100 ml

Употребљена количина апс. сувог дрвета била је у односу према количини употребљене киселине као 1 : 5,7. Процес кувања извршен је у аутоклаву од 10 l по схеми:

Степен загревања °C	Трајање загревања часова
20—105 на 105	1 2
105—135 на 135	3 5

а температура у аутоклаву контролисана је сваких 15 минута по дијаграму 2.



Дијаграм 2 Diagramm

Добивена сулфитна целулоза прерађена је по стандардним поступцима као и раније описани пример добивања сулфатне целулозе, а вредности за принос и састав сулфитне целулозе наведене су у табlici 7.

Упоредимо ли те вредности са одговарајућим вредностима за сулфатну целулозу које су наведене у табlici 6, види се да постоји знатна разлика како с обзиром на принос, тако и на састав целулозе. Међутим та разлика не изненађује, јер се вредности налазе у нормалном међусобном односу. Али треба нагласити и нарочито истаћи да је принос како сулфатне, тако и сулфитне целулозе веома висок, а та особина липовог дрвета је од нарочитог значаја за индустрију целулозе.

Видели смо да принос сулфатне целулозе без лигнина од двадесетогодишњег дрвета износи око 51%, а од педесетогодишњег око 52%, док принос сулфитне целулозе без лигнина од педесетогодишњег дрвета штавише износи око 53—54%.

У поређењу са вредностима за принос целулозе од смрче те су вредности знатно веће, тако да у том погледу има липово дрво нарочити значај, и то тим више, што се већ двадесетогодишње дрво може искоришћавати у индустрији целулозе са тако високим приносом.

Дужина влакана целулозе од липе

У циљу упознавања особина целулозе од липе (*Tilia grandifolia*) са гледишта њене употребљивости за производњу хартије одређивана је просечна дужина влакана те целулозе.

Таблица 7 Tabelle

Принос и хемиски састав добивене сулфитне небељене целулозе
Старост дрвета 50 год.

Ausbeute und chemische Zusammensetzung
des erhaltenen ungebleichten Sulfitzellstoffes
Alter des Baumes 50 Jahre

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Принос техн. целулозе Zellstoffausbeute	%	57,56	57,24	—
Принос иверака Grobstoff	%	1,04	0,005	—
Принос ситних влакана и паренхим Faserteilchen und Parenhym	%	0,72	0,43	—
Целокупни принос Gesamtausbeute	%	59,32	57,72	—
Лигнин (Halse) Lignin (Halse)	%	6,31	6,86	—
Фурфуrol (CCA) Furfurol (CCA)	%	5,43	5,58	—
Пентозани (CCA) Pentosane (CCA)	%	8,42	8,65	—
Пепео (CCA) Asche (CCA)	%	0,86	0,31	—
Екстракт (метанол-бензол) Extrakt (CCA) (Methanol-Benzol)	%	1,67	1,61	—
Принос целулозе без лигнина Zellstoffausbeute ohne Lignin	%	54,30	53,32	—

У ту сврху извршена су посебна огледна кувања целулозе по сулфатном поступку, од истих узорака дрва.

При припремању материјала за та кувања нарочито је била обрађена пажња да се употреби просечан узорак дрвета, те су због тога одрезиване плоче одређене дебљине са целог хоризонталног пресека стабла, које су затим исцепане на нормалну величину сечке. Делигнификација је вршена под веома благим условима, а добијена целулоза опрезно је дефибрована и процеђена, тако да се нису губила ситна влаканца.

Дужина влакана целулозе одређивана је по методи *Jayme-Harders-Steinhäuser* (5). Појединачне вредности за узорак дрва из 8, а у табlici 9 изнете су само просечне вредности за остале узорке.

Таблица 8 Tabelle

Дужина влакана целулозе од липе из доњег дела стабла од педесетогодишњег дрвета

Faserlänge des Lindenzellstoffes aus dem unteren Stammesteile des fünfzigjährigen Baumes

Интервал у мм Intervall in mm	Број влакана у интервалу Anzahl der Fasern im Intervall	Дужина влакана у интервалу Faserlänge im Intervall	Број влакана у интервалу у % од целокупног броја влакана Anzahl der Fasern im Intervall in % der Ges.- Zahl	Дужина у интервалу у % од целокупне дужине влакана Länge im Intervall in % der Gesamtlänge	% дужине x средња дужина у интервалу Längen % x mittlere Intervalllänge
	b	d	$\frac{b}{B} \cdot 100$	$\frac{d \cdot 100}{D}$	$\frac{d}{D} \cdot 100$
0,2—0,4	3	1,09	0,37	0,14	0,04
0,4—0,6	59	30,23	7,37	3,93	1,96
0,6—0,8	137	98,34	17,14	12,82	8,97
0,8—1,0	265	242,57	33,14	31,60	28,44
1,0—1,2	218	238,74	27,25	31,10	34,21
1,2—1,4	98	126,23	12,25	16,45	21,38
1,4—1,6	17	24,55	2,12	3,19	4,78
1,6—1,8	1	1,75	0,12	0,22	0,37
1,8—2,0	—	—	—	—	—
2,0—2,2	1	2,06	0,12	0,26	0,54
2,2—2,4	1	2,30	0,12	0,29	0,67

 $B = 800$ $D = 767,86$

101,36

Целокупни број
премерених влакана
Gesamt- Zahl

Целокупна дужина
премерених влакана
Gesamt- Länge

Средња дужина влакана по
броју премерених влакана
Zahlenmäßige mittlere Faserlänge

$$\frac{D}{B \cdot 100} = 0,96 \text{ mm}$$

Средња дужина влакана по
дужини премерених влакана
Längenmäßige mittlere Faserlänge

$$\frac{101,36}{100} = 1,01 \text{ mm}$$

Варијације у дужини
Variationsbreite

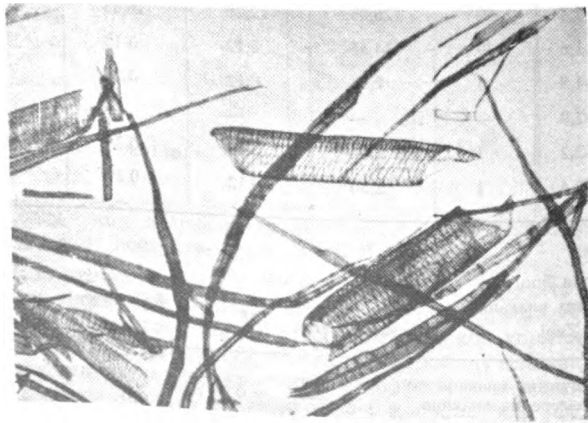
$$= 0,1—2,2 \text{ mm}$$

Таблица 9 Tabelle

Просечне вредности за дужину влакана целулозе од липе
 Durchschnittswerte für die Faserlänge des Lindenzellstoffes

Старост дрвета година Alter des Baumes Jahre	Део стабла Teil des Stammes	Просечна дужина влакана мм Durchschnittslänge der Fasern in mm	Минималне и максималне вредности за дужину мм Mindest- und Höchstwerte der Faserlänge in mm
20	доњи unterer	0,98	0,1—1,6
	средњи mittlerer	0,95	0,1—1,6
	горњи oberer	—	—
50	доњи unterer	1,01	0,1—2,3
	средњи mittlerer	0,94	0,1—1,6
	горњи oberer	0,85	0,1—1,6

Дужина влакана целулозе од липе практично одговара дужини влакана од домаће тополе (*Populus nigra*), а мало је мања



Слика 1 Abb. — Целулоза од липе — Zellulose aus Lindenholz

у поређењу са канадском тополом. Та незнатна разлика у дужини није дошла до изражаја при преради те целулозе у погледу механичких особина произведене хартије.

У сврху распознавања целулозе од липе направљен је микро-фотографски снимак добивене сулфатне целулозе (слика 1) на коме се види структура трахеја која је карактеристична за ту врсту дрва.

Механичке особине

сулфатне и сулфитне небелене целулозе од липе

Механичке особине сулфатне и сулфитне небелене целулозе одређене су по шведској стандардној методи, а добивене вредности наведене су у таблицама 10—12.

Таблица 10 *Tabelle*

Механичке особине сулфатне целулозе од липе, старе 20 година
Интерполисане вредности за 45 °SR
Mechanische Eigenschaften des Sulfatzellstoffes von 20-jährigem Lindenbaume
Interpolierte Werte für 45 °SR

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Запреминска тежина Raumgewicht	кг/дм ³ kg/dm ³	0,957	0,952	950
Дужина киданџа Reisslänge	м m	10790	9906	9893
Растезање Dehnung	%	5,8	5,7	5,6
Отпорност при савијању Falzfestigkeit		5160	5060	4195
Отпорност према притиску Berstdruck	кг/см ² kg/cm ²	7,63	6,90	6,76
Отпорност према цепању (Elmendorf) Durchreissfestigkeit (Elmendorf)	смг/см cmg/cm	88,5	84,3	83,0

Вредности за механичке особине сулфатне целулозе су боље од материјала из доњег, него из горњег дела стабла, како од двадесетогодишњег тако и од педесетогодишњег дрвета, а та мала разлика долази више до изражаја код старијег дрвета.

У поређењу са сулфатном целулозом од букве постигнути су код целулозе од липе много бољи резултати. На пример при истом степену млевења добивена је за целулозу од букве за дужину киданџа максимална вредност у висини око 7200 *m*, дакле око 3000 *m* мање; а и у погледу осталих механичких особина утврђена је знатна разлика.

Међутим, у поређењу са одговарајућим вредностима за тополу целулозу није утврђена практично никаква разлика; штавише и у поређењу са сулфатном целулозом од смрче, у погледу

дужине кидан̄а, отпорности при савијању и отпорности према притиску није утврђена већа разлика. Само у погледу отпорности према цепању знатно заостаје целулоза од липе, јер та особина целулозе, као што је познато, много зависи од дужине влакана.

Таблица 11 Tabelle

Механичке особине сулфатне целулозе од липе, старе 50 година
Интерполисане вредности за 45 °SR

Mechanische Eigenschaften des Sulfatzellstoffes von 50-jährigem Lindenbaume
Interpolierte Werte für 45 °SR

		Део стабла — Teil des Stammes		
		доњи unterer	средњи mittlerer	горњи oberer
Запреминска тежина Raumgewicht	кг/дм ³ kg/dm ³	0,910	0,878	0,923
Дужина кидан̄а Reisslange	м m	10298	9175	9087
Растезање Dehnung	%	5,8	5,6	5,5
Отпорност при савијању Falzfestigkeit		5204	4460	4545
Отпорност према притиску Berstdruck	кг/см ² kg/cm ²	6,90	4,57	5,80
Отпорност према цепању (Elmendorf) Durchreissfestigkeit (Elmendorf)	смг/см cmg/cm	92,6	87,0	81,4

Таблица 12 Tabelle

Механичке особине сулфитне целулозе од липе из доњег дела стабла
Интерполисане вредности за 45 °SR

Mechanische Eigenschaften des Lindsulfitzellstoffes aus unterem Teil des Stammes
Interpolierte Werte für 45 °SR

		Старост дрвета Alter des Baumes	
		20 година 20 Jahre	50 година 50 Jahre
Запреминска тежина Raumgewicht	кг/дм ³ kg/dm ³	0,866	0,880
Дужина кидан̄а Reisslange	м m	7827	7020
Растезање Dehnung	°	4,1	4,4
Отпорност при савијању Falzfestigkeit		1915	1845
Отпорност према притиску Berstdruck	кг/см ² kg/cm ²	4,5	4,1
Отпорност према цепању (Elmend.) Durchreissfestigkeit (Elmendorf)	смг/см cmg/cm	72,2	54,7

Исто тако треба очекивати лоше вредности при преради целулозе од липе и за иницијалну отпорност хартије у мокром стању, па се због тога мора одредити максимална количина те целулозе која се при производњи хартије може употребити као замена за целулозу од смрче.

Добивене вредности за сулфитну небелену целулозу знатно су ниже у поређењу са вредностима за сулфатну целулозу, али и оне су још увек, као што се види из таблице 12, задовољавајуће, тако да се и та целулоза може искоришћавати у индустрији хартије.

Да би се то доказало извршени су огледи и у индустријском обиму. У Фабрици целулозе Горичане извршена су огледна кувања ове целулозе по сулфитном поступку. Котлови су били напуњени смешом дрва од 50% липе и 50% смрче, а састав киселине и процес кувања одговарали су нормалним условима. Смеша поменутих врста дрва употребљена је ради лакше прераде добијене целулозе, јер при преради целулозе од саме липе настале би тешкоће при одводњавању, услед лоше иницијалне отпорности ове целулозе у мокром стању.

Бељење целулозе извршено је под нормалним условима без икаквих тешкоћа у Фабрици хартије Вевче, а за производњу хартије са различитим садржајем пепела и различите тежине по квадратном метру употребљена је маса која је садржавала 50% целулозе од смрче и 50% целулозе од липе.

При производњи хартије нису наступиле никакве тешкоће; напротив, може се рачунати са мањом потрошњом енергије за млевење масе. Произведена хартија одговарала је свим прописима, како по изгледу тако и у механичком погледу.

И з в о д

У Фрушкој Гори налазе се знатне површине шума у којима добро успева липа (*Tilia grandifolia*). Та врста дрва се досада још није искоришћавала за производњу целулозе, па је било постављено питање да ли она одговара захтевима те индустрије да би се у позитивном случају започело са култивисањем и размножавањем, а у циљу добивања замене за четинаре.

Стога је испитано дрво у старости од двадесет и педесет година из доњег, средњег и горњег дела стабла у погледу физичких и хемиских особина, као и у погледу употребљивости добијене целулозе за производњу хартије.

Код запреминске тежине у апс. сувом стању утврђена је разлика не само с обзиром на место у стаблу него и с обзиром на старост дрвета. Исто тако утврђена је разлика и у хемиском саставу у зависности од места у стаблу, која долази нарочито до изражаја у старијем дрвету. Садржај целулозе опада од доњег дела према горњем делу стабла, а садржај осталих састојака углавном се креће у супротном смислу.

Висок принос целулозе, како по сулфитном тако и по сулфатном поступку, нарочито је значајан за ову врсту дрва.

Од двадесетогодишњег дрвета постигнут је принос целулозе без лигнина по сулфатном поступку у износу око 51 %, а од педесетогодишњег око 52 %. По сулфитном поступку постигнут је штавише принос целулозе без лигнина од педесетогодишњег дрвета у износу од 53—54 %. Дужина влакана целулозе од липе практично одговара дужини влакана целулозе од домаће тополе, а у поређењу са канадском тополом мало је мања.

Вредности за механичке особине добивене сулфатне и сулфитне небелене целулозе одговарају вредностима за канадску тополу; оне су, дакле, знатно боље у поређењу са целулозом од букве.

Извршена су огледна кувања целулозе од липе по сулфитном поступку у индустријском обиму, а добивена целулоза је белена и употребљена за производњу хартије различитих тежина по квадратном метру и са различитим садржајем пепела. При замени целулозе од смрче целулозом од липе у количини до 50 % нису наступиле никакве тешкоће у току производње, а произведена хартија одговарала је свим прописима.

Централни лабораторијум
индустрије целулозе и папира
Љубљана — Вевче

Примљено 22 фебруара 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Lindenholz (*Tilia grandifolia*) als Rohstoff für die Zellstoffindustrie*

von

Dorde Maširević

Im Gebiet von Fruška Gora befinden sich ansehnliche Wälder, in welchen die Linde (*Tilia grandifolia*) gut gedeiht. Diese Holzart fand bis jetzt in der Zellstoffindustrie keine Verwendung, demzufolge wurde die Frage aufgeworfen, ob auch diese in der erwähnten Industrie von Nutzen sein könnte. Falls sich diese Holzsorte praktisch bewähren sollte, wird die Linde in grösserem Umfange kultiviert werden um die Nadelhölzer zu ersetzen.

Zu diesem Zwecke wurde Holz, zwanzig und fünfzig Jahre alter Linden, aus dem unteren, mittleren und oberen Stammesteil, bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie hinsichtlich der Verwendbarkeit des erhaltenen Zellstoffes in der Papierindustrie, untersucht.

In Bezug auf die Darrwichte ist ein Unterschied nicht nur zwischen verschiedenen Stammesteilen, sondern auch hinsichtlich des

* Diese Arbeit wurde auf Papier aus 50% Lindenzellstoff und 50% Fichtenzellstoff, erzeugt von der Papierfabrik Vevče, gedruckt.

Holzalters festgestellt worden. Auch in der chemischen Zusammensetzung machten sich Unterschiede bemerkbar, welche in Abhängigkeit vom Stammesteil stehen, besonders aber bei älteren Holzstämmen hervortreten.

Der Zellulosegehalt nimmt von den unteren zu den oberen Stammesteilen ab, der Gehalt an Zellulosebegleitstoffen bewegt sich jedoch im umgekehrten Sinne.

Hohe Zellstoffausbeute nach dem Sulfit- und dem Sulfatverfahren ist für diese Holzart besonders charakteristisch. Bei zwanzigjährigen Holzstämmen wurde eine Zellstoffausbeute (ohne Lignin) von ungefähr 51% festgestellt, bei fünfzigjährigen jedoch eine solche von ungefähr 52%. Beim Sulfitverfahren betrug die Zellstoffausbeute (ohne Lignin) 53—54%.

Die Faserlänge des Lindenzellstoffes entspricht praktisch der Faserlänge der *Populus nigra*; im Vergleich zu *Populus canadensis* ist jedoch die Länge der Faser etwas geringer.

Die Werte der mechanischen Eigenschaften des ungebleichten Sulfat- und Sulfitzellstoffes stimmen mit den Werten für *Populus canadensis* überein; sie übersteigen demnach in dieser Hinsicht erheblich die Werte des Buchenholzes.

Es wurden auch betriebsmäßige Sulfitzellstoffkochungen von Lindenzellstoff durchgeführt; der erhaltene Zellstoff wurde gebleicht und zur Erzeugung von Papieren verschiedener Quadratmetergewichte und Aschengehalte verwendet.

Es wurden Versuche durchgeführt bei welchen Fichtenzellstoff teilweise, d. h. in Höhe von 50%, durch Lindenzellstoff ersetzt wurde; dabei traten keine Betriebsstörungen auf und das erzeugte Papier entsprach vollkommen den Anforderungen und Vorschriften.

Zentrallaboratorium der
Zellstoff- und Papierindustrie
Ljubljana — Vevče

Eingegangen den 22 Februar 1956

Литература

- 1) *Ind. Eng. Chem.*, 14, 1050 (1922)
- 2) *Klauditz, W.*, Holz als Roh- und Werkstoff, 4, 314 (1941)
- 3) *Staudinger, H., Husemann, E.*, Holz als Roh- und Werkstoff, 4, 343 (1941)
- 4) *Maširević, Đ.*, Vestn. Slov. kem. društva, 1, 53 (1953)
- 5) *Freund, H.*, Handbuch der Mikroskopie in der Technik B. V. T., 2, 547

КОМПАРАТИВНА МАНОМЕТАРСКА МЕТОДА ЗА МЕРЕЊЕ ГУСТИНА ТЕЧНОСТИ

од

Душана М. Ранчића

Разматрајући могућности одређивања снижења напона паре разблажених раствора директним поређењем са чистим растварачем, дошли смо на замисао да снижење напона паре меримо разликом висина стубова раствора и растварача, који су у непосредном контакту у доњем делу једне U-цеви, уколико бисмо били у могућности да спречимо неконтролисано мешање на додиру раствора и растварача, које уноси несигурност у експериментална мерења. Само мерење изводило би се на тај начин, што би се доњи наставак ове цеви везао гуменим цревом са нивоским судом са живом, чијим би се подизањем превела потребна количина живе у U-цев, да би се затим један крак ове цеви напунио раствором, а други чистим растварачем. После затварања оба крака, смањивање притиска спуштањем нивоског суда довело би до образовања гасне фазе, а даљим лаганим спуштањем уклонила би се преграда живе између раствора и растварача. Разлика хидростатичких притисака у два крака, дата разликом висина стубова течности, претстављала би онда прецизну меру разлике напона пара чистог растварача и посматраног разблаженог раствора. Превођење живе у нивоски суд контролисало би се помоћу допунских делова апарата, чије је описивање овде изостављено.

У циљу сузбијања мешања на најмању могућу меру, доњи део апарата извели смо у облику хоризонталне капиларе, како је то приказано на сл. 1 која претставља упрошћени апарат, помоћу кога су изведена претходна посматрања мешања, а у току којих је испитана могућност примене ове методе и за мерење густина течности.

Висине стубова двеју течности читане су помоћу милиметарске хартије, преко које је апарат стабилно причвршћен на своје вертикално дрвено лежиште. При томе су делови милиметра само оцењивани, па је вероватна тачност читања износила $\pm 0,2 \text{ mm}$.

Контрола мешања изведена је поређењем са водом врло разблаженог, али још увек интензивно обојеног раствора метиленског плавог у етилалкохолу. У апарат се при затвореној славини унесе око 2 ml живе, па се затим једновремено у један крак улива

раствор, а у други вода. Опрезним отварањем славине пушта се онда жива да лагано капље у пехар чије је дно покривено слојем воде. Пошто су нивои воде и раствора у почетку једнаки, већи притисак воденог стуба условљава брже истицање живе из капиларе њеног крака, да би затим истицала вода са живом из другог крака, и коначно заједно са алкохолним раствором, мешајући се са њим тек у вертикалној капилари. У проширењу саставка хоризонталне и вертикалне капиларе могла је при томе да се посматра врло оштра граница обојења и да се преко ње констатује да у току истицања нема мешања у хоризонталној капилари. Поступним успоравањем истицања до око 10 капи у минути, при чему граница обојења остаје оштра, постиже се практично успостављање равнотежног стања. Успостављена равнотежа одржава се доста дуго и при потпуном прекиду истицања, па је могућно да се посматра и преливање обојеног алкохолног раствора у хоризонтални део капиларе са водом. Као специфички лакши, алкохол продире у ову капилару дуж њене горње површине, при чему доњи водени слој остаје дуже време необојен. За време од око 20 секунди, колико је потребно алкохолном раствору да пређе око 5 *cm* до савијеног дела капиларе, могу се прочитати нивои обеју течности, па се поступак понавља поновним опрезним отварањем славине и поновним читањем нешто нижих нивоа.

Непозната густина срачунава се по обрасцу:

$$d_x = d \frac{h}{h_x}$$

који произилази из једнакости притиска, $h_x \cdot d_x = h \cdot d$, при чему је h висина стуба течности познате густине, а h_x висина стуба течности чија се густина мери. Тражена густина d_x дата је онда у односу на воду при 4°, ако је тако дата позната густина d .

Резултати поређења разблаженог алкохолног раствора метиленског плавог са водом приказани су у следећој табlici:

h	557,5	525,0	514,0	486,2
h_x	697,4	657,0	643,1	608,3
d_x	0,7980	0,7977	0,7978	0,7979

Таблица указује на репродуктивност која превазилази очекивања, иако су поређене течности знатно различитих густина.

Даља испитивања извршена су поређењем воде са 2, 4 и 6 %-ним растворима калијумхлорида и калијумхромата.* При раду са жуто обојеним растворима калијумхромата граница обојења показала се далеко постојанијом и при прекиду истицања, што је и очекивано с обзиром на далеко мање разлике у густинама раствора и воде. Рад са безбојним растворима калијумхлорида извршен је у циљу испитивања могућности мерења без видљиве контроле мешања.

*) У извођењу ових мерења учествовао је Лајош Шлајхер, студ. технологије

Резултати су обрачунати за температуре 15° и 18°, односно 20°, иако је рађено на собној температури, без посебног, темперiranог омотача. Управо у томе јесте предност методе директног поређења, што се температура може разликовати у извесној мери од жељене, али обе поређене течности треба да буду на истој радној температури. Мале разлике температурских коефицијената густине за воду и за разблажене водене растворе чак дозвољавају и знатније разлике између жељене и радне температуре.

Добијени резултати дати су у следећој табlici:

2% K_2CrO_4				2% KCl		
h	h_x	d_4^{15}	d_4^{18}	h	h_x	d_4^{20}
656,0	645,5	1,0154	1,0148	575,9	569,0	1,0104
624,7	614,6	1,0156	1,0150	482,9	586,7	1,0112
516,3	508,3	1,0148	1,0143	444,7	439,0	1,0112
450,3	443,1	1,0154	1,0148	406,5	401,2	1,0114
419,5	413,0	1,0148	1,0143	367,2	362,3	1,0118
средње		1,0152	1,0146	средње		1,0112
по литератури		1,0155	1,0147	по литератури		1,0110

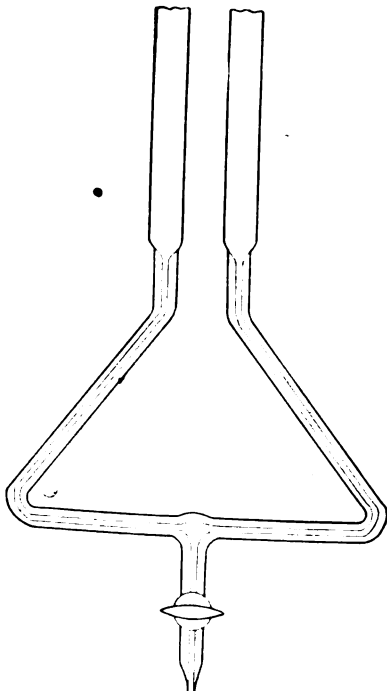
4% K_2CrO_4				4% KCl		
h	h_x	d_4^{15}	d_4^{18}	h	h_x	d_4^{20}
568,4	550,3	1,0320	1,0315	486,0	473,5	1,0243
478,0	463,3	1,0308	1,0303	442,8	431,8	1,0235
449,2	435,2	1,0313	1,0308	390,0	380,0	1,0242
411,0	398,0	1,0315	1,0310	334,2	325,8	1,0237
400,2	387,3	1,0324	1,0319	289,2	282,0	1,0235
средње		1,0316	1,0311	средње		1,0238
по литератури		1,0321	1,0311	по литератури		1,0239

6% K_2CrO_4				6% KCl		
h	h_x	d_4^{15}	d_4^{18}	h	h_x	d_4^{20}
623,1	593,3	1,0493	1,0488	487,0	468,8	1,0367
564,7	538,5	1,0477	1,0472	441,8	425,3	1,0367
542,8	517,7	1,0476	1,0471	379,2	356,0	1,0368
482,4	460,1	1,0476	1,0470	325,2	313,0	1,0369
428,5	408,3	1,0485	1,0480	265,0	255,0	1,0371
средње		1,0481	1,0476	средње		1,0358
по литератури		1,0480	1,0477	по литератури		1,0369

Како то илуструју приказани резултати густине одређене једним мерењем отступају од вредности из литературе $\pm 1 \times 10^{-3}$ док средње вредности експерименталних густина отступају од табличних само за $\pm 2 \times 10^{-4}$ изузев у случају 4%-ног раствора K_2CrO_4 за 15°. Више мерења при све нижим нивоима захтева тек нешто више труда и времена у односу на само једно мерење. С обзиром на приказану тачност, може се тврдити да се метода показала применљивом за мерење густина. Спуштање нивоа у циљу

поновног мерења не би морало да прелази 10 *mm*, што би представљало уштеду у времену, а већи број мерења још више побољшава тачност средњег резултата.

Капиларни делови оба крака употребљеног апарата не морају бити потпуно једнаких дужина, јер то не омета успостављање равнотежних хидростатичких притисака. Ако се истицање поступно успорава помоћу славине, висине се брзо изједначају уз извесно



Слика 1 Figure

спуштање нижег мениска, који се прецизнијим успоравањем може чак да задржи и на скоро истој висини све до изједначења нивоа. Јаче успорење или привремени прекид истицања доводи такође до изједначења нивоа, односно хидростатичких притисака, али уз преливање течности из једног крака у други. Полазећи од већ изједначених хидростатичких притисака, при потпуно отвореној славини нешто брже се спушта мениск воде у краку чија је капилара нешто краћа, али одговарајуће успоравање истицања поново доводи до изједначења нивоа.

Слично понашање може се посматрати и при поређењу водених раствора са водом. При томе се запажа да на коначан резултат не утиче евентуални прелазак мањих количина раствора у крак са водом, јер га у току даљег, лаганог истицања вода поново

истисне. Пошто му је густина већа, раствор најме остаје у слоју и меша се са водом само спором дифузијом. У обратном случају, тј. ако се дозволи прелаз воде у суседни крак, вода се као специфички лакша, пење кроз стуб раствора, што може и да се посматра због разлике у индексима преламања. Мешајући се тако са раствором, вода га донекле разблажује, што може да дође до изражаја и у коначном резултату мерења.

Иако се сва употребљена жива скупља у пехар, те се после прања и сушења може поново да употреби, и мада као видљива преграда између раствора и чистог растварача улива експериментатору извесно осећање сигурности да до мешања неће доћи, испитана је и могућност уливања течности без претходног уливања живе. Такав начина рада примењен је при поређењу водених раствора са водом и добивена су задовољавајућа слагања са табличним вредностима густина, како је то већ приказано. Потребно је само улили неколико милилитара раствора при отвореној славини, а одмах затим истовремено и раствор и воду, уз сталну пажњу да ниво раствора буде увек нешто виши. На тај начин, према раније наведеном искуству, искључује се могућност мешања и равнотежа се успоставља одговарајућим успоравањем истицања. Овакав начин уливања захтева нешто веће количине раствора, до 100 ml, јер се извесна количина мора да пусти да отече, па да у краку са водом поново остане само чиста вода. И иначе препоручљиво понављање мерења читањем све нижих нивоа неопходно је при оваквом начину уливања као потврда да је раствор испран из крака за воду.

Током ових испитивања показало се да у узаним цевима од око 4 mm тешко долази до потпуног изједначења притисака, сем у случају идеалног сливања течности низ зидове цеви и при јако спором истицању. Употребом ширих цеви од око 12 mm потпуно се уклањају ове тешкоће, поготову у погледу преосетљивости на брзину истицања.

Претпостављамо да би настављање косих цеви (1 : 5 до 1 : 50) на горњи део апарата, уз одговарајућу калибрацију с обзиром на појаву површинског напона, могло да повећа тачност мерења.

У погледу основне замисли мерења снижења напона паре директним поређењем раствора и растварача, може се закључити да је на овај начин мешање раствора и растварача уклоњено као сметња и да се при овим мерењима може наћи само на тешкоће које нормално прате барометарску методу за мерење напона паре.

И з в о г

Дата је метода за мерење снижења напона паре раствора директним поређењем са чистим растварачем и конструисан је апарат у коме је феномен мешања раствора са растварачем сведен на најмању могућу меру. Само мешање елиминисано је као фактор који би утицао на висине стубова раствора и растварача.

Апарат је уствари U-цев, чији је доњи део хоризонтална капилара са бочним капиларним наставком, кроз који се пушта да лагано истичу раствор и растварач.

Експериментална провера извршена је мерењем густина раствора калијумхромата и калијумхлорида директним поређењем са водом. Репродуктивност густина била је $\pm 1 \times 10^{-3}$, а отстапања средње вредности експерименталних густина од табличних била су $\pm 2 \times 10^{-4}$.

Ова претходна испитивања потврђују могућност мерења снижења напона паре директним поређењем раствора и растварача.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 24 јануара 1956

S U M M A R Y

A comparative manometric method for the determination of the density of liquids

by

Dušan M. Rančić

A new method for the determination of the vapour pressure lowering is being developed, which is based on a direct comparison of the solution with the pure solvent. In the course of that, as an experimental detail, an apparatus was constructed where the phenomenon of mixing of the solution with the solvent was reduced to a minimum. In that way, the effect of mixing on the heights of the columns was completely eliminated.

An experimental check was made by measuring the density of potassium chromate and potassium chloride solutions by a direct comparison with water. The reproducibility of the density values obtained in that manner was $\pm 1 \times 10^{-3}$ and the deviation of the mean measured value from that reported in literature was $\pm 2 \times 10^{-4}$.

The apparatus used was a simple U-tube which bend was made of a horizontal capillary tubing with a side opening in the middle (cf fig.) Through that opening the solution and the solvent could be made flowing simultaneously out. In case of potassium chromate a coloured boundary with water was observed to be sharp at the beginning and the mixing was proved to occur very slowly. The same was observed when a solution of methylene blue in ethanol was compared with water.

The results showed that the method is applicable for density determinations and therefore that also measurement of the vapour pressure lowering is possible by a direct manometric comparison.

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry
Beograd

Received January 24, 1956

„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
<i>Panče Kirkov, Divna Konstantinova-Taškowska, Nada Čumbelić-Gigova and Aleksandra Vilarova-Babamova: Experimental Investigation of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarization Process on the Dropping Mercury Electrode. I. Change of the electrocapillarity in mixtures of 1,4-dioxan-H₂O and 1,4-dioxan-H₂O-HCl</i>	138
<i>Panče Kirkov, Nada Čumbelić-Gigova, Divna Konstantinova-Taškowska and Aleksandra Vilarova-Babamova: Experimental Investigation of the Influence of the Composition of Solutions and Solvents on the Polarization Process on the Dropping Mercury Electrode. II. Overvoltage and liberation of hydrogen in mixtures of 1,4-dioxan-H₂O and 1,4-dioxan-H₂O-HCl</i>	149
<i>Borivoje L. Bastić, Radomir P. Šaper and Vasilije B. Golubović: Reactivity of Aromatic Nitriles by the Condensations with o-Phenylenediamine</i>	156
<i>Gjorgje Stefanović, Petar Prekajski and Mihailo Lj. Mihailović: Oxidation Products of 2,4-Dihydroxyquinoline and Related Compounds</i>	162
<i>Milenko V. Šušić and Zoran B. Maksimović: Direct Polarographic Determination of Copper in Raw Materials and Products of Bor Mine</i>	169
<i>Dorđe Maširević: Lindenholz (Tilia grandifolia) als Rohstoff für die Zellstoffindustrie</i>	184
<i>Dušan M. Rančić: A comparative manometric method for the determination of the density of liquids</i>	192

Comité de Rédaction:

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. Mitohovitch (Mičović), Prof. Dr. M. Mladenović, Prof. Ing. S. Rašajski, Prof. Dr. Gj. Stefanović, Prof. Dr. P. Trpinac
Prof. Dr. Ing. P. S. Tutundžić

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 Уредништво прихватило 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1956 годину, за књигу 21 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

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

Цена једној свески 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 хемичко друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. факс 494, те ефон 44-728.

Штампа Београдски графички завод — Београд

Књига 21

1956

Свеска 4

540.57
2

THE JOHN GREER LIBRARY

MAR 5 1957

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1 9 5 6

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

„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиској институтна и Институтна за угаљ у Београду.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Велимир Д. Цанић и Рамила Ђ. Ђорђевић</i> : Прилог познавању хидразида изовикотинске киселине и његових изомерних хидразида	193
<i>Вукић М. Мишовић и Михаило Љ. Михаиловић</i> : Добивање 2,5-диацетоксибензилметилкарбинола и његовог ацетата	201
<i>Ђорђе Стефановић и Милушин Стефановић</i> : О реакционим способностима бисамида. XI. Синтеза деривата α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана	207
<i>Ђорђе Стефановић и Миленко Б. Ђелай</i> : Синтеза тетраhydroхинолин-3-алкил-карбонских киселина. II део. Синтеза 4-окси-одонско 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонских киселина	213
<i>Ксенија Сирошановић</i> : Синтеза мешовитих ди-једињених алдехида и кетона. I. Синтеза арилиден-гио-уретана и арилиден-гио-амида	219
<i>Миленко Б. Ђелай</i> : Одвајање смесе алкалних и земноалкалних елемената помоћу хроматографије на хартији	225
<i>И. Г. Ц. Драјден</i> : Циљ и данашња достигнућа испитивања састава угља	230
<i>Владимир Г. Лојмерац</i> : Индустриско таложење урана амонијум сулфидом	251

Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димиријевић, проф. др А. М. Леко, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мишовић, проф. др М. Младеновић, проф. инж. С. Рашајски, проф. др Ђ. Стефановић, проф. др П. Трјинац, проф. др инж. П. С. Тушунџић, проф. др А. Хоровиц

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 21 Volume

1956

Свеска 4 No

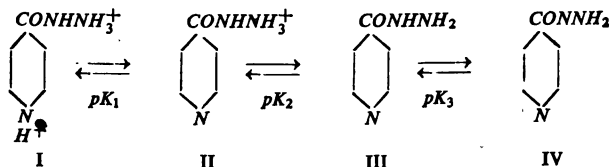
ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ ХИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНСКЕ КИСЕЛИНЕ И ЊЕГОВИХ ИЗОМЕРНИХ ХИДРАЗИДА

од

Велимира Д Цанића и Радмиле Ђ Ђорђевић

У једном ранијем раду (1) испитивали смо амиде и хидразиде пиридинмонокарбонских киселина потенциометриском методом и уз примену приближног рачуна одредили смо две базне константе дисоцијације за хидразид никотинске ($Kb_1 = 2,16 \cdot 10^{-11}$ и $Kb_2 = 4,75 \cdot 10^{-13}$ односно $pK_1 = 1,68$ и $pK_2 = 3,33$) и хидразид изоникотинске киселине ($Kb_1 = 3,58 \cdot 10^{-11}$ и $Kb_2 = 4,75 \cdot 10^{-13}$ односно $pK_1 = 1,68$ и $pK_2 = 3,55$), док је за хидразид пиколинске киселине одређена само једна константа ($Kb = 6,36 \cdot 10^{-12}$ или $pK = 2,80$), те смо могли констатовати да 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. При томе смо такође изнели неке разлоге због чега се прва базна константа код ових хидразида приписује пиридиновом азоту или јону $H^+ C_5H_4NCONH_2$, а друга јону $H^+ C_5H_4NCONH_3^+$.

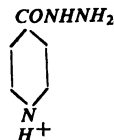
Cingolani и *Gaudiano* (2) су одредили за хидразид изоникотинске киселине спектрофотометриски две базне константе дисоцијације ($Kb_1 = 3 \cdot 10^{-11}$, $Kb_2 = 3 \cdot 10^{-13}$, $pK_1 = 1,5$ и $pK_2 = 3,5$) и киселу константу дисоцијације ($Ka = 5 \cdot 10^{-12}$, $pK_3 = 11,3$) и указали на постојање трију равнотежа:



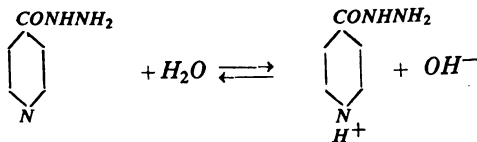
Да би утврдили да ли дисоцијација облика II потиче од хидразидне групе или пиридиновог азота они су испитали и спектре апсорпције изоникотинске и бензоеве киселине са променом pH . На кривој хидразида изоникотинске киселине они констатују два превоја који одговарају двема базним дисоцијацијама, на кривој

изоникотинске киселине два превоја од којих један одговара базној дисоцијацији која се односи на пиридинов азот, а други при већој pH вредности који одговара киселој дисоцијацији, док код криве хидразида бензоеве киселине запажају један превој који одговара дисоцијацији хидразидне групе. Превој који одговара нижој вредности pH на кривој хидразида изоникотинске киселине по поменутиим ауторима долази од дисоцијације пиридиновог азота, јер одговара сличном превоју код изоникотинске киселине, док превој који долази код више вредности pH долази од дисоцијације хидразидне групе и одговара превоју на кривој хидразида бензоеве киселине.

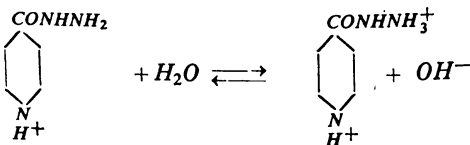
Изнето гледиште поменутих аутора о базичности пиридиновог азота и хидразидне групе код хидразида изоникотинске киселине било би у опреци са гледиштем које смо раније (1) изнели по аналогји са никотинамидом (3), према коме би се облику II приписала ова формула



тако да би се прва базна дисоцијација хидразида изоникотинске киселине могла претставити равнотежом



а друга базна дисоцијација равнотежом



У ранијем раду нисмо испитивали киселе константе дисоцијације ових хидрозида, међутим *Curtius* (4) је још давно указао на киселу дисоцијацију хидразида, а према *Oddo*-у (5) постоји у алкалној средини таутомерна равнотежа између хидразида и изохидразида, те све ово указује на могућност да се код неких хидразида може одредити и кисела константа дисоцијације као што су потврдили *Cingolani* и *Gaudiano*.

Ми смо стога испитали киселу дисоцијацију хидразида пиридинмонокарбонских киселина служећи се потенциометриском методом с циљем да унеколико дамо потпуније разлоге због чега прву базу константу дисоцијације приписујемо пиридиновом азоту, а другу хидразидној групи.

Експериментални гео

Вршена је титрација киселих раствора ових једињења са натријум-хидроксидом и праћена промена pH . Употребљен је pH -метар марке Руч Cambridge. Супстанце су справљене на начин изнет у ранијем раду (1).

Код хидразида пиридинмонокарбонских киселина раствори су начињени тако што је 0,0685 g ($M = 137$) супстанце растворено у 50 ml дестилисане воде и додато 10 ml $n/10$ хлороводоничне киселине. Код хидразида бензоове киселине употребљено је 0,0680 g ($M = 136$).

Титрација је вршена са $n/10$ натријумхидроксидом на температури $25^\circ \pm 2$.

По утрошку 10 ml $n/10$ натријумхидроксида неутралисани су водоникови јони везани за хидразидну групу и пиридинов азот, односно неутралисан је дихлорхидрат, па хлорхидрат хидразида и у овом моменту постоји само хидразид. При даљем додатку натријумхидроксида запажа се кисела дисоцијација хидразида ових киселина, јер се ствара со врло слабе киселине. Тако на пр. по дрдатку 12,5 ml $n/10$ натријумхидроксида износи pH у овим растворима: за хидразид изоникотинске киселине 10,80, никотинске киселине 11,05, пикотинске киселине 11,30 и хидразид бензоове киселине 11,40, што очигледно указује на различито понашање ових хидразида у алкалној средини.

Изрчунавање K извршено је помоћу следеће једначине користећи наведене вредности pH

$$pK = pH + \log \frac{[\text{киселина}]}{[\text{база}]}, \text{ односно}$$

$$pK = pH + \log \frac{[\text{киселина}]}{[\text{база}]} + \log \frac{f \text{ киселине}}{f \text{ базе}}$$

при чему округла заграда означава активност, угласта заграда концентрацију, f кисел. и f базе су коефицијенти активности киселине и базе. Коефицијент активности не наелектрисане честице узет је за јединицу.

Концентрација киселине је једнака

$$[\text{киселина}] = C - [H^+] + [OH^-], \text{ односно у нашем случају}$$

$$[\text{киселина}] = C + [OH^-] \text{ или}$$

$$[\text{киселина}] = C + \frac{K_w}{f \cdot 10^{-pH}},$$

а концентрација базе

$$[\text{база}] = C_1 + [H^+] - [OH^-], \text{ односно у нашем случају}$$

$$[\text{база}] = C_1 - [OH^-] \text{ или}$$

$$[\text{база}] = C_1 - \frac{K_w}{f \cdot 10^{-pH}}$$

где је C концентрација киселине, C_1 концентрација кореспондирајуће базе, f коефицијент једновалентно наелектрисаног јона, K_w јонски продукт за воду на 25° и износи приближно 10^{-14} . Коефицијент активности је израчунат по *Debye — Hückel*-у.

Добијене вредности киселих константи јесу:

за хидразид изоникотинске кис.	$K_a = 8,9 \cdot 10^{-12}$	($pK = 11,05$)
„ никотинске	„ $K_a = 2,8 \cdot 10^{-12}$	($pK = 11,55$)
„ пиколинске	„ $K_a = 8,5 \cdot 10^{-13}$	($pK = 12,07$)

Обзиром да се ови хидразиди донашају заиста као врло слабе киселине, због отежаног мерења pH у јаче базној средини киселе константе одређене на овај начин показују само оријентационо киселу дисоцијацију ових једињења. Наша вредност за K_a хидразида изоникотинске киселине прилично отступа од вредности коју су добили раније поменути аутори (2), док се базне константе и уз примену приближног рачуна који смо употребили прилично слажу са њиховим вредностима (1, 2).

Дискусија

Из добијених вредности константи и вредности pH може се закључити да постоји и код изомера хидразида изоникотинске киселине кисела дисоцијација и да се вредности K_a смањују на аналог начин као и K_b вредности, наиме γ -изомер има највећу и K_b и K_a вредност, док α -изомер има најмању и K_b и K_a вредност. Код хидразида бензоеве киселине вредност K_a је реда величине 10^{-13} .

Jellinek и *Wayne* (3) код никотинамида на основу проучавања хидролизе у раствору хлороводоничне киселине приписују прву базну константу дисоцијације пиридиновог азота, а *Lindgren* и *Niemann* (6) код хидразида гликокола приписују прву базну дисоцијацију амино групи на основу аналогije са амидима и естрима α -аминокиселина. Користећи се овим закључцима ми смо код хидразида пиридинмонокарбонских киселина K_{b1} приписали пиридиновог азота, а K_{b2} хидразидној групи.

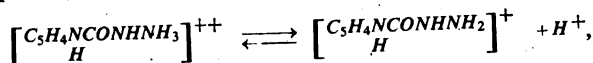
Cingolani и *Gaudio* (2) другу базну константу код хидразида изоникотинске киселине ($3 \cdot 10^{-13}$) приписују пиридиновог азота, јер је она врло блиска вредности базне константе изоникотинске киселине ($K_{b1} = 4,5 \cdot 10^{-13}$ (7), $5,9 \cdot 10^{-13}$ (8) или $pK_1 = 1,65$ и $1,82$). Из тога би се закључило да увођење $-NH-NH_2$ групе у молекула изоникотинске киселине одржава исту базичност или у извесној мањој мери мења базичност пиридиновог азота у поређењу са изоникотинском киселином. Исти паралелизам види се према овим ауторима између никотинске киселине и никотинамида за које наводе као константе дисоцијације пиридиновог азота вредности $3,55 \cdot 10^{-11}$ и $2,24 \cdot 10^{-11}$ (3). Међутим према коригованој вредности за никотинску киселину (8, 9) ($K_b = 1,03 \cdot 10^{-12}$, $pK_1 = 2,02$), ако се усвоји поређење између базне константе никотинске киселине и никотинамида, види се да NH_2 група утиче у знатној мери на базичност пиридиновог азота у поређењу са базичношћу овога у никотинској киселини, тако да стварно не постоји аналогija између изонико-

тинске киселине и њеног хидразида с једне стране и никотинске киселине и никотинамида с друге стране. Исто тако сматрамо да се противно мишљењу ових аутора не може очекивати да хидразидна група хидразида бензоеве киселине ($K_b = 1,16 \cdot 10^{-11}$, $pK = 3,06$ (1)) буде исто тако базична као хидразидна група у хидразидима пиридинмонокарбонских киселина, јер је први дериват бензоеве киселине, а други су деривати амфотерних киселина и да се увођење хидразидне групе у молекула одражава у зависности од положаја према пиридиновог азоту у већем или мањем утицају на базичност пиридиновог азота и у том смислу да се базни карактер хидразидне групе у односу на хидразид сирћетне киселине (6) ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-11}$, $pK = 3,25$) и хидразид бензоеве киселине смањује.

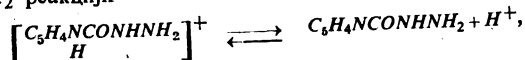
Ако би код ових хидразида прву базну константу приписивали хидразидној групи не водећи рачуна о међусобном утицају пиридиновог азота и хидразидне групе тешко би се могла схватити чињеница да на пр. хидразид пиколинске киселине ($K_b = 6,36 \cdot 10^{-12}$) као дериват слабије пиколинске киселине ($K_a = 4,4 \cdot 10^{-6}$, $pK_2 = 5,36$ (10)) има константу дисоцијације знатно мању од константе хидразида изоникотинске киселине (за изоникотинску киселину $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$ или $pK_2 = 4,92$ (7)), напротив очекивало би се да хидразид пиколинске киселине као дериват најслабије киселине међу пиридинмонокарбонским киселинама има највећу базну константу по аналогји са хидразидом сирћетне киселине који као дериват слабије сирћетне киселине има већу базну константу од хидразида бензоеве киселине који је дериват јаче бензоеве киселине. Међутим код хидразида пиколинске киселине због изразитијег међусобног утицаја базичног пиридиновог азота и базичне хидразидне групе, ова хидразидна група је готово потпуно изгубила базни карактер те се у воденом раствору ово једињење понаша као једнокисела база чија базичност потиче само од пиридиновог азота, која је јача од базичности пиколинске киселине.

Код никотинамида ($K_b = 2 \cdot 10^{-11}$, $pK = 3,30$), а затим и код изоникотинамида ($K_b = 3 \cdot 10^{-11}$, $pK = 3,48$) и пиколинамида ($K_b = 7,6 \cdot 10^{-13}$, $pK = 1,88$ (1)) повећана је базичност у поређењу са овом у никотинској, изоникотинској и пиколинској киселини, али је базичност NH_2 групе смањена до те мере да друга константа није ни могла да буде одређена. И код амида гликокола друга константа није одређена. Треба истаћи да код амида и хидразида гликокола базне константе имају приближне вредности (за амид гликола $K_b = 8,32 \cdot 10^{-7}$, $pK = 7,93$ (11)), а за хидразид гликокола $K_{b1} = 4,79 \cdot 10^{-7}$, или $pK_2 = 7,68$), а иста сличност се залажа код хидразида и амида никотинске и изоникотинске киселине. Исто тако и код амида и код хидразида пиридинмонокарбонских киселина запажа се аналогија у погледу опадања базичности у том смислу да је γ -изомер најбазнији, док је α -изомер најслабија база. Из свих тих разлога се права базна константа дисоцијације код ових хидразида може приписати пиридиновог азоту као што се ова и код амида приписује пиридиновог азоту (3), а код хидразида гликокола аминно групи (6).

У прилог изнетог гледишта иде и разматрање и киселих константи дисоцијације ових хидразида. Константу pK_1 приписали смо реакцији



а pK_2 реакцији



јер претпостављамо да је на пр. већа киселост хидрацинијум групе у дихлорхидрату хидразида пиридинмонокарбонских киселина у поређењу са овом у хлорхидрату хидразида бензоеве киселине последица присуства позитивно наелектрисане пиридинијум групе.

Интересантно је констатовати да вредности pK_1 за гликокол ($pK = 2,31$) и хидразид гликокола ($pK_1 = 2,38$) имају приближну вредност и да се иста сличност запажа и код изоникотинске киселине ($pK_1 = 1,65$) и хидразида изоникотинске киселине ($pK_1 = 1,68$).

И з в о г

Потенциометриском методом одређене су киселе константе дисоцијације хидразида изоникотинске киселине и њему изомерних хидразида и констатовано да је кисела константа аналого базној највећа за хидразид изоникотинске киселине, док је најмања за α -изомер. Користећи извесне аналогје дати су разлози због чега се код ових једињења прва базна константа приписује пиридиновом азоту, а друга хидразидној групи, насупротив мишљењу *Cingolani*-а и *Gaudiano*-а који прву базну константу дисоцијације приписују хидразидној групи, а другу пиридиновом азоту.

Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 6 августа 1956

S U M M A R Y

A Contribution to the Knowledge of the Hydrazides of Isonicotinic Acid and its Isomeric Hydrazides

by

Velimir D. Canić and Radmila Đ. Đorđević

The potentiometric method has been used to determine the acidic dissociation constants of the hydrazide of isonicotinic acid and its isomeric hydrazides; the results obtained showed that the acidic constants, in analogy with the basic ones, attain maximum value for the hydrazide of isonicotinic acid and the smallest value for the α -isomer.

Using certain analogies reasons are given why the first basic constant of these compounds should be ascribed to the pyridine nitrogen and the second to the hydrazide group, contrary to the opinion of Cingolani and Gaudiano who ascribe the first basic dissociation constant to the hydrazide group and the second to the pyridine nitrogen.

Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Beograd

Received August 6, 1956

Литература

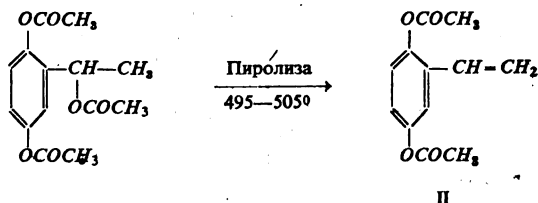
- 1) Цанић, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 85 (1955)
- 2) Cingolani, E., Gaudiano, A., Rend. Ist. super. Sanita, Roma, **17**, 601 (1954)
- 3) Jellinek, H. H. G., Wayne, M. G., J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 173 (1953)
- 4) Curtius, T., J. Prakt. Chem., **2**, 50, 280 (1894); Curtius, T., Struve, G., J. Prakt. Chem., **2**, 298 (1894); Curtius, T., Portner, E., J. Prakt. Chem., **2**, 58, 190 (1898)
- 5) Oddo, G., Rec. Trav. Chim., **48**, 875 (1929).
- 6) Lindegren, C. R., Niemann, C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1504 (1949).
- 7) Цанић, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 221 (1953)
- 8) Ewans, R. F., Herington, E. F. G., Kynaston, W., Trans. Faraday Soc., **49**, 1284 (1953)
- 9) Цанић, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **17**, 257 (1952)
- 10) Цанић, В. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 227 (1953)
- 11) Cohn, E. J., Edsall, J. T., Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., New York, 1943, стр. 84

ДОБИВАЊЕ 2,5-ДИАЦЕТОКСИФЕНИЛМЕТИЛКАРБИНОЛА И ЊЕГОВОГ АЦЕТАТА

од

Вукића М Миковића и Михаила Љ Михайловића

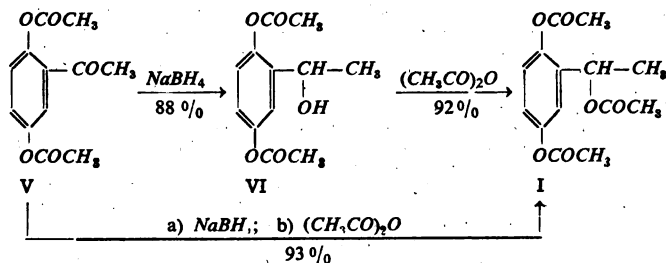
Пиролизом 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол-ацетата (I) лако постаје винилхидрохион-диацетат (II) (1), који би полимеризацијом могао да да интересантне производе.



Сам 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол (VI) и његов ацетат (I) добивени су досада само каталитичком хидрогенизацијом ацетилхидрохинона (хинацетофенона) (III) односно његовог диацетата (V) у присуству платинооксида (*Adams*-овог катализатора) на ниским притисцима или бакарног хромита на високом притисцима, с накнадним ацетиловањем, у приносима, који су се кретали од 45—86% (1). Исти аутори наводе да се ацетилхидрохинон (III) не може редуковати помоћу алуминијумизопропилата или литијум-алуминијум-хидрида.

Ми смо испитивали методе за добивање 2,5-диацетоксифенилметилкарбинола (VI) и 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол-ацетата (I) из ацетилхидрохинона (III) и ацетилхидрохион-диацетата (V) и нашли смо да се ова једињења могу добити из кетона III и V редукијом помоћу литијум-алуминијум-хидрида или натријум-борхидрида, под одређеним условима рада.

Сам ацетилхидрохинон (III) се не редукује помоћу литијум-алуминијум-хидрида у етру или тетраhydroфурану, јер се у току додавања супстанце редукионом средству стварају нерастворни комплекси који онемогућавају даљу редукију.



Експериментални део

Тачке топљења и кључања нису кориговане

Ацетилхидрохинон (III). — Овај фенолни кетон добивен је из хидрохинон-диацетата (2) помоћу алуминијумхлорида у приносу од 70% (1). Жутозелени кристали, т. топљ. 204°.

Редуција ацетилхидрохинона (III) помоћу натријум-борхидрида. — Ацетилхидрохинон (15,2 g, 0,1 мол) раствори се у 96% етанолу (200 ml) и охлади смешом леда и соли на -5° . Затим се лагано и с механичким мешањем додаје раствор натријум-борхидрида (4,73 g, 1,25 мола; 66,7% вишак*) у 50 ml 96% етанола, тако да температура у балону не пређе 0° . При додавању комплексног хидрида ослобађа се водоник и, првобитно жутозелени раствор, постепено се обезбојава. Пошто је све додато, смеша се меша још 2 часа на 0° , а затим се остави да стоји 10 часова на обичној температури. Раствор се опет охлади на 0° и додаје се лагано 25 ml 10% сирћетне киселине, при чему се механички меша. Растварачи се предестилују у вакуму на 60° , остатак се третира анхидридом сирћетне киселине (65 ml) и пиридином (0,5 ml), при чему се споља хлади ледом, па се смеша остави на обичној температури 12 часова. Постали етилацетат и сирћетна киселина се исларе у вакуму на $40-45^\circ$, и концентрат загрева 3 часа на 60° с 25 ml анхидрида сирћетне киселине. Пошто се смеша охлади, изапере се два пута водом (по 50 ml), третира истом количином бензола, органски слој осуши преко анхидрованог магнезијумсулфата и растварач испари под смањеним притиском. Дестилацијом у вакуму добивено је 24,05 g (принос 85,8%) 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол-ацетата (I), т. кљ. $121-123^\circ$ (0,2 mm); $n_D^{25} = 1,4966$.

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (280,28): C% 59,99; H% 5,75.

Нађено: C% 59,79; H% 5,70.

Ацетилхидрохинон-диацетат (V). — Добивен је из ацетилхидрохинона (III) загревањем с ацетилхлоридом у присуству анхидрида сирћетне киселине (3, 4). Прекристалисан из разблажене сирћетне киселине има т. топљ. $69-70^\circ$. (У литератури се за ово једињење наводи т. топљ. 68° (3)).

Редуција ацетилхидрохинон-диацетата (V) помоћу литијум-алуминијум-хидрида. — У округли балон од 1 литра с три грића који је снабдевен механичком мешалицом са живиним затварачем, усправним кондензатором с калцијумхлоридном цеви и левком за додавање, стави се 23,6 g (0,1 мол) ацетилхидрохинон-диацетата и 450 ml анхидрованог етра. Пошто се садржина у балону охлади на 0° , додаје се кроз левак за додавање, кап по кап, раствор литијум-

* Теориски је за једну кето-функцију потребно 0,25 мола редуccionог средства, а исто толико се троши и на сваку хидроксилну групу, при чему се ослобађа водоник и гради се со. Дакле, за 0,1 мол ацетилхидрохинона потребно је узети 0,75 мола натријум-борхидрида. Ми смо употребили вишак од 0,50 мола, тј. укупно 1,25 мола.

алуминијум-хидрида⁹⁾ у анхидрованом етру, који садржи 5,9 g (0,155 мола; 24% вишак¹⁰⁾) литијум-алуминијум-хидрида (око 250 ml раствора). Пошто је додата сва количина редукционог средства, меша се на обичној температури још 6 часова, опет охлади на 0° и смеша пажљиво разлико долавајући кап по кап засићен водени раствор амонхлорида (око 8 ml). Етарски раствор се декантује, а зрнасти талог суспендује у 200 ml 90% метанола. Да би се из талога, који се састоји од алуминијумхидроксида и литијумових и алуминијумових соли 2,5-диоксифенилкарбинола, ослободио карбинол IV и у алкохолу растворни литијумхидроксид сталоживо, смеша се засити угљендиоксидом до слабо киселе реакције (на 0°). Пошто се процеди на пумпи, талог се опет суспендује у метанолу (100 ml), смеша загреје до кључања (5 минута) и процеди. Спојени метанолни раствори испаре се у вакуму, а остатак ацетилује као што је описано при редукцији ацетилхидрохинона. Добивено је 18,86 g (принос 67,3 %) 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинола - *ацеј*аја (I), т. кљ. 130—131° (0,3 mm); $n_D^{25} = 1,4971$.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{16}O_6$ (280,28) : C % 59,99; H % 5,75.

Нађено: C % 59,91; H % 5,65.

*Редукција ацејилхидрохинон-ди-ацеј*аја (V) помоћу натријум-борхидрида. — а) Добивање 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинола (VI). — Ацетилхидрохинон-ди-ацетат (23,6 g, 0,1 мол) раствори се у 150 ml 96% метанола, охлади на 0° и третира раствором натријум-борхидрида (1,42 g, 0,038 мола)¹¹⁾ у 50 ml 96% метанола, при чему се механички меша и pazi да температура не пређе 0°. Меша се још 4 часа на обичној температури, охлади споља ледом и раствор неутрализује разблаженом сирћетном киселином. Метанол је испарен у вакуму на малу запремину, при чему кристалише производ, т. топљ. 95—101°. Кристализацијом из изопропилетра добивено је 20,94 g (принос 88 %) 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинола (VI), т. топљ. 107—108°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{14}O_5$ (238,24) : C % 60,49; H % 5,92.

Нађено: C % 60,52; H % 6,00.

Активни водоник, израчунато: 1,00; нађено: 1,02.¹²⁾

Карбинол VI (19,06 g, 0,08 мола) ацетилован је мешом анхидрида сирћетне киселине (65 ml) и концентроване сумпорне киселине (3 капи). После 10 часова стајања на обичној температури, сирћетна киселина и вишак анхидрида удаљени су под смањеним притиском, на 45—55°, остатак је третиран хлороформом (65 ml), раствор изапан водом (65 ml) и осушен преко калцијум-хлорида. Дестилацијом у вакуму добивено је 20,70 g, (92,4 %) 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинола-*ацеј*аја (I), т. кљ. 120—123° (0,2 mm), $n_D^{25} = 1,4968$.

б) Добивање 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинола-*ацеј*аја (I). — Ацетилхидрохинон-ди-ацетат редукован је помоћу натријум-борхидрида као што је описано под (а). После испаравања метанола до сува, сирови 2,5-ди-*ацеј*окси-фенилметилкарбинол није изолован већ је директно третиран анхидридом

⁹⁾ Справљање раствора литијум-алуминијум-хидрида и одређивање његове концентрације описано је у раду В. М. Мишо *вића* и М. Љ. Михаило *вића*, Гласник хем. друштва Београд, 19, 349 (1954).

¹⁰⁾ За редукцију етарске групе потребно је теориски 0,5 мола, а за кето-функцију 0,25 мола литијум-алуминијум-хидрида. Пошто једињење V садржи две ацетокси-групе и једну карбонилну функцију, то је за 0,1 мол супстанце потребно узети 1,125 мола редукционог средства. Ми смо употребили вишак од 0,03 мола, дакле укупно 0,155 мола.

¹¹⁾ Код једињења V само кето-група реагује с натријум-борхидридом, тако да је за 0,1 мол супстанце потребно теориски 0,025 мола редукционог средства. Ми смо узели 50% вишак, тј. укупно 0,038 мола.

¹²⁾ Активни водоник одређен је помоћу литијум-алуминијум-хидрида (5-)

сирћетне киселине (65 ml) и пиридином (0,5 ml) и смеша остављена да стоји 15 часова на обичној температури. Метилацетат и сирћетна киселина предестилују се на 35—40° под смањеним притиском, остатак се изапере водом (два пута по 50 ml) и раствори у бензолу (75 ml). Органски слој је осушен преко анхидрованог магнезијумсулфата, растварач испарен под смањеним притиском и остатак дестилван у вакуму. Добивено је 26 g (принос 92,8%) 2,5-диацетокси-фенилметилкарбинол-ацетата (I), т. кљ. 120° (0,19 mm); $n_D^{25} = 1,4972$.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{16}O_6$ (280,28) : C % 59,99; H % 5,75.

Нађено: C % 59,82; H % 5,72.

И з в о г

Описано је добивање 2,5-диацетоксифенилметилкарбинола и његовог ацетата редукијом ацетилхидрохинона (хинацетофенона) и ацетилхидрохинон-диацетата помоћу комплексних металних хидрида.

Редукијом ацетилхидрохинона помоћу натријум-борхидрида и ацетиловањем сировог реакционог производа добива се 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол-ацетат, у приносу од 86 %. Исти триацетат постаје и редукијом ацетилхидрохинон-диацетата помоћу литијум-алуминијум-хидрида с накнадним ацетиловањем, у приносу од 67 %. Ако се за редукију ацетилхидрохинон-диацетата употреби натријум-борхидрид може се, у врло добром приносу (88 %), изоловати 2,5-диацетоксифенилметилкарбинол, који ацетиловањем опет даје триацетат.

Природно-математички факултет

Хемиски институт
Београд

Хемиски институт
Београд

Примљено 28 јуна 1956

S U M M A R Y

The Preparation of 2,5-Diacetoxyphenylmethylcarbinol and its Acetate

by

Vukić M. Mićović and Mihailo Lj. Mihalović

2,5-Diacetoxyphenylmethylcarbinol (VI) and its acetate (I), which are of interest for the synthesis of vinylhydroquinone diacetate (II), have been prepared by the reduction of acetylhydroquinone (quinacetophenone) (III) and its diacetate (V) with complex metal hydrides.

Acetylhydroquinone (III) is not reduced with lithium aluminum hydride owing to the formation of insoluble complexes during the

reaction. However, by using sodium borohydride the reduction proceeds smoothly, and after acetylation, 2,5-diacetoxyphenylmethylcarbinol acetate (I) was obtained in 86 % yield. The reduction of acetylhydroquinone diacetate (V) with lithium aluminum hydride, followed by acetylation, also produced the same triacetate (I), in 67 % yield. If sodium borohydride is employed, the yield of I can be increased to 93 %. By omitting the acetylation step, 2,5-diacetoxyphenylmethylcarbinol (VI) was isolated in the same reduction, with a yield of 88 %.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 28, 1956

Institute of Chemistry
Beograd

Литература

- 1) Reynolds, D. D., Cathcart, J. A.; Williams, J. L. R., *J. Org. Chem.*, **18**, 1709 (1953)
- 2) Chattaway, F. D., *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2495
- 3) Klinger, H., Kolvenbach, W., *Ber.*, **31**, 1214 (1898)
- 4) Wittig, G., *Ann.*, **446**, 183 (1925)
- 5) Mićović, V. M., Mihailović, M. Lj., Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry, Srpska akademija nauka, Beograd, 1955, стр. 9 и 10

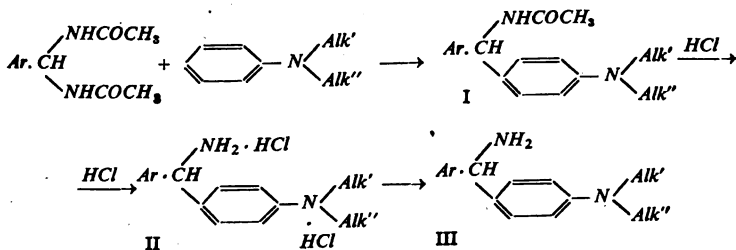
О РЕАКЦИОНИМ СПОСОБНОСТИМА БИСАМИДА. XI. СИНТЕЗА ДЕРИВАТА α -АМИНО-4-ДИАЛКИЛАМИНО- ДИФЕНИЛМЕТАНА

од

Ђорѓа Стефановића и Милутина Стефановића

Стефановић и сарадници (1—6) су показали у низу радова да се арилиден-*N,N*-бисамиди лако кондензују с једињењима која садрже активне метиленске групе. Проучавајући даље реакције бисамида, ми смо испитивали могућност њихове кондензације с једињењима која садрже активан водоников атом у ароматичном језгру. У овом раду даћемо резултате добивене кондензацијом с *N*-дисупституисаним дериватима анилина. При томе смо утврдили следеће:

1) да се ароматични бисамиди лако кондензују с Λ -диалкил дериватима анилина, простим загревањем компонената под одређеним условима без кондензационог средства, дајући у врло добрим приносима (64—97 %) деривате α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана (4-диалкиламинобензхидриламине):



I, Ar = C₆H₅, Alk' = Alk'' = CH₃

C₆H₅, Alk' = Alk'' = C₂H₅

C₆H₅, Alk' = CH₃ = Alk'' = C₂H₅

3,4-(CH₂O)₂C₆H₃, Alk' = Alk'' = CH₃

4-CH₃OC₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃

2-CH₃OC₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃

4-CH₃C₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃

II, Ar = C₆H₅, Alk' = Alk'' = CH₃

III, Ar = C₆H₅, Alk' = Alk'' = CH₃

2) карактеристично је да се директним загревањем добијају искључиво деривати α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана, док се у анхидриду сирћетне киселине, поред ових, добијају и одговарајући деривати трифенилметана.

Деривати α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана синтетизовани су још 1904 године и то:

а) редукцијом 4-диалкиламинобензофенонооксида или фенилхидразона помоћу натријума и алкохола, натријумамалгама или електролитички на оловној катоди (7);

б) загревањем 4-диалкиламинобензхидрола или одговарајућег бромног деривата (α -бром-4-диалкиламино-дифенилметана) с амонијаком под притиском (8);

в) како је реакција под б) реверсна, т.ј., у исто време се врши и хидролиза награђеног амина у алкохол, то је начин добивања под б) побољшан тако што се на бромни дериват дејствује калијумфталимидом, и из посталог деривата уклања остатак фталне киселине загревањем с амонијаком под притиском (9).

Наведене синтезе које су углавном објављене као патенти, врше се у више фаза, приноси су слаби, а добивање полазних компонената, као и изоловање крајњих скопчано је с тешкоћама. Међутим нашом методом, синтеза се врши у једној фази, с приносима који су често квантитативни, изоловање крајњих производа је врло просто, а сами бисамиди као полазне компоненте се лако добијају (10, 11, 12).

У патентној литератури се даље наводи, да ова класа једињења, како слободне базе и њихове соли, тако и ацилдеривати, имају јако изражено локално анестетично дејство.

Како су ова једињења постала сада лако приступачна, ми смо синтетизовали читав низ деривата α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана, варирајући бисамидну и аминску компоненту, с намером да из ове класе наградимо супстанце оптималног локално-анестетичног дејства. О физиолошким и фармакодинамичним особинама биће говора на другом месту.

Експериментални гео

Тачке топљења нису кориговане

1) α -ацетиламино-4-диметиламино-дифенилметан.

(I, Ar = C₆H₅, Alk' = Alk'' = CH₃).

Смеса бензилиденбисацетамида (20,6 g, 0,1 мол) и свеже предестилваног диметиланилина (36,3 g, 0,3 мола) загрева се у округлом балону с усправним кондензатором два часа и тридесет минута на 210° (уље). Смеса при хлађењу очврсне, и пошто се добро охлади, дода се 200 ml етра, добро иситни, процеди и испере на цедилу с још 50 ml етра. Добивено 26,0 g (97 %) безбојне сиروه супстанце т. т. 140—145°, која прекристалисана из етанола има т. т. 153—154°. Добивена супстанца се не раствара у води, тешко у етру и бензолу, лако у врелом алкохолу. Раствара се такође у разблаженим минералним киселинама, ■ таложи додатком разблажених алкалија.

Анализа:

Израчунато за C₁₇H₂₀ON₂ (268): C, 76,12 %; H, 7,46 %; N, 10,45 %.
Нађено: C, 76,30 %; H, 7,30 %; N, 10,62 %.

2) α -ацетиламино-4-диметиламино-дифенилметан (I, $Ar = C_6H_5$, $Alk' = Alk'' = CH_3$) и 4,4'-бисдиметиламино-трифенилметан (леуко-мелакхитно зелено).

Смеса бензилиденбисацетамида (10,3 g, 0,05 мола), диметиланилина (18,1 g, 0,15 мола) и анхидрида сирћетне киселине (20 ml) загрева се два часа на 160°. По завршеном загревању, анхидрид и вишак диметиланилина се предестилују у вакуму, и у остатку, светло зеленкасте боје, дода се 100 ml етра, добро иситни, процеди и испере с још 50 ml етра. Као нерастворан у етру остаје на цедиљу 5,1 g (38,1 %) α -ацетиламино-4-диметиламинодифенилметан т. т. 140—145°, који прекристалисан из етанола има т. т. 153—154° и идентичан је с производом добивеним под 1). Етарски филтрат се испари до сува, поново третира с 30 ml етра и цеди. Етар се затим испари у вакуму скоро до сува, остатак добро охлади и прсциди. Добивено 7,2 g (43,6 %) безбојне сирове супстанце т. т. 85—92°, која прекристалисана из етанола има т. т. 102° и идентична је с познатим 4,4'-бисдиметиламино-трифенилметаном (леуко-мелакхитно зелено) (13).

3) α -амино-4-диметиламино-дифенилметан дихлорхидрат (II, $Ar = C_6H_5$, $Alk' = Alk'' = CH_3$).

α -ацетиламино-4-диметиламино-дифенилметан (20,0 g) раствори се у 40 ml концентроване хлороводоничне киселине и загрева два часа на 150°. Пошто се раствор охлади у смеси за хлађење, искристалише безбојна супстанца, која се процеди и испере с мало апсолутног алкохола. Добивено 18,5 g (82,9%) производа т. т. 220—225°, који прекристалисан из воде има т. т. 226—230°, не раствара се у етру, бензолу и апсолутном алкохолу, а лако раствара у води.

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{20}N_2Cl_2$ (299): C, 60,20 %; H, 6,68 %; N, 9,36 %;
Cl, 23,75 %.

Нађено: C, 60,45 %; H, 6,90 %; N, 9,19 %; Cl, 23,76 %.

4) α -амино-4-диметиламино-дифенилметан (III, $Ar = C_6H_5$, $Alk' = Alk'' = CH_3$).

Дихлорхидрат базе (20,0 g) раствори се у 100 ml воде и при енергичном мешању дода лагано 150 ml 10% раствора натријумхидроксида. После једног часа издвојена супстанца се процеди и прекристалише из етанола. Добивено 14,0 g (92,6 %) производа т. т. 79—80°. После две узастопне кристализације супстанца има т. т. 82—83°. (У литератури наведена т. т. износи 82,5° (7). Добивена база је нерастворна у води, лако-растворна у етру, бензолу и врелом алкохолу.

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{18}N_2$ (226): C, 79,64 %; H, 7,96 %; N, 12,39 %.

Нађено: C, 79,39 %; H, 8,07 %; N, 12,43 %.

5) *Моноацетат* α -амино-4-диметиламино-дифенилметана

Винска киселина (1,5 g, 0,01 мол) раствори се у 10 ml воде и дода раствор α -амино-4-диметиламино-дифенилметана (2,26 g, 0,01 мол) у 10 ml етанола и енергично меша тридесет минута. После стајања од неколико часова, издвојена со се процеди и испере с мало етанола. Добивено 2,1 g моноацетата (55,8 %), који прекристалисан из етанола има т. т. око 235°.

Анализа:

Израчунато за $C_{19}H_{24}O_6N_2$ (376): C, 60,63 %; H, 6,38 %.

Нађено: C, 60,48 %; H, 6,67 %.

6) *Моноацетат* α -амино-4-диметиламино-дифенилметана

α -амино-4-диметиламино-дифенилметан (2,26 g, 0,01 мол) раствори се у 20 ml анхидрованог етра и дода глацијална сирћетна киселина (0,6 g, 0,01 мол). Талог се процеди и испере с мало етра. Добивено 2,6 g (90,9 %) моноацетата базе т. т. 138—140°, који прекристалисан из етанола има константну т. т. 142°.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{22}O_2N_2$ (286): C, 71,32 %; H, 7,69 %.

Нађено: C, 71,35 %; H, 7,75 %.

7) α -ацеџиламино-4-меџилеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = C₆H₅, Alk' = CH₃, Alk'' = CH₃, Alk''' = C₂H₅).

Бензилиденбисацетамид (4,1 g, 0,02 мола), *N*-метилетиланилин (8,1 g, 0,06 мола) загревају се два часа на 220°. Пошто се смеша охлади, третира се етром, процеди и прекристалише из етанола. Добивено 4,9 g (86,9%) ацетилване базе т. т. 128°.

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₂₂ON₂ (282): C, 76,60 %; H, 7,80 %; N, 9,92 %.

Нађено: C, 76,66 %; H, 7,74 %; N, 10,03 %.

8) α -ацеџиламино-3,4-меџилендиокси-4'-дигеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = 3,4-(CH₂O₂)C₆H₃, Alk' = Alk'' = CH₃)

Смеса 3,4-метилендиоксibenзилиденбисацетамид (5,0 g, 0,02 мола и диметиланилина (12,1 g, 0,1 мол) загрева се два часа на 210°. Очврсла и охлађена маса третира се етром и процеди. Добивено 6,0 g (96%) сировог производа т. т. 176—178°, који прекристалисан из етанола има т. т. 182°.

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₂₀O₃N₂ (312): C, 69,23 %; H, 6,41 %; N, 8,97 %.

Нађено: C, 68,90 %; H, 6,56 %; N, 8,89 %.

9) α -ацеџиламино-4-меџокси-4'-дигеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = 4-CH₃OC₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃).

Смеса 4-метоксibenзилиденбисацетамид (4,7 g, 0,02 мола) и диметиланилина (7,2 g, 0,06 мола) загрева се три часа на 210°. Очврсла и добро охлађена маса испере се с 50 ml етра и процеди. Добивено 5,1 g (85%) сировог, скоро безбојног производа т. т. 165—168°, који прекристалисан за анализу има т. т. 176°.

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₂₂O₂N₂ (298): C, 72,48 %; H, 7,38 %; N, 9,39 %.

Нађено: C, 72,49 %; H, 7,34 %; N, 9,49 %.

10) α -ацеџиламино-2-меџокси-4'-дигеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = 2-CH₃OC₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃).

Смеса 2-метоксibenзилиденбисацетамид (4,7 g, 0,02 мола) и диметиланилина (7,2 g, 0,06 мола) загрева се два часа и тридесет минута на 210°. Даље се третира као под 9) и добива сировог производа 5,5 g (92,7%), т. т. 168—170°, који прекристалисан из етанола има т. т. 179°.

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₂₂O₂N₂ (298): C, 72,48 %; H, 7,38 %; N, 9,39 %.

Нађено: C, 72,40 %; H, 7,41 %; N, 9,45 %.

11) α -ацеџиламино-4-меџил-4'-дигеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = 4-CH₃C₆H₄, Alk' = Alk'' = CH₃).

Смеса 4-метилбензилиденбисацетамид (4,4 g, 0,02 мола) и диметиланилина (7,2 g, 0,06 мола) загрева се два часа на 210°. Очврсла и добро охлађена маса се третира етром. Добивено 5,0 g (86,8%) сировог производа који се топи на 159—162°. Прекристалисан из етанола има константну т. т. 163—164°.

Израчунато за C₁₈H₂₂ON₂ (282): C, 76,60 %; H, 7,80 %; N, 9,92 %.

Нађено: C, 76,77 %; H, 7,68 %; N, 10,04 %.

12) α -ацеџиламино-4-дигеџиламино-дифенилмеџан (I, Ar = C₆H₅, Alk' = Alk'' = C₂H₅).

Бензилиденбисацетамид (20,6 g, 0,1 мол) и диетиланилин (29,8 g, 0,2 мола) се помешају и загревају два часа на 230°. Пошто се смеша охлади и

очврсне, третира се етром као под 1). Добивено сировог производа 19,0 g (64,2%), т. т. 88—92°. Добивена супстанца се прекристалише из етанола и има т. т. 96°, тешко је растворна у етру и бензолу, нерастворна у води, лако растворна у топлом алкохолу.

Анализа:

Израчунато за $C_{19}H_{24}ON_2$ (296) : C, 77,03 %; H, 8,10 %; N, 9,45 %.

Нађено: C, 77,20 %; H, 8,10 %; N, 9,64 %.

И з в о г

Ароматични бисамиди лако се кондензују и са *N*-диалкил дериватима анилина, простим загревањем компонената под одређеним условима без кондензационог средства, дајући при том деривате α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана у врло добрим приносима (64—97 %).

Карактеристично је да се директним загревањем добивају искључиво деривати α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана, док се у анхидриду сирћетне киселине, поред ових, добивају и одговарајући деривати трифенилметана.

Деривати α -амино-4-диалкиламино-дифенилметана, безбојна, кристална једињења, која су раније добивена приметним путем у више фаза и у мањим приносима, имају локалноанестетично дејство.

Природно-математички факултет

Хемиски институт
Београд

Примљено 13 јула 1956.

S U M M A R Y

Reactions of Bisamides. XI. Synthesis of Derivatives of α -Amino-4-Dialkylaminodiphenylmethane

by

Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović

Aromatic bisamides easily react with *N*-dialkylanilines giving the derivatives of α -amino-4-dialkylaminodiphenylmethane in very good yields (64—97 %). The condensation is achieved by heating simply the bisamides and the amines to 210—230° for 2—3 hrs., and the products obtained are recrystallized from ethanol.

It is characteristic that the direct heating yields exclusively the derivatives of α -amino-4-dialkylaminodiphenylmethane, while in acetic anhydride, in addition to these, the corresponding derivatives of triphenylmethane are obtained.

The derivatives of α -amino-4-dialkylaminodiphenylmethane are colorless crystalline substances with local anesthetic action. They were previously obtained in poorer yields by complicated methods involving several stages.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Београд

Received July 13, 1956

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., Mihajlović, S., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **18**, 1468 (1953)
- 5) *Stefanović, Gj., Nikić, Z.*, J. Org. Chem., **17**, 1305 (1952)
- 6) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **21**, 161 (1956)
- 7) D. R. P. 167053, 9. 1. 1904; Friedl., VIII, 1047 (1908)
- 8) D. R. P. 167462, 9. 1. 1904; Friedl., VIII, 1048 (1908)
- 9) D. R. P. 167463, 20. 1. 1904; Friedl., VIII, 1049 (1908)
- 10) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **18**, 579 (1953)
- 11) *Бојановић, Ј., Ванђел, В., Михаиловић, М. Љ., Стефановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 267 (1955)
- 12) *Стефановић, Ђ., Михаиловић, М. Љ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 417 (1955)
- 12) *Fischer, O.*, Ann., **206**, 122 (1880)

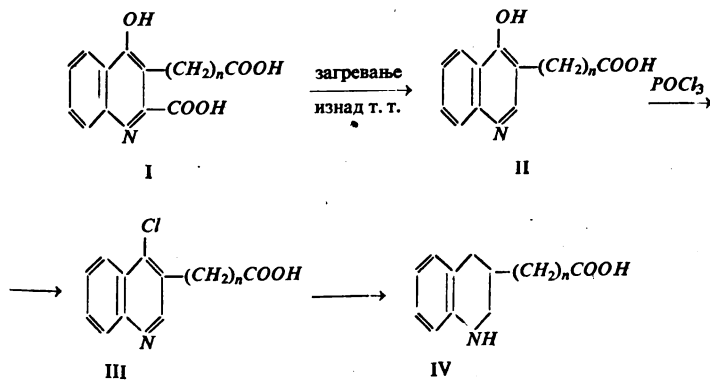
СИНТЕЗА ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-3-АЛКИЛ-КАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА

II део. Синтеза 4-окси- односно 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонских киселина

од

Ђорђа Стефановића и Миленка Б. Ђелапа

У првом саопштењу (I) ми смо показали да се кондензацијом триетил-естара α -оксалил-дикарбонских киселина с анилином на хладноћи добијају триетил-естри α -анил-оксалил-дикарбонских киселина, који се, загревањем у парафинском уљу изнад 240° , претварају у етил-естре 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина. Сапонификацијом ових естара добијају се слободне 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонске киселине (I).



Настављајући овај рад ми смо извршили декарбоксилацију добивених 2-карбетокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина њиховим загревањем изнад тачке топљења, те смо на тај начин добили у добрим приносима (69–99%) низ од 6 чланова 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (II, $n = 2-7$).

Тако добивене монокарбонске киселине су слабо обојене кристалне супстанце чије се тачке топљења крећу између 160 и 234° .

Лако се растварају у топлом алкохолу, слабо у топлој води, а нерастворне су у бензолу.

Загревањем 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина с фосфор-оксихлоридом добивају се 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонске киселине (III, $n = 3-7$) у приносима од 51—96 %, што зависи од природе узете киселине. То су слабо обојене кристалне супстанце чије се тачке топљења крећу од 114—150°. Лако се растварају у алкохолу и хлороформу, а тешко у врелој води.

Напомињемо да први члан хомологог реда 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (II, $n = 1$) као и прва два члана одговарајућих хлорних деривата (III, $n = 1$ и 2) нисмо могли добити на аналоган начин на који смо добили остале чланове ова два хомолога реда. Први члан (II, $n = 1$) вероватно услед тога што се при загревању 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-сирћетне киселине (I, $n = 1$) најпре гради њен лактон односно анхидрид који не отпушта угљендиоксид него се даљим загревањем распада. Производ ове декарбоксилације требало је да нам послужи за добивање првог члана хлорних деривата (III, $n = 1$). При добивању другог члана овог низа (III, $n = 2$) претпостављамо да се при дејству фосфор-оксихлорида на 4-окси-3-хинолин-пропионску киселину (II, $n = 2$) такође гради одговарајући лактон који спречава супституцију хидроксилене групе хлором.

Да бисмо добили 1, 2, 3, 4-тетрахидрохинолин-3-алкил-карбонске киселине (IV) било је још потребно извршити парцијалну хидрогенизацију добивених 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонских киселина, при чему би требало истовремено елиминисати и хлор. У том циљу ми смо на добивене хлорне деривате дејствовали калајем и хлороводоничном киселином на топлоти, затим натријумом и апсолутним алкохолу, а на крају смо применили каталитичку хидрогенизацију платином. Међутим, после сваке од ових операција добили смо само неизреаговану киселину.

Сличну неочекивану отпорност хлорних хинолинских и пиридинских деривата констатовали су и други аутори (2-5).

Како засада нисмо успели претворити 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонске киселине у тетрахинолин-3-алкил-карбонске киселине, а како су се хлорни деривати добивених киселина показали необично постојани према редукционим средствима, то ћемо саме ове деривате употребити за проучавање оксидативне деградације *in vivo*.

Експериментални гео

Тачке топљења нису кориговане

А. Добивање 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (II, $n = 2-7$).

1) 4-Окси-3-хинолин-пропионска киселина (II, $n = 2$)

1,4 g спрашене 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-пропионске киселине подели се на два једнака дела и стави у две епрувете од 20 ml. Затим сеу чаши од 400 ml загреје 300 ml парафинског уља до температуре 215—220° (температура је за 10—15° виша од тачке топљења полазне супстанце). Чаша је покривена азбестним

картоном у коме се налазе отвори за термометар и епрувете. У загрејано уље метну се кроз отворе епрувете са супстанцом скоро до дна чаше и помоћу штипаљке учврсте. Убрзо затим супстанца почиње да мрчи и да се надима услед развијања угљендиоксида, при чему се температура одржава у поменутом интервалу, контролишући је термометром стављеним кроз отвор у уље. После 5—10 минута престаје развијање гаса, епрувета се извади из уља и остави да се делимично охлади. Затим се дода 5 ml топлог 10%-ног амонијака, па се добивени раствор закисели до конго киселе реакције топлом 10%-ном хлороводоничном киселином, при чему се извоји мало распаднутог производа. Још топао раствор се процеди и при хлађењу се лагано издваја жута кристална супстанца. Добивено је $0,8 \text{ g}$ (68,7%) сиروه 4-окси-3-хинолин-пропионске киселине тачке топљења 228° .

Прекристалисана неколико пута из кључале воде, супстанца која је бледожуте боје, топи се на 234° . Лако се раствара у топлом алкохолу а у бензолу је нерастворна.

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$: 66,36 % C; 5,07 % H.

Нађено: 66,61 % C; 5,34 % H.

Све следеће киселине (2—6) добивене су на сличан начин.

2) 4-Окси-3-хинолин-буџерна киселина (II, $n = 3$)

$1,5 \text{ g}$ 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-бутерне киселине декарбоксилује се у два дела на температури од $235\text{—}240^\circ$. Добивено је $1,15 \text{ g}$ (91%) сиروه 4-окси-3-хинолин-бутерне киселине, делимично у виду мркожутог уља које при хлађењу искристалише и тада се топи на 195° , а делом у виду беле кристалне супстанце т. т. 196° .

После неколико кристализација из кључале воде добивене су беле иглице т. т. 212° , које су лако растворне у топлом алкохолу, а нерастворне су у бензолу

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$: 67,53% C; 5,63% H.

Нађено: 67,79% C; 5,85% H.

3) 4-Окси-3-хинолин-валеријанска киселина (II, $n = 4$)

1 g 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-валеријанске киселине декарбоксилује се на температури од $235\text{—}240^\circ$. После закисељавања амонијачног раствора добивена је жута кристална 4-окси-3-хинолин-валеријанска киселина у готово квантитативном приносу т. т. 210° .

Киселина кристалише из кључале воде у бледожутим иглицама које се топе на 211° и лако се раствара у топлом алкохолу, а нерастворна је у бензолу.

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$: 68,57 % C; 6,12 % H.

Нађено: 68,57 % C; 6,04 % H.

4) 4-Окси-3-хинолин-кајронска киселина (II, $n = 5$)

$0,5 \text{ g}$ 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-капропне киселине декарбоксилује се на температури уља око 235° . Добивено је $0,35 \text{ g}$ (82%) 4-окси-3-хинолин-капропне киселине у виду бледожутих иглица помешаних с мало жутог уља које је при хлађењу искристалисало. Т. т. $167\text{—}168^\circ$.

Супстанца, прекристалисана из кључале воде, топи се на 177° . У топлом алкохолу се лако раствара а у бензолу је нерастворна.

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$: 69,50% C; 6,56% H.

Нађено: 69,69% C; 6,70% H.

5) 4-Окси-3-хинолин-хептилна киселина (II, $n = 6$)

$0,5 \text{ g}$ 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-хептилне киселине декарбоксилује се на температури око 220° . После закисељавања амонијачног раствора добивено

је 0,35 g (81,3 %) сирове 4-окси-3-хинолин-хептилне киселине у виду жуте кристалне супстанце помешане с мало мркомужтог уља које при хлађењу искристалише. Т. т. 162°.

Киселина кристалише из кључале воде у бледожутим кристалима т. т. 174—176°. Лако се раствара у топлом алкохолу, а у бензолу је нерастворна.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{19}O_3N$: 70,33 % C; 6,96 % H.

Нађено: 69,96 % C; 7,06 % H.

б) 4-Окси-3-хинолин-кайрилана киселина (II, $n = 7$)

1 g 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-каприлне киселине декарбоксилује се на температури од 200—205°. Добивено је 0,75 g (86,5 %) сирове 4-окси-3-хинолин-каприлне киселине, делимично у виду жутог уља које при хлађењу искристалише, а делом у виду беле кристалне супстанце т. т. 146°.

После неколико кристализација из тоглог 50%-ног алкохола, бледожута супстанца се топи на 160—161°. Нерастворна је у бензолу.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{21}O_3N$: 71,08 % C; 7,33 % H.

Нађено: 71,17 % C; 7,52 % H.

в) Добивање 4-хлор-3-хинолин-алкил-карбонских киселина (III, $n = 3 - 7$)

1) 4-Хлор-3-хинолин-бушерна киселина (III, $n = 3$)

1,15 g 4-окси-3-хинолин-бутерне киселине и 10 ml фосфороксихлорида загрева се до кључања 1 час у балону од 100 ml с усправним кондензатором. При томе се развија ослобођена хлороводонична киселина, а супстанца се раствара с мрком бојом. Затим се главни део вишка фосфороксихлорида удаља дестилацијом у вакуму, а остатку дода иситњеног леда (око 40 g). Смеса се остави преко ноћи на обичној температури. Сутрадан се раствор загреје до кључања и постепено му се додаје конц. амонијак. Најпре се издвоји мало нечисте супстанце помешане са смолом која се цеђењем одвоји, а затим се филтрату дода толико 10%-ног амонијака да R_H буде око 4—5. При хлађењу се издвоји 1 g (84,5 %) жутосиве кристалне 4-хлор-3-хинолин-бутерне киселине. Т. т. 149°.

После неколико кристализација из 50%-ног алкохола, добивене су бледо-жуте иглице т. т. 150°. Тешко се растварају у топлој води, а лако су растворне у хлороформу.

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{12}O_2NCl$: 14,23 % Cl.

Нађено: 14,24 % Cl.

Сви следећи хлорни деривати (2—5) добивени су на сличан начин.

2) 4-Хлор-3-хинолин-валеријанска киселина (III, $n = 4$).

4 g 4-окси-3-хинолин-валеријанске киселине претвори се у хлорни дериват помоћу 25 ml фосфороксихлорида. Добивено је 3,9 g (90,7 %) 4-хлор-3-хинолин-валеријанске киселине у виду слабо обојене супстанце т. т. 145—146°.

Прекристалисана из 50%-ног алкохола, слабо обојена кристална супстанца има т. т. 147°. Лако се раствара у хлороформу, а тешко у врелој води.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{14}O_2NCl$: 13,47 % Cl.

Нађено: 13,53 % Cl.

3) 4-Хлор-3-хинолин-кайронска киселина (III, $n = 5$)

4 g 4-окси-3-хинолин-капронске киселине претвори се у хлорни дериват помоћу 25 ml фосфороксихлорида. Добивено је 3,6 g (84 %) 4-хлор-3-хинолин-капронске киселине у виду бледо обојене супстанце т. т. 110—112°.

После неколико кристализација из 70%-ног алкохола; бледо обојене иглице топе се на 113—114°; лако су растворне у хлороформу, а тешко у врелој води.

Анализа:

Израчунато за $C_{15}H_{16}O_2NCl$: 12,79 % Cl.

Нађено: 12,81 % Cl.

4) 4-Хлор-3-хинолин-хејтилна киселина (III, $n = 6$)

4,8 g 4-окси-3-хинолин-хептилне киселине претвори се помоћу 30 ml фосфоросилхлорида у одговарајући хлорни дериват. Добивено је, поред доста мрке смоле, 2,6 g (50,7%) сирове 4-хлор-3-хинолин-хептилне киселине углавном у виду мрчкожугог уља које у току ноћи, стајањем на хладноћи искристалише и тада се топи на 109°, а мањим делом у виду жутосиве кристалне супстанце т. т. 116°.

Прекристалисавањем из алкохола слабо обојена кристална супстанца има т. т. 125—127° и лако се раствара у хлороформу, а тешко у врелој води.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{18}O_2NCl$: 12,18 % Cl.

Нађено: 12,52 % Cl.

5) 4-Хлор-3-хинолин-каприлна киселина (III, $n = 7$)

5 g 4-окси-3-хинолин-каприлне киселине претвори се помоћу 30 ml фосфоросилхлорида у хлорни дериват. Пошто се додати тврд истопа, главни део добивене супстанце (4,8 g) сталожил се, као у води нерастворан, у виду руменкастих кристала, помешаних с мало мрке смоле, т. т. 134°, а остатак (0,3 g) издваја се по додатку амонијака филтрату у облику беле кристалне супстанце т. т. 139—140°. Свега је добивено 5,1 g (95,8%) сирове 4-хлор-3-хинолин-каприлне киселине.

После неколико кристализација из 80%-ног алкохола, добивене су ружичасте иглице т. т. 143°, које се лако растварају у хлороформу, а у врелој води тешко.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{20}O_2NCl$: 11,62 % Cl.

Нађено: 11,46 % Cl.

И з в о д

Декарбоксилацијом раније добивених 2-карбокси-4-окси-3-хинолин-алкил-карбонских киселина постају 4-окси-3-хинолин-алкил-карбонске киселине.

Дејством фосфоросилхлорида тако добивене монокарбонске киселине граде одговарајуће 4-хлор деривате.

Хлорни деривати при покушајима да се уобичајеним методама претворе у тетрахидрохинолин-3-алкил-карбонске киселине, остају непромењени.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 6 октобра 1956

S U M M A R Y

Synthesis of Tetrahydroquinoline-3-alkylcarboxylic Acids
Part II. Synthesis of 4-hydroxy and 4-chloro-3-quinoline-alkylcarboxylic acids

by

Gjorgje Stefanović and Milenko B. Čelap

On heating above their melting points, the previously reported 2-carboxy-4-hydroxy-3-quinoline-alkylcarboxylic acids were decarboxylated with the formation of 4-hydroxy-3-quinoline-alkylcarboxylic acids.

By the action of phosphorus trichloride on these acids the corresponding chlorine derivatives were obtained.

In our attempts to convert the chlorine derivatives into tetrahydroquinoline-3-alkylcarboxylic acids by means of commonly used methods, they remained unchanged.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received Oktober 6, 1956

Литература

- 1) *Stefanović, Gj., Čelap, B. M.*, Rec. trav. chim., 72, 825 (1953); Гласник хем. друштва Београд, (Bull. soc. chim. Beograd), 19, 51 (1954)
- 2) *Gould, R. G., Jacobs W. A.*, J. Am. Chem. Soc., 61 2890 (1939)
- 3) *Calaway, P. K., Henze, H. R.*, J. Am. Chem. Soc., 61, 1355 (1939)
- 4) *Aeschlimann, J. A.*, J. Chem. Soc., 128, 2902 (1926)
- 5) *Koller, G.*, Ber., 60, 1108 (1927)

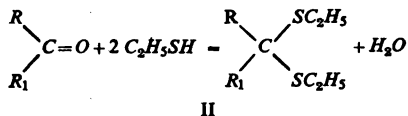
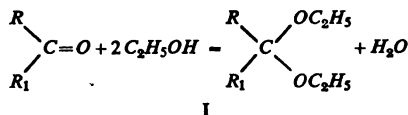
СИНТЕЗА МЕШОВИТИХ ДИ-ЈЕДИЊЕЊА АЛДЕХИДА И КЕТОНА

I. Синтеза ариліден-тио-уретана и ариліден-тио-амида

од

Ксеније Сиртановић

Као што је познато алдехиди и кетони реагују с алкохолима и меркаптанима, у присуству малих количина анхидроване минералне киселине дајући ацетале (I) и меркаптале, одн. меркаптоле (II):

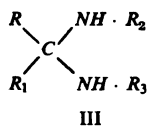


где R може бити алифатични, ароматични или хетероциклични остатак, а $R_1 = H$, алкил или арил.

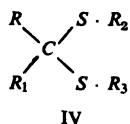
Поред поменутих једињења позната су и друга алдехидна и кето ди-једињења, као што су: бисамиди (1), бисуретани (2), бискарбамиди (3), дитиоацетилна једињења (бистани, 4), биштиогликолна једињења (5), диацетати (6) и др. која постају на аналоган начин кондензацијом алдехида или кетона с амидима киселина, уретаном, карбамидом, тио-сирћетном киселином, тио-гликолном киселином и анхидридом киселина и то или у присуству различитих кондензационих средстава или директним дејством компонента.

Било је интересантно покушати да се добију једињења која би садржавала два различита а не два иста остатка, као на пр. остатак амида киселине и уретана, остатак уретана и карбамида,

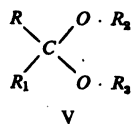
остатак амида киселина и тио-сирћетне киселине и тд., односно да се добију мешовита ди-једињења следећих типова:



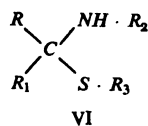
- a) $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $R_3 = -COOC_2H_5$
 b) $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $R_3 = -CO \cdot NH_2$
 c) $R_2 = -COOC_2H_5$; $R_3 = -CO \cdot NH_2$



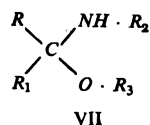
- a) $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $R_3 =$ алкил или арил
 b) $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $R_3 = -CH_2COOH$
 c) $R_2 = -CH_2COOH$; $R_3 =$ алкил или арил



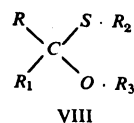
- $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $R_3 =$ алкил или арил



- $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $-COOC_2H_5$; $-CO \cdot NH_2$
 $R_3 = -CO \cdot CH_3$; $-CH_2COOH$; алкил, арил

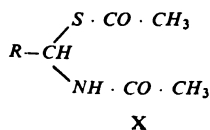
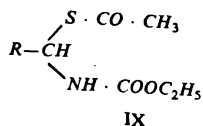


- $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $-COOC_2H_5$; $-CO \cdot NH_2$
 $R_3 = -CO \cdot CH_3$; алкил или арил



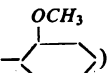
- $R_2 = -CO \cdot CH_3$; $-CH_2COOH$; алкил, арил
 $R_3 = -CO \cdot CH_3$; алкил или арил, и др.

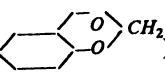
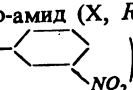
Засада нам је пошло за руком да награђимо два типа ових једињења и то: ариљден-тио-уретане (IX) који садрже остатак тио-сирћетне киселине и остатак уретана и ариљден-тио-амиде (X) који поред остатка тио-сирћетне киселине садрже остатак ацет-амида, кондензујући неке ароматичне алдехиде с тио-сирћетном киселином и уретаном, одн. тио-сирћетном киселином и ацетамидом:



Како се бензилиден-бис-уретан лако и у добром приносу (скоро квантитативном) добива према *Bischoff*-у (2) кондензацијом бензалдехида и уретана у присуству концентроване хлороводоничне киселине и како смо и бензилиден-бистиан¹ (дитио-ацетил-бензалдехид) успели да на тај начин добијемо у бољем приносу (32%) него што је наведено у литератури*), то смо и за добивање арилиден-тио-уретана и арилиден-тио-амида дејствовали с неколико капи концентроване хлороводоничне киселине на смесу еквимолекулских количина употребљеног алдехида, тио-сирћетне киселине и уретана, односно алдехида, тио-сирћетне киселине и ацетамида.

На тај начин смо досада синтетизовали следеће арилиден-тио-уретане: бензилиден-тио-уретан (IX, $R = C_6H_5$), *o*-метокси-

бензилиден-тио-уретан (IX, $R =$ ) и 3,4-метилendioкси-

бензилиден-тио-уретан (IX, $R =$ ) а од арилиден-тио-амида: бензилиден-тио-амид (X, $R = C_6H_5$) и *m*-нитро-бензилиден-тио-амид (X, $R =$ ) у приносима од 39—60%.

Ове супстанце су чврста, безбојна, кристална тела. Тачке топљења за арилиден-тио-уретане се крећу од 99—115° а за арилиден-тио-амиде од 142—154°. Лако се растварају у алкохолу и ацетону, врло тешко у води и етру.

Како покушај да на овај начин добијемо *m*-нитро-бензилиден-тио-уретан као и *o*-метокси-бензилиден- и 3,4-метилendioкси-бензилиден-тио-амид није успео, то ће добивање тио-уретана и тио-амида, као и других мешовитих алдехидних и кето-ди-једињења бити предмет наших даљих истраживања.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

I. Добивање бензилиден-бис-џиана (дитио-ацетилбензалдехида). У смесу од 5,3 г (1/20 мола) бензалдехида и 7,6 г (2 · 1/20 мола) тио-сирћетне киселине дода се две капи концентроване хлороводоничне киселине и остави да стоји 48 часова на обичној температури. Очврсла маса се цеди и изапере са мало етра. Добивено сировог производа 3,8 г (31,6%), т. т. 145—147°. Прекристалише се из етилалкохола, т. т. 148—149°. Према литератури т. т. 147—148°.

II. Добивање арилиден-џио-уретана и арилиден-џио-амида. У смесу еквимолекуларних количина одговарајућег алдехида, тиосирћетне киселине и уретана, односно алдехида, тио-сирћетне киселине и ацетамида дода се неколико капи концентроване хлороводоничне киселине и смеша остави да стоји преко ноћи на обичној температури. Очврсла маса се цеди, изапере с мало етра и прекристалише из 96% етилалкохола.

*) Према *Bongartz*-у (4) увођењем гасовите хлороводоничне киселине у смесу бензалдехида и тио-сирћетне киселине максимални принос је свега 10%.

1) *Бензилген-џио-уреџан* (IX $R = C_6H_5$). Из 5,3 g (1/20 мола) бензалдехида, 4,5 g (1/20 мола) уретана и 3,8 g (1/20 мола) тио-сирџетне киселине добивено 5,0 g (39%) сирове супстанце, т. т. 95–96°. Прекристалисано из етилалкохола т. т. 99–100°.

Анализа за $C_{12}H_{15}O_3NS$:

израчунао: C, 56.91 %; H, 5.92 %; N, 5.53 %; S, 12.64 %;

нађено: C, 56.82 %; H, 6.05 %; N, 5.68 %; S, 12.85 %.

2) *о-Метокси-бензилген-џио-уреџан* (IX, $R = -\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). Из 6,8 g

(1/20 мола) *о*-метокси-бензалдехида, 4,5 g (1/20 мола) уретана и 3,8 g (1/20 мола) тио-сирџетне киселине добивено 6,1 g (43.1%) сирове супстанце, т. т. 113°. Прекристалисано из етилалкохола, т. т. 115°.

Анализа за $C_{13}H_{17}O_4NS$:

израчунао: C, 55.12 %; H, 6.0 %; N, 4.94 %; S, 11.30 %;

нађено: C, 54.96 %; H, 5.95 %; N, 5.09 %; S, 11.38 %.

3) *3,4-Метилендиокси-бензилген-џио-уреџан* (IX, $R = -\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)_2$).

Из 5,0 g (1/30 мола) пиперонала, 3,0 g (1/30 мола) уретана и 2,5 g (1/30 мола) тио-сирџетне киселине добивено 5,9 g (59.5%) сирове супстанце, т. т. 110°. Прекристалисано из етилалкохола, т. т. 110.5°.

Анализа за $C_{13}H_{15}O_5NS$:

израчунао: C, 52.52 %; H, 5.05 %; N, 4.71 %; S, 10.77;

нађено: C, 53.09 %; H, 5.63 %; N, 5.05 %; S, 11.08.

4) *Бензилген-џио-амиг* (X, $R = C_6H_5$). Из 10,6 g (1/10 мола) бензалдехида, 5,9 g (1/10 мола) ацетамида и 7,6 g (1/10 мола) тио-сирџетне киселине добивено 9,2 g (41%) сирове супстанце, т. т. 138–139°. Прекристалисано из етилалкохола, т. т. 142–143°.

Анализа за $C_{11}H_{13}O_2NS$:

израчунао: C, 59.19 %; H, 5.83 %; N, 6.27 %; S, 14.34;

нађено: C, 58.98 %; H, 5.74 %; N, 6.49 %; S, 14.10.

5) *т-Нитро-бензилген-џио-амиг* (X, $R = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Из 7,5 g

(1/20 мола) *т*-нитро-бензалдехида, 3,0 g (1/20 мола) ацетамида и 3,8 g (1/20 мола) тио-сирџетне киселине добивено 6,0 g (44.7%) сировог производа, т. т. 150–151°. Прекристалисано из етилалкохола, т. т. 154°.

Анализа за $C_{11}H_{12}O_4N_2S$:

израчунао: C, 49.25 %; H, 4.47 %; N, 10.44 %; S, 11.94;

нађено: C, 49.50 %; H, 4.54 %; N, 10.71 %; S, 12.18 %.

Анализе сумпора наведене у овом раду рађене су по методи *Grasparini*-а (8). За остале микро-анализе дугујемо захвалност *Ружи Тасовац*, службенику Хемиског института Природно-математичког факултета.

Извoг

Кондензацијом ароматичних алдехида с тио-сирћетном киселином и уретаном, односно тио-сирћетном киселином и ацетамидом у присуству концентроване хлороводоничне киселине добивају се арилиден-тио-уретани и арилиден-тио-амиди у добрим приносима.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 16 октобра 1956

S U M M A R Y

Synthesis of the mixed bis-Compounds of the Aldehydes and Ketones

I. Synthesis of aryliden thio-urethanes and aryliden thio-amides

by

Ksenija Sirotanović

The synthesis of aryliden thio-urethanes and aryliden thio-amides is described, these substances being prepared by the condensation of the aromatic aldehydes with thioacetic acid and urethane and of the aldehydes with thioacetic acid and acetamide in the presence of concentrated hydrochloric acid.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received October 16, 1956

Литература

- 1) *Strecker, A.*, Zeitsch. Chem., **650**, (1868)
- 2) *Bischoff, C.*, Ber., **5**, 80 (1872)
- 3) *Schiff, H.*, Ann. Chem. Pharm., **151**, 186 (1869)
- 4) *Bongartz, J.*, Ber., **19**, 1934 (1886)
- 5) *Bongartz, J.*, Ber., **19**, 1931 (1886)
- 6) *Blanksma, J. J., C.*, (1909), II, 1220
- 7) *Bischoff, C.*, Ber., **7**, 634, (1874)
- 8) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, Anal. Chim. Acta. **6**, 506 (1952)

ОДВАЈАЊЕ СМЕСЕ АЛКАЛНИХ И ЗЕМНОАЛКАЛНИХ ЕЛЕМЕНАТА ПОМОЋУ ХРОМАТОГРАФИЈЕ НА ХАРТИЈИ

од

Миленка Б. Ђелана

Досада описане методе за одвајање и доказивање алкалних и земноалкалних елемената хроматографијом на хартији условљене су претходним раздвајањем смесе ових елемената на три групе. У томе циљу потребно је најпре извршити одвајање IV од V аналитичне групе, с једне стране, а затим одвојити елементе калијум, рубидијум и цезијум од осталих елемената V аналитичне групе, с друге стране. Како ова одвајања претстављају приметан посао, а нарочито одвајање рубидијума и цезијума од осталих алкалних метала, то смо ми покушали да нађемо начин за хроматографско одвајање и доказивање *Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs* и *NH₄* јона који се налазе у смеси.

При једнодимензионалном хроматографисању најбоље резултате постигли смо са растварачем који се састојао из 87 запремина апсолутног алкохола и 13 запремина воде*). При томе долази до потпуног одвајања свих поменутих елемената изузев рубидијума и цезијума који дају заједничку зону са калијумом (сл. 1).

Према томе, ова метода може се употребити само у случајевима када није потребно утврдити да ли смеша садржи калијум, рубидијум или цезијум, или када се већ унапред искључује присутност рубидијума и цезијума.

Међутим, да бисмо ову методу уопштили и проширили и на ове случајеве, као и да бисмо побољшали постигнуто одвајање, ми смо се послужили дводимензионалном хроматографијом која је досада била мало примењивана за одвајање неорганских једињења (3 — 5). При томе смо утврдили да се земноалкални метали за разлику од алкалних врло мало крећу при хроматографисању са фенолом који је претходно засићен водом. Због тога, као и због особине овога растварача да врши одвајање калијума, рубидијума и

*) Етил-алкохол са другим садржајем воде употребили су за одвајање алкалних метала *Chakrabarti* и *Burma* (1), а за одвајање земноалкалних метала *Штефановић* и *Јањић* (2).

цезијума*), ми смо га употребили као други растварач при дво-
мензионалном хроматографисању, док смо као први растварач
задржали онај кога смо употребили при једномензионалном
хроматографисању.

При избору растварача ми смо нарочиту пажњу обратили на
то да раствори не садрже киселина или других соли да бисмо
омогућили да се сви елементи изазивају истовремено помоћу сребро-
нитрата, чиме смо ову методу учинили још простијом. На тај
начин дата је општа метода за одвајање смесе од десет алкалних и
земноалкалних метала (сл. 2).

Експериментални гео

I. Једномензионално хроматографисање

Одвајање је вршено методом узлазне (сл. 1, I-III) и силазне (сл. 1, IV-VI)
хроматографије у цилиндру од стакла који је претходно засићен парама рас-
творача на температури $19^{\circ} (\pm 1^{\circ})$. Хроматографисање је вршено на хартији
Whatman No 1, а елементи су на њу нанесени у виду танке линије као 0,5 N
раствор хлорида у води. Елементи су хроматографисани појединачно и у смеси
при чему нису запажена нека знатнија отступања у R_f -вредностима. Растварач
је сирован мешањем 87 ml апсолутног етил-алкохола са 13 ml воде.

Време хроматографисања износило је око 18 часова за које време рас-
творач пређе при силазном хроматографисању пут од око 47 cm, а при узлаз-
ном око 27 cm.

Изазивање је вршено потапањем осушених трака у 1 N раствор сребро-
нитрата, после чега су траке четири пута добро изаправне дестилованом водом
на затим потопљене у свежи раствор амонијумсулфида. На месту свих при-
сутних елемената граде се при томе постојане црне зоне.

Добивене су следеће R_f -вредности**)

Таблица 1 Table

	R_f -вредности — R_f -values	
	узлазно - ascending	силазно - descending
Ba^{2+}	0,14	0,10
$K^+ (Rb, Cs)$	0,18	0,14
Sr^{2+}	0,24	0,19
Na^+	0,32	0,23
Ca^{2+}	0,42	0,31
NH_4^+	0,50	0,36
Mg^{2+}	0,59	0,45
Li^+	0,71	0,55

II. Двомензионално хроматографисање

Одвајање је вршено применом технике Williams-а и Kirby-а (7) тј. узлазном
методом на табацима Whatman-ове хартије No 1 величине око 30 x 30 cm (1/4
оригиналног табака) који су савијени у цилиндар и стављени у суд са растварачем

*) Steel (6) је већ раније утврдио да се помоћу овога растварача могу од-
војити калијум, рубидијум, цезијум и амонијумјон, али да су добивене зоне
дифузне те стога њихово одвајање врши помоћу фенола који садржи 20 %
хлороводоничне киселине.

**) Средње вредности од 12 одређивања.

који се налазио на дну стакленог цилиндра zasiћеног парама растварача на температури 19° ($\pm 1^{\circ}$). Елементи су нанесени у виду мрље пречника око $0,5$ *cm* као $0,5$ *N* раствор хлорида у води. Као први растварач употребљена је смеша од 87 *ml* апсолутног етил-алкохола и 13 *ml* воде, док је време хроматографисања износило око 11 часова а пут растварача око 25 *cm*. После сушења употребљен је као други растварач фенол zasiћен водом, а време хроматографисања износило је око 16 часова док је пут растварача био око 25 *cm*.

После сушења хроматограма у сушници на 110° , изазивање је вршено на исти начин као и при описаном једнодимензионалном хроматографисању тако да су свих десет елемената изазвани одједаред у виду црних мрља (сл. 2).

Добивене су следеће R_f -вредности*):

Таблица 2 Table

	R_f -вредности — R_f -values	
	$C_2H_5OH + H_2O$	$C_6H_5OH + H_2O$
Ba^{2+}	0,11	0,07
K^{+}	0,16	0,19
Rb^{+}	0,16	0,26
Ca^{+}	0,16	0,40
Sr^{2+}	0,22	0,08
Na^{+}	0,28	0,14
Ca^{2+}	0,37	0,08
NH_4^{+}	0,42	0,25
Mg^{2+}	0,51	0,09
Li^{+}	0,59	0,17

Велики део ових огледа извршио је апсолвент хемије *Живоша Рагијевић* на чему му овом приликом изражавамо захвалност.

И з в о г

Дата је метода за одвајање смесе од десет алкалних и земно-алкалних елемената помоћу хроматографије на хартији без њиховог претходног одвајања у аналитичке групе. Одвајање је вршено једно- и дводимензионалном хроматографијом на хартији помоћу растварача који се састоје из алкохола и воде, односно фенола zasiћеног водом.

Природно-математички факултет
Хемијски институт
Београд

Примљено 5 јуна 1956

*) Средње вредности од 18 одређивања.

SUMMARY

Separation of a Mixture of Alkali and Alkaline Earth Metals
by Paper Chromatography

by

Milenko B. Čelap

A method for the separation of a mixture of ten alkali and alkaline earth metals by paper chromatography is given, without previously separating them into analytical groups. In one-way chromatography, both by the ascending (Fig. 1, I-III) and by the descending method (Fig. 1, IV-VI), the solvent used was the mixture of 87 ml. of absolute ethanol and 13 ml of water (time of separation approximately 18 hours). For two-way chromatographing (Fig. 2) as the first solvent the same mixture was used (time of separation approximately 11. hours), while as second solvent phenol saturated with water was used (time of separation approximately 16 hours).

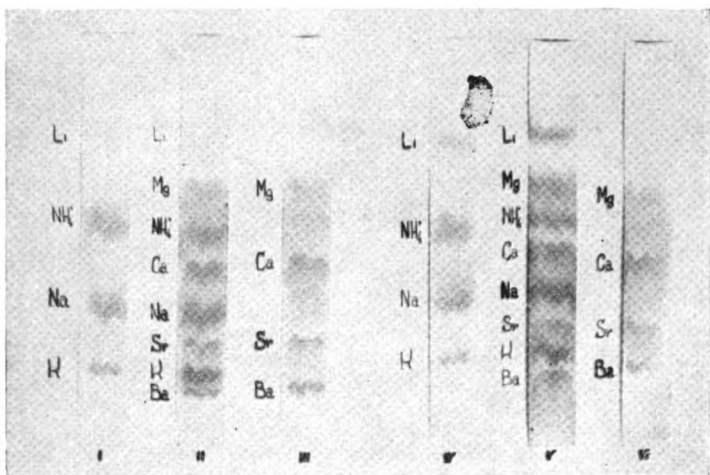
The metals were in the form of 0,5 N water solution of their chlorides, and the temperature during separation was 19° ($\pm 1^\circ$). The separation was carried out on paper Whatman No 1, and the developing was done by dipping the bands in 0,1 N solution of silver nitrate, and washing them afterwards thoroughly with distilled water and soaking them finally in the freshly prepared solution of ammonium sulphide. Thus stable black zones or spots were obtained at the places corresponding to the respective metals. The R_f -values obtained are given in Tables 1 and 2.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

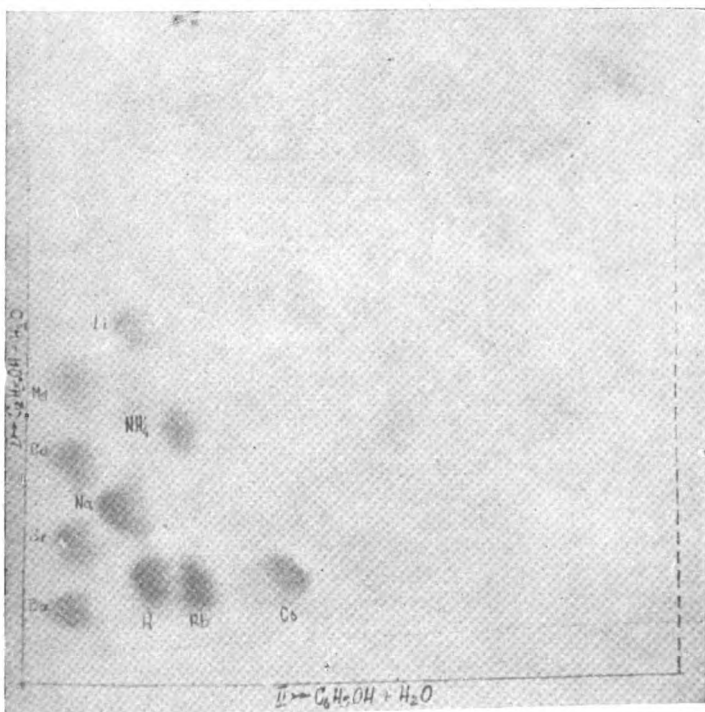
Received July 5, 1956

Литература

- 1) Chakrabarti, S., *Burma, D. P.*, Sci. & Cult., 16, 485 (1951)
- 2) Сивџановић, Б., Јањић, Т., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 569 (1955)
- 3) Lacourt, A., Sommereyns G., De Geyndt E., Baruh, J., Gillard, J., *Microchem. ver. Microchim. Acta*, 34, 215 (1949)
- 4) Elbeih, I. I. M., Mc Omie, J. F. W., Pollard, F. H., *Discuss. Faraday Soc.*, 7, 183 (1949)
- 5) Pollard, F. H., Mc Omie, J. F. W., Elbeih, I. I. M., *J. Chem. Soc.*, 1951, 470
- 6) Steel, A. E., *Nature*, 173, 315 (1954)
- 7) Williams R., Kirby, H. M., *Science*, 107, 481 (1948)



Слика 1 Figure



Слика 2 Figure

ЦИЉ И ДАНАШЊА ДОСТИГНУЋА ИСПИТИВАЊА САСТАВА УГЉА*)

од

И. Г. Ц. Драјдена (Ледерхед, Енглеска)

У овом излагању покушаћу да дам преглед досадашњих достигнућа у испитивању структуре и састава угља онако како их ја видим. Прва тешкоћа на коју се nailази када се хемичарима говори о угљу проистиче из чињенице што само мали број хемичара који нису радили на угљу, има претставу о томе да је угаљ сложено органско једињење, а не прост облик угљеника. Разлог за овакво погрешно схватање лежи у томе што се, и поред тога што је угаљ стотинама годинама ископан, на фундаменталном испитивању угља чак и у индустријски јаким земљама ради само нешто више од 50 година. Тек пре кратког времена је ово испитивање видно напредовало приказујући резултате разумљивим свим хемичарима.

Пре свега потребно је утврдити вредност хемиског испитивања угља. Интересовање са научне тачке гледишта је ван сумње један врло важан разлог, но постоји један други много реалнији који произилази из чињенице да се најбоље коришћење неке материје може одредити тек онда када се зна шта је она. Један од данас можда најважнијих проблема у вези са хемијом угља јесте оскудица у угљу који даје добар металуршки кокс. Ово је нарочито случај у Југославији, али чак и у земљама са великим резервама као што је Енглеска, очекује се оскудица у добром коксном угљу у току следећих сто, а можда већ и педесет година. Стога је врло важно утврдити на који начин је могуће продужити век резервама доброг коксног угља: да ли путем мешања овог са другим угљем слабијих особина коксовања или пак коришћењем овог последњих уз прављање њихових особина коксовања. Настајање кокса је у првом реду хемиски процес, но његово испитивање је данас онемогућено недостатком хемиског познавања угља.

Поменућу овде још један разлог за испитивање конституције угља. Постоје многи разлози који подржавају гледиште да земље са мало или без нафте уопште, треба своју хемиску индустрију да базирају у што већој мери на угљу. Угаљ је сложена органска

*) Предавање одржано у Српском хемиском друштву, 21 јуна 1955 г.

материја која се са добрим искоришћавањем може превести у хемиске производе. Међутим, у постојећим поступцима, као што је карбонизација, само се врло мали део употребљеног угља користи као извор за хемиске међупроизводе. На пример, фракција катрана која се добија при коксовању, а која се даље користи у хемиским процесима стоји у односу према тежини коксованог угља као 1 : 200.

Интересантно је напоменути да се и у С. А. Д. данас осетила тежња за проширењем примене угља у хемиској индустрији и поред тога што у С. А. Д. постоје знатне резерве нафте. Тако у С. А. Д. две велике индустријске компаније данас раде на делимичној хидрогенацији угља у циљу производње уља која ће у првом реду послужити као сировине за хемиске производе. При обичном процесу хидрогенације велики део овог материјала од вредности се уз већу цену производње преводи у горива уља ниске цене.

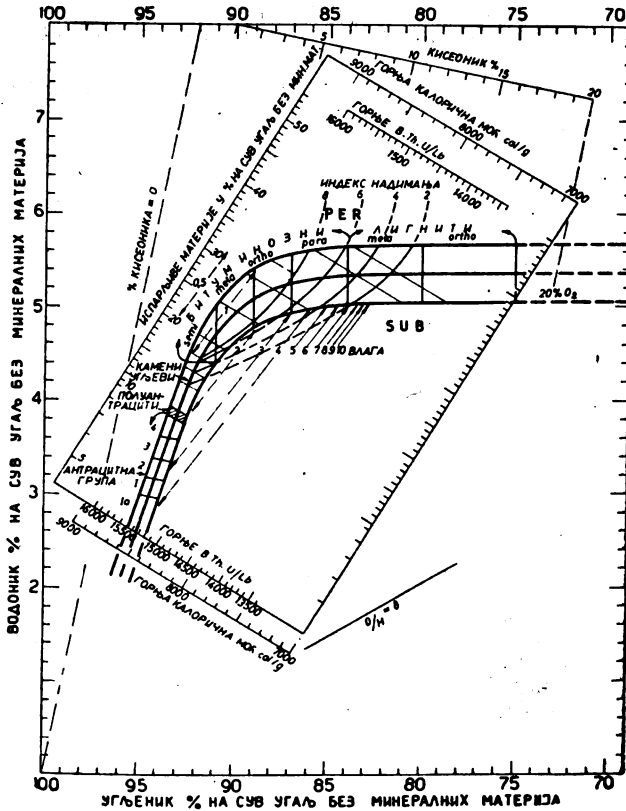
Применом једног од тих нових процеса издвајају се из уља не само нове материје, које се досад нису добијале из катрана, већ и оне које се данас добијају из катрана с том разликом што је принос временом новог процеса неколико стотина пута већи, него што је при карбонизацији угља. Међутим, овде се јавља једна тешкоћа: одвајање неких чистих компонената из смеше добијене хидрогенацијом може бити сувише скупо. Друга индустријска фирма настоји с тога да подеси услове хидрогенације тако да добије претежно један или два главна производа, уместо сложене смеше. Оба ова процеса биће могуће даље усавршавати када се буде познавала хемиска конституција угља, због чега је данас усавршавање процеса везано за емпирију и грешке.

На почетку сам рекао да је испитивање угља започето пре око 50 година и да је у научном правцу за разлику од технолошког постигнут напредак углавном у току последње две деценије. Расположиве методе испитивања почетком овог века биле су у већини случајева несавршене за рад на тако сложеној материји као што је угаљ. Данас ми можемо више да учинимо не зато што смо бољи хемичари, већ што располажемо бољом техником.

Природа уља

Пре него што пређем на излагање, морам нешто више рећи о природи самог угља. Поред минералних материја слој угља може садржавати (1) до четири различите врсте органске материје, које се запајају као хоризонталне траке различитог сјаја: витрен, кларен, дурен и фузен. Материје у овим тракама нису микроскопски хомогене (2). Угаљ се уопште састоји од сјајне компоненте витринита (у највећем броју случајева присутан у најсјајнијим тракама познат под именом витрена), црне, зрнасте компоненте без сјаја (микринит), меког влакнастог материјала познатог као фузинит и више или мање провидних биљних остатака (егзинит). Витринит је најважнија компонента, које у енглеским угљевима има највише и која је најважнија у хемиским реакцијама карбонизације. Све врсте угља сачињавају добро дефинисану групу са утврђеним — одре-

ђеним сличним карактеристикама (сл. 1), али природа сваке петрографске компоненте зависи од врсте или ранга угља, који се грубо може дефинисати као степен угљенисања и који се најбоље може одредити (3) садржајем угљеника у витриниту без pepела. Најнижи ранг има тресет, а антрацити највиши.



Слика 1 Figure
Класификација угља по Seyler-у
Seyler's Coal Chart N. 47 B

Велике тешкоће у испитивању органског састава угља произилазе из његовог хетерогеног карактера и његовог садржаја минералних материја. Ове особине су узрок несигурне репродуктивности узорака. Сем тога, приступ реагенса до молекула угља у чврстој структури може бити отежан. С тога је важно да се хемиски проблем упрости испитивањем витринита који је најхомогенији и угљу врло близак, а из кога се лако може добити бар један део у раствору било екстракцијом помоћу органских растварача или

воденим растворима алкалија после претходне оксидације. Проширење рада на другим компонентама може се онда извести касније када се запажања из експеримената буду могла добро интерпретирати.

Ове су тешкоће на срећу отпале до извесне мере открићем да су витринити одн. витрени скоро хомогени по основном хемиском типу. Овај закључак је, изведен после многих покушаја фракционисања, као и из испитивања хемиских реакција угља, укључујући и пиролизу. Нарочито је био подржан у последњим годинама резултатима истраживачког рада у Енглеској и С. А. Д. (4). Последњи рад *J. K. Brown*-а и *S. M. Rybick*e из BCURA*) (5) на инфрацрвеном апсорпционом спектру екстракта пружио је даље потврде у горњем смислу. Тако су екстракти из слабо коксујућег угља из Northumberland-а, који има висок садржај волатила, добијени употребом низа растварача почев од ацетона до етилендиамина као и њихових смеша, сви дали врло сличне инфрацрвене спектре са многим карактеристичним линијама. Ови спектри имају велике сличности са спектрима оригиналног угља и нерастворног остатка. С тога је врло вероватно да екстрахована материја углавном одржава структуру угља, због чега је оправдано сматрати да је хемиско испитивање екстракта угља квалитативно еквивалентно испитивању самог угља.

Хемиско испитивање угља

Данас се на целом свету, укључујући Југославију, одвија велика активност на пољу испитивања угља, али ја се морам ограничити углавном на мени познате радове тј. оне које се изводе у BCURA или на радове аутора који су у тесној вези са BCURA. Ови радови обухватају врло широко поље и у целини дају типичан пример модерног приступања хемији угља. Специјално ћу се осврнути и на обимне и на интересантне радове који се изводе у Central Laboratory of the Dutch State Mines под руководством професора *van Krevelen*-а.

Оксидацијом угља ваздухом или азотном киселином може се највећи део угља учинити растворним у воденим растворима алкалија, чиме је хемиско испитивање олакшано. Директним дејством, о коме ће касније бити речи, постиже се са друге стране употребом органских растварача делимично растварање угља који није оксидисан и овај екстракт употребљава се за испитивање.

Новија испитивања производа оксидације угља, која је извео *L. Horton* (6), дала су резултате који су у добром складу са резултатима изведеним из испитивања рентгенским и инфрацрвеним зрацима о којима ће бити касније речи. *H. C. Howard* (7) испитивао је у води растворне производе оксидације и констатовао могућност постојања фталне структуре у угљу. На Универзитету у Бирмингему под руководством *S. G. Ward*-а (8, 9) је у току обиман рад на испитивању материја добијених оксидацијом угља у во-

*) The British Coal Utilisation Research Association

деној суспензији уз употребу оксидационих средстава у раствору. Главни циљ овог рада је изоловање и одређивање производа оксидације средње сложености.

Нејосредно испитивање испитивању структуре угља. План испитивања.

Систематско испитивање угља у оквиру BCURA започето је 1951 год. пошто је за основу прикупљен обиман материјал о екстракцији угља растварачима (10-13). Одлучено је да се најпре изврши испитивање екстракта једног угља нижег ранга који је био нарочито погодан као изворни материјал за хемиске производе захваљујући великом садржају кисеоника и водоника. Овај поновљени покушај имао је ту предност што је било могуће применити нове методе, које су у новије време биле обрађене у другим лабораторијама за испитивање сложених природних и синтетичких макромолекулских материја, те према томе биле применљиве за испитивање раствора угља. Али скоро потпуно одсуство познавања природе материје и њеног облика у раствору стварало је нове практичне проблеме. Док су у једном експерименту раствори угља имали понашање колоида, у другом експерименту изгледало је као да га сачињавају врло мали молекули. Интензивна тамна боја и флуоресцирање раствора задавали су посебне тешкоће код оптичких метода као напр. код расипања светлости. С тога је већ на почетку било јасно да само свестрано приступање испитивању уз паралелну употребу свих расположивих метода на истом материјалу и то на истом радном месту, може да доведе до брзог и систематског напретка. Даља предност оваквог прилажења испитивању била је та што је могућност грешака у тумачењу резултата било којег мерења сведена на најмању меру.

Општи усвојени план испитивања приказан је на слици 2. Док испитивање приказано у горњем делу шеме захтева дуготрајан систематски рад који се лаганим темпом и уз тешкоће изводи, проучавање неизмењеног материјала вршено је другим методама као што су рентгенско испитивање и одређивање инфрацрвеног апсорпционог спектра. Ова друга метода коришћена је такође и при хемиском испитивању.

Фракционисање раствора угља

Најбољи метод фракционисања раствора угља према нашем досадашњем искуству имамо у хроматографији, где се мора водити строго рачуна о томе да се спречи оксидација или друге промене на стубу. Овде желим да истакнем још једну тешкоћу својствену угљу у томе, што је тешко утврдити где лежи граница у фракционисању. Фракције угља немају одређену тачку топљења (због разлагања) или неку сличну особину која се обично користи за испитивања степена чистоће органске материје. У већини случајева оне су неиспарљиве. Стога смо ограничени на примену елементарне анализе и одређивања разних спектра — ултраљубичастог,

инфрацрвеног или флуоресцентног — као средства за утврђивање хомогености одн. разлика међу фракцијама. У овом погледу осећа се велика потреба за бољим методама за карактеризацију.

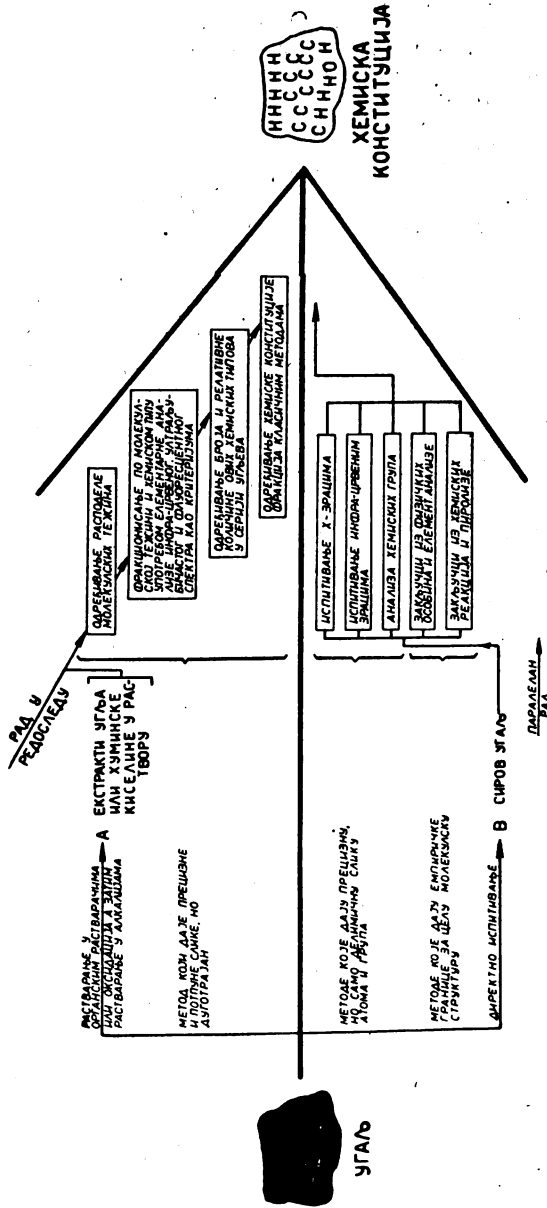
У претходним радовима са аминским растварачима (13), аутор је констатовао да се обичном хроматографијом не постиже задовољавајуће одвајање раствора екстракта из угља добивених на собној температури. *J. D. Brooks* (14) имао је више успеха са модификованом подеоном хроматографијом употребом амина атсорбованог на хартији за цеђење или силика-гелу као стационарної фази, док је *S. M. Rybicka* (15) разрадила друге методе које су јој омогућиле даљи напредак. У једној модификацији подеоне хроматографије на хартији једна кап раствора угља у етилендиамину стави се у центар хартије за цеђење која је засићена хлорсирћетном киселином. Елуција се изводи у почетку чистим бензолом а касније уз додатак све већих количина амина, као напр. диетиламина. На овај начин добија се низ изолованих трака различитих флуоресцентних боја у ултраљубичастој светлости.

Rybicka је такође утврдила да се, иако је могућа примена ове методе на целулозном стубу, бољи резултати постижу претходним фракционисањем обореног и исушеног екстракта у етилендиамину у апарату по *Soxlet*-у помоћу бензола, ацетона, бутанона и ацетофенона. После овог фракционисања хроматографише се свака фракција посебно на стубу од активисаног алуминијумтриоксида и бентонита. На овом пољу су радови још у току. Према садашњим индикацијама достигнута је тачка преко које се даље раздвајање помоћу ових метода неће моћи лако извести, при чему угаљ са 82 % угљеника, срачунато на чисту материју, даје око дванаест трака.

Иако су, како смо напред рекли, хемиска испитивања и испитивања инфрацрвеним зрацима на фракцијама екстракта добијених из угља показала велику сличност са првобитним угљем и нераствореним остатком, постоје међу њима мање али значајне разлике. Ове разлике међу фракцијама екстракта испитивао је *P. H. Given* (16) применом методе препоручене од *R. Schoenthal*-а са Универзитета у Глазгову, која се састојала у одређивању спектра флуоресценције.

Молекулска мрежа

Инфрацрвеним апсорпционим спектром (17-24) је несумњиво доказано да молекул угља садржи велики ароматични елемент, алифатичне и кисеоничне групе. Рентгенска испитивања (25-27) су показала присуство релативно кристаластог угљеничног скелета поред приличног дела аморфног материјала (дифузне линије). Ако кристаласти материјал идентификујемо са ароматичним језгром у молекулу, а аморфни са алифатичним и другим структурама, то се за конституцију угља може дати решење у следећој структурној слици. У молекулу постоји основна јединица коју сачињава ароматично језгро, које је највероватније полициклично (28), а на које су везани алифатични низови или алициклични прстени и групе



Слика 2 Figure
 Многострано испитивање структуре угаља
 Multiple attack on coal constitution

као што је хидроксилна; неки од прстена могу бити хетероциклични при чему је кисеоник најважнији елеменат који може бити у прстену. Субмолекулска јединица овако дефинисана може се згодно назвати агрегатна јединица (29) (cluster unit). Молекул угља могу сачињавати једна или више оваквих агрегатних јединица које су међу собом везане било директном везом међу угљениковим атомима или преко кисеоникових атома. Тако узорак витринита може бити сачињен од молекула разних величина који су изграђени по истој структурној шеми. До асоцијације молекула може да дође не само у чврстом стању већ и у растворима угља.

Величина ароматској језира и сјейен ароматској карактера

D. W. van Krevelen (30-33) и ми (29, 38-42) разрадили смо методу за одређивање језгра на бази промене физичких особина са рангом угља. Многе особине, као напр. молекулска рефракција, топлота сагоревања и густина, могу бити изражене приближно као збир величина које карактеришу различите атоме у молекулу заједно са другим величинама које карактеришу специфичности везе и других специјалних појава као што је број полицикличних прстена. Ови односи могу бити искоришћени за разјашњење хемиске конституције. Метода ринг-анализе коју је дао *Waterman* (43) за угљоводонике примењена је најпре од *D. J. W. Kreulen*-а (44) на уљном делу угљеног екстракта и на продукте хидрогенације истог. Касније је примена ове методе на сирови угаљ била нешто модификована. По мом мишљењу (42) примену топлоте сагоревања (40) и рефракције (34-37) треба претпоставити примени густине из разлога што је густина у великој мери зависна од молекулског паковања као и од молекулске структуре.

Примена ових метода дала је паралелне и нове податке поред оних добијених физичким методама описаним раније, са којима се углавном подударају. Овај начин испитивања који се по *van Krevelen*-у назива „статистичка структурна анализа“, може бити тачан само ако се толико величина укључе у постављену алгебарску једначину да постаје неупотребљив у пракси. У апроксимативном облику овај начин рада је брз и информативан. Треба имати у виду да су интерпретације чак и резултата рентгенског испитивања или испитивања инфрацрвеног апсорпционог спектра понекад сумњиве и да се некад не могу сматрати квантитативним, уколико се не доведу у везу са подацима из других извора. Због тога метод „статистичке структурне анализе“ у циљу испитивања конституције угља има двоструку вредност из два разлога. Прво, јер даје идеје које могу касније бити проверене експериментом, те на тај начин убрзава напредак. Други разлог је тај што може довести у склад (41) закључке из рентгенског испитивања напр. и основних карактеристика, као што је елементарна анализа угља, при чему ово усклађивање даље проширује наше познавање угља.

Рентгенска испитивања (25-27) витринита, који није фракционисан, показала су само мали број максимума са знатним расипањем (background scattering). Ово указује на знатан степен аморф-

ности код свих величина у структури. Пошто су информације из експерименталних резултата на тај начин ограничене, једнозначни закључци не могу бити изведени само помоћу ове методе. Међутим, у светлости опште концепције структуре о чему је напред било речи, могуће је извести, као што је то *Hirsch* учинио (27), средњу величину кристалног ароматског језгра као функцију ранга угља. Израчунавање криве атомске радиалне дистрибуције захтева мање претпоставки, но зато даје и мање позитивних објашњења. Овај метод, који је примењивао нарочито *J. B. Nelson* (25, 26), може се употребити за постављање горње границе за просечну величину било ког присутног полицикличног ароматског језгра.

Неаромајске појаве у молекулу

Неуређени или аморфни материјал који се показује при рентгенском испитивању, провизорно је идентификован са структуром које у инфрацрвеном спектру садрже алифатичне или алицикличне групе, фенолне хидроксилне групе, кисеоник у облику етра (што није дефинитивно утврђено) укључиво ароматске хетероцикле и хиноне. У витринитима у највећем броју случајева, карбонилне групе у алдехидном или кетонском облику и некољуговане дупле везе не постоје (24).

Brown (24) је из промене у релативним интензитетима апсорпционих линија на 3030 и 2920 cm^{-1} закључио на приближан начин како се однос између ароматског и алифатичног одн. алицикличног водоника мења са рангом угља. Хемиским издвајањем водоника (употребом селена) изазивају се такве промене на спектру да ове упућују на закључак да се бар један део овог неароматског материјала јавља у алицикличном облику. *Brown* је исто тако испитивао ароматску супституцију (примењујући и кондензацију бензолних прстена) и анализирао апсорпционе спектре од 700 и 900 cm^{-1} , врло карактеристичне за расподелу ароматских $C-H$ трака које нису супституисане. Супституција најпре опада са порастом ранга угља да би код угља са $90-93\%$ угљеника биле запажене врло мале промене. Код угља са више од 93% C ароматски прстени са изолованим $C-H$ везама преовлађују, указујући на присуство великих кондензованих ароматских система.

Gordon (17b) је недавно показао да опажена појачана апсорпција у инфрацрвеном спектру са порастом ранга нарочито изнад 89% C , највећим делом потиче од расипања честица. Ова апсорпција може се јако смањити дужим млевењем угљева вишег ранга и употребом KBr -брикетне технике уместо дисперзије у *Нујолу*. Раније су *Cannon* (23b), *Brown* (24), *van Krevelen* (21) и други ову појаву приписивали електронској апсорпцији услед кондензованих ароматских структура.

Хинонске групе

Изразита апсорпциона трака (24) на 1600 cm^{-1} је карактеристична појава код спектра угља и може потицати од ароматског

прстенастог система. Судећи по њеном интензитету она мора да је последица неке друге појаве у молекулу и потиче вероватно од кисеоничних група — ароматских етера, ароматских хетероциклических једињења или полициклических хинона. Овим нису исцрпљене све могућности објашњења, али података за присуство других структура које би могле дати ову линију данас нема. Друге супституционе групе као металне или хидроксилне нису присутне у довољној мери да би изазвале запажени јак интензитет. Приписивање ових линија хинонима поткрепљују резултати редуктивног ацетиловања: везивање ацетилних група преко оне мере која се има при нормалном ацетиловању као и слабење апсорпције на 1600 cm^{-1} . Верујемо да присуство хинонско-хидроксилних група у угљу даје најбоље објашњење оваквих резултата.

Поларографијом су такође утврђене групе које могу бити хинонске. Оне се редукују у области од $-0,5$ до $-0,7\text{ V}$ у раствору диметилформамида при употреби литијумхлорида као основног електролита.

Хидроксилне групе

Инфрацрвени спектар показао је да су хидроксилне групе (24) честе код угљева нижег ранга са око 80% садржаја угљеника и да нагло губе значај са порастом ранга, да би их нестало код угља са око 89% угљеника. Ово се може довести у везу са константним опадањем вишка топлоте квашења у етилендиамину код угља истог ранга, што су *R. H. Vaughan* и *I. G. C. Dryden* (45) довели у везу са садржајем кисеоника. Садржај хидроксила одређиван је низом хемиских метода (46-51). Интерпретација неких од ових метода је донекле несигурна, будући да све групе не морају бити доступне употребљеном реагенсу, као и зато што реакција са хидроксилним групама није увек једина могућа реакција. Хидроксилне групе за које се зна да су присутне не реагују са неким реагенсима као напр. диациметаном. *I. G. C. Dryden* (52) показао је, разматрајући узајамно дејство међу угљем и аминима развог типа, да је прилаз до кисеоника који реагује (вероватно хидроксилни) спречаван присуством гломазних суседних група.

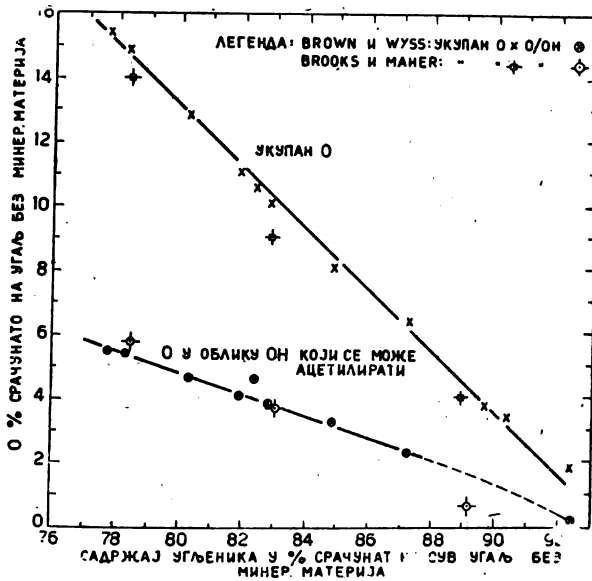
Међутим, добијени виши резултати, нарочито из радова *A. Ilnatowicz-a* (48), *J. D. Brooks-a* и *T. P. Maher-a* (50) и *J. K. Brown-a* и *W. F. Wyss-a* (51) релативно добро се слажу међу собом као и са спектроскопским индикацијама, уколико се разматра промена са повишењем ранга. *Brown* и *Wyss* (51), делујући на један угљак ниског ранга анхидридом сирћетне киселине у пиридину на 100° у току 2 часа, сигурно су потврдили присуство фенолних хидроксилних група. У инфрацрвеном спектру су линије *OH*-групе нестајале, а траке фенил-ацетатног типа су се појавиле. Спектри производа су показивали, међутим, да један мали део хидроксилних група није могао да реагује под овим условима. Промене њихових резултата са рангом угља, упоређене са резултатима *Brooks-a* и *Maher-a* у зависности од садржаја укупног кисеоника, дате су на сл. 3.

Остале структурне појаве

Новија хемиска испитивања, која су извођена у BCURA од W. F. Wiss-a (53), потврдила су одсуство некоњугованих дуплих веза (бромирање, реакција са пербензоевом киселином) и дала даље потврде за присуство етра (појава одговарајућих инфрацрвених линија при хидрогенацији са Raney-евим никленим катализатором).

Хемиска одређивања и испитивања инфрацрвеним зрацима неароматских угљоводоничних група

На пољу хемиског испитивања неароматских угљоводоничних група у угљу није много рађено. *Konney* (54) је оксидисао угљак смешом азотне киселине и калијумбихромата, мерећи створену сирћетну киселину. Количина ове била је у добром складу са количином метана који се добија карбонизацијом до 500°, због чега *Kinney*



Слика 3 Figure

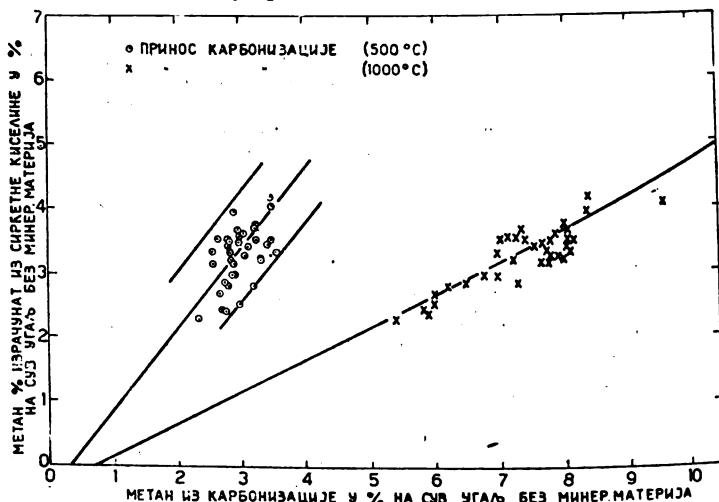
Промена садржаја укупног кисеоника и кисеоника у облику хидроксила који се може ацетилирати у зависности од ранга

Variation of total oxygen and of oxygen in the form of acetylable hydroxyl with rank

тврди да је та количина, једнака скоро половини укупног метана који се развије до 1000°, створена од истих група — вероватно алифатичног или алицикличног материјала — које су при оксидацији дале сирћетну киселину. У складу са овом хипотезом *Konney* је такође показао да се сирћетна киселина није створила од угља који је карбонизован изнад 500°, када су структуре, које оксидаци-

јом дају сирћетну киселину, биле оцепљене током карбонизације до те температуре. Изгледа да је ово био једини покушај хемиског утврђивања концентрације алифатичних и алицикличних група. Концентрација ових опада са порастом ранга што је и инфрацрвени спектар показао.

На сл. 4 показани су приноси сирћетне киселине код низа угљева, при чему је принос израчунаван као метан на молекуларној бази 1 : 1 а на основу приноса метана при карбонизацији на 500°



Слика 4 Figure

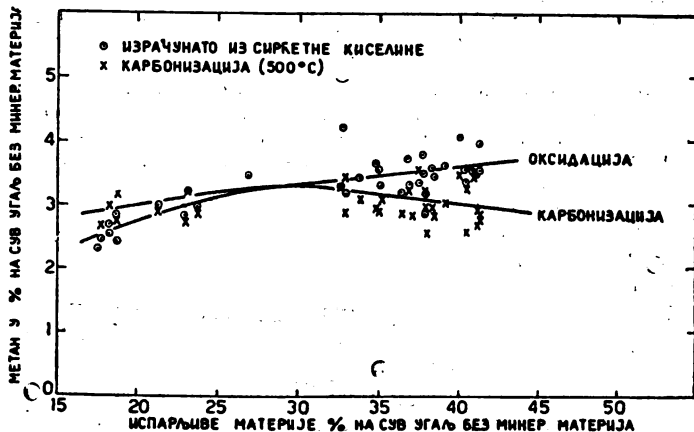
Однос између метана израчунаог из сирћетне киселине добијене оксидацијом и метана добијеног карбонизацијом
 Coals: Relationship between methane calculated from acetic acid produced on oxidation and methane evolved in carbonisation

и 1000°. Разлике међу пробама, изражене у расутиим тачкама, су много веће на 500° него на 1000° и имају узрок вероватно у мањем обиму мерења. С друге стране, врло добро бројно подударане у просеку између метана израчунаог из киселине и метана развијеног на 500° је изненађујуће и указује да молекулски однос 1 : 1 које је *Kinney* употребио има извесно своје оправдање у структури угља.

На сл. 5 су вредности за метан, израчунае из приноса сирћетне киселине и метана добијеног карбонизацијом на 500°, дате у зависности од садржаја испарљивих материја у угљу. Из овог дијаграма се види да се добро просечно слагање донекле губи у зависности ових двеју величина од ранга, иако у добром делу постоји подударане. Занимљиво је упоредити ова два низа вредности са одређивањима садржаја алифатичног водоника које је на другим узроцима угља извео *J. K. Brown* (24).

Пре свега потребно је како резултате *Konney*-а тако и резултате *Brown*-а довести на исту основу. Тако ако код *Konney*-ових резултата означимо просечан број CH_2 или CH_3 група које дају

један молекул сирћетне киселине при оксидацији или један молекул метана при карбонизацији на 500° са z , а средњу дужину алифатичног низа у угљу са n атома угљеника, тада 1 молекул метана (израчунат из сирћетне киселине или развијан на 500°) претставља



Слика 5 Figure

Промена приноса метана са рангом угља
Variation of „Methane“ yields with rank of coal

између $2z$ и $3z$ алифатичних водоникових атома у угљу, зависно од дужине низа. Однос алифатичних водоникових атома према алифатичним угљениковим атомима биће дат изразом

$$\frac{3 + 2(n-1)}{n} = 2 + \frac{1}{n}$$

Отуда је један молекул метана еквивалентан $2 + \frac{1}{n} z$ алифатичних водоникових атома у угљу. С тога важи:

(теж. % CH_4 срачунат на угља) $\left(\frac{2 + \frac{1}{n}}{16} \right) \cdot z = \%$ алифатичног водоника.

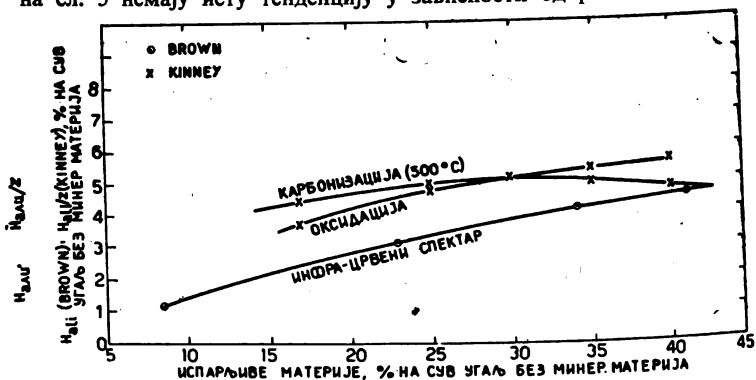
Вредност n ће бити мала ако је неароматски водоник углавном алифатичан и обратно биће бескрајна ако је сав неароматски водоник алицикличан. Ова неодређеност међутим не утиче на израчунат проценат алифатичног водоника ($N_{\text{алиф}}$) у већој мери, него што неодређеност у односу коефицијената екстинкције утиче на резултате *Brown*-а. На сл. 6 је вредност за $n = 2$ претпостављена, а вредности за $N_{\text{алиф}}/z$ дата у зависности од испарљивих материја угља.

Brown-ови експериментални резултати дају однос оптичких густина апсорпционих линија које потичу од алифатичних и ароматичних $C-H$ вибрација. Ако за однос одговарајућих коефицијената екстинкције узмемо неку вредност (2.0), одређену из интен-

зитета апсорпције познатог једињења, онда се оптичке густине могу превести у односе тежина водоника у ова два облика. Ако овај однос означимо за Z , а укупан проценат водоника у угљу са H (занемарујући хидроксилни водоник кога има мало), проценат алифатичног водоника у угљу је

$$H \frac{Z}{Z+1}$$

Видимо да вредности за $H_{\text{алиф}}$ израчунате из приноса метана који је *Kinney* добио карбонизацијом угља до 500° и узете са криве на сл. 5 немају исту тенденцију у зависности од ранга као оне

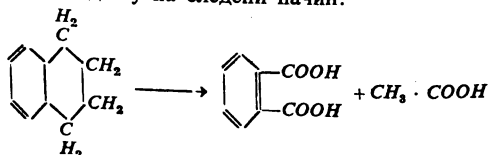


Слика 6 Figure

Упоређење спектроскопског и хемиског одређивања алифатичног водоника у угљу
Comparison of spectroscopic and chemical estimates of aliphatic hydrogen content of coal

добијене из резултата *Brown*-а. Одговарајуће вредности добијене мерењима створене сирћетне киселине оксидацијом од стране *Kinney*-а су међутим скоро паралелне са резултатима по *Brown*-у и могу се изједначити, ако се претпостави да z варира од 8 до 6,5 са порастом ранга. С друге стране може се претпоставити да се *Brown*-ов однос коефициента екстинкције мења са рангом. Свакако оба низа резултата морају указивати на алифатичну одн. алицикличну структуру у угљу, пошто је у просеку потребно 7 угљеникових атома у овом облику да би се створио 1 молекул сирћетне киселине оксидацијом или 1 молекул метана карбонизацијом. Остали угљеникови атоми јављају се делом као угљендиоксид и оксална киселина.

У истом чланку *Kinney* реферише о оксидацији крезола на исти начин као што је то чинио код угља. Притом је добио 30% сирћетне киселине. Ово указује на вредност за z само од 2. Одговарајући фактор 4 може се приписати оксидацији ако се алицикличне групе оксидишу на следећи начин:



Кад би односи коефицијената екстинкције *Brown*-а повећали са фактором 2 — 5, ова реакција би могла да објасни добијене резултате оксидације. Међутим, овакав пораст је немогуће велики. Из свега проишљава да су како хемизам оксидације тако и карбонизације у вези са овим резултатима вредни пажње и студија и то нарочито оксидација, с обзиром на изванредно добро слагање према сл. 6. Сви производи: сирћетна киселина, оксална киселина и угљендиоксид могу бити створени од било које врсте неароматске угљоводоникове групе угља са више од једног угљениковог атома. С друге стране, различите групе могу дати један или више производа.

Величина и облик молекула

Карактеристике паковања у чврстом угљу, о којима закључујемо на основу рентгенских испитивања (27), указују данас на хемиску везу између агрегатних јединица при чему молекул сачињавају у просеку најмање пет њих. Мерења осмотског притиска и дифузије (55) која је изводио *Given* на растворима угља при јаком разблажењу, индицирају да средња величина молекула одговара молекулској тежини од можда 1000 или тежини 3 или 4 агрегатне јединице, чија је величина одређена рентгенским испитивањем Штавише, тешко је довести у везу структуре на бази рентгенски испитивања и испитивања инфрацрвеним зрацима са резултатима добијеним елементарним анализама, уколико неколико агрегатних јединица нису повезане, што захтева мање водоника, будући да су његови атоми замењени C—C или C—O везама.

После екстракције (4, 56) мањи молекули се налазе у већој мери у екстракту а већи молекули у нерастворном остатку. Молекулске тежине екстракта угља одређиване криоскопском методом или сличним леже око или испод 10^3 насупрот оптичким индикацијама о великим честицама у раствору (57, 58). Пре неколико година ми смо ово размислажење потврдили на материјалу сличном оном који смо у нашем новијем раду користили и предложили неколико могућих објашњења. Разлог неслагања је данас прилично јасан у принципу а то је агрегација, отступање од идеалног понашања и широке границе крупноће. Међутим, потпуно квантитативно објашњење на једном дефинисаном систему још недостаје. *Wynne-Jones* и *Blayden* са Универзитета у *Durham*-у, добили су пре кратког времена (59) вредности за молекулску тежину близу 10^4 код мање растворних фракција екстракта угља, примењујући методу снижења напона пара.

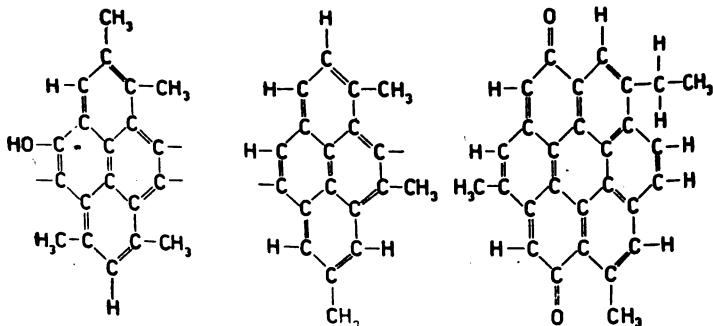
Мерења вискозитета (60) и дифузије искључују присуство дугих ланчаних молекула. Није било могуће демонстрирати анизотропију у раствору. Међутим, на основу хемиског и рентгенског испитивања чврстог угља и екстракта угља изгледа да молекули морају имати плочасти облик.

Без обзира какве су границе крупноће молекула, директна мерења осмотског притиска, ултрафилтрација и општа испитивања понашања раствора показују да релативно мали молекули у рас-

твору имају тенденцију ка агрегацији дајући веће честице, које у појединим случајевима могу достићи до неколико стотина ангстрема у пречнику као и то да до исте долази некипут чак и при концентрацијама испод 0,1% (55). Раствори сапуна показују слично понашање.

Резиме данашњеј познавања структуре угља

Као резултат новијег рада многих лабораторија, од којих је рад неких изложен, општа хемиска структура угља добија облик. Основна јединица у молекулу витринита изгледа да је ароматично језгро, које садржи у просеку 3 или 4 кондензована прстена код угља нижег ранга (80% C), нешто више код коксног угља (90% C), а вероватно 20 код антрацита (93 — 95% C). Језгро изгледа да носи кратке алифатичне ланце или засићене прстенасте структуре, стварајући тако „агрегатну јединицу” при чему је однос алифатичног према ароматичном угљенику 1 : 3 код угља нижег ранга а 1 : 10 или више код антрацита. Сем тога, битуминозни угљ нижег ранга садржи бар 5% кисеоника — дакле приближно једну половину од укупног — у облику фенолних хидроксилних група везаних за језгро. Са порастом ранга фенолне хидроксилне групе се губе и скоро потпуно нестају код најбољих коксних угља. Најзад (ако се занемаре мале количине органског сумпора и азота у британским угљевима) може до 5% кисеоника бити присутно у другим облицима као напр. хинонске групе на молекулском језгру, етарске везе међу језгрима и бочним низовима или пак у хетероцикличним прстенима. Неке од ових група су отпорније од хидроксилних група при повишењу ранга угља. Њихово квантитативно одређивање треба тек извести.



Слика 7 Figure

Примери агрегатних једињења: валенце без везаних група могу водити преко кисеоничних атома или директно до угљеникових атома на другом језгру; појединости приказаних структура су спекулативне.

Examples of cluster units: the valencies without attached groups may lead via oxygen atoms or directly to carbon atoms on other nuclei; in detail the structures shown are speculative

На сл. 7 дати су могући изгледи агрегатних јединица о којима је било речи. Ови могу да објасне многе познате карактеристике

угља, мада су само теориског значаја и не смеју се узети као илустрације стварног молекула угља. Слободне валенце могу водити до других агрегатних јединица било директно или преко старског кисеоника.

Степен ковалентне везе међу овим агрегатним јединицама, која ствара молекуле веће од агрегатних јединица, варира знатно чак и код одређеног витринита, али није вероватно да се на овај начин веже у просеку више од неколико јединица код битуминозног угља нижег ранга, а још мање код угља вишег ранга. Ови молекули агрегирају сами у још веће јединице у раствору, што вероватно стоји у вези са отпорношћу и пукотинама у угљу у чврстом стању.

Рентгенска испитивања су показала начин слагања ових плъоснатих молекула међу собом у угљу и у односу на равну угљеног слоја. Степен кристалитета је низак код свих угљева, но расте са повишењем ранга.

У једном датом витриниту молекули изгледају у основи сви исти, али се могу разликовати у величини језгра и у укупној величини као и у броју, распореду и типу супституционих група.

Верујемо да је описани модел коректан, мада се поједине чињенице не могу у њега уклопити. Јака тенденција ка агрегацији, јака боја као и општа тенденција угљева да се на потпуно својствен начин понашају нису још на задовољавајући начин испитане.

Настајање кокса

Недавно је у BCURA утврђено (61) да термо-нестабилна супстанца, растворна у хлороформу, а која је течна на 400° , настаје чак до 10 /, приноса, када се коксни угљеви брзо загревају до температуре блиске тачки омекшавања, тј. до $300 - 400^{\circ}$. Ова материја без сумње стоји у директној вези са пластичним омекшавањем угља које је битан услов за настајање кокса. При даљем загревању она очвршћава заједно са нетопивим производима пиролизе стварајући кокс. По хемиској структури ова течна супстанца је врло мало слична оригиналном угљу судећи по инфрацрвеном спектру. На основу овог изгледа да се при процесу коксовању ради о најмање две хемиске реакције: прву реакцију сачињава блага деградација на мање молекуле а другу интензивније разлагање уз развијање гаса и катрана, током које настаје полукокс.

Испитивање утицаја ранга, мешавина и различитог претходног третирања угља на максимални принос материјала раствореног у хлороформу који се добија наглим загревањем, показала су да овај стоји у директној вези са *Swelling*-бројем. Утврђена је иста веза између ове две вредности и у случају: 1) рада са мешавином са слабо коксујућим угљем 2) рада са оксидисаним угљем на ваздуху на 160° и 3) рада са угљем третираним са сумпором. Сличан однос постоји и код угља различитог ранга. Просечна крива могла би се можда употребити за калибрисање *Swelling*-броја у циљу квантитативнијег мерења.

На овај начин хемиска испитивања угља се већ примењују у расветљавању разрађених процеса. Хемиско познавање може довести до боље контроле процеса карбонизације и производа.

Свакако, путем хемиског испитивања добија се јаснија слика процеса који се одиграва при мешању добро коксујућих угљева са млађим угљевима, што је данас још емпириски процес.

Од карактеристика негрејаног угља које стоје у најтешњој вези са особиним коксовања треба поменути топлоту квашења у метанолу (62). *Hadži* и *Novak* (63) су показали да ово важи чак и за угљеве са високим садржајем сумпора. (Коксујући и некоксујући угља из Раше и Кочевја). Узроци ове везе нису данас још јасни.

Popović и *Samec* (64), *Hadži*, *Kavčić* и *Samec* (65) и *Popović* (66) показали су да многи додаци поправљају коксујуће особине угља, али није познато да ли се на овај начин мења физичко понашање или долази до хемиског реаговања. Несумњиво је да механизам преноса водоника (67) може имати улогу у одређивању понашања нормалног коксног угља. Када се ова могућност, ултраструктура угља, постојање топивог материјала при загревању, као и основна хемија угља доведу у везу и даду потпуну теориску слику, можда ће бити могуће предвиђати унапред најпогодније додатке. С друге стране, разматрање природе емпиричким путем нађених података послужиће за формулисање теорије.

Сматрам за дужност да захвалим British Coal Utilisation Association за одобрење да могу објавити овај чланак.

И з в о г

Истакнут је значај хемиског испитивања угља за боље владање процесом карбонизације и коксовања, као и за поправљање и проширење употребе угља, што је нарочито важно за земље где угља претставља главни извор горива. Описана су укратко два нова процеса у којима се користи хидрогенација за производњу хемиских производа из угља, који се налазе у развоју у САД.

Природа и класификација угља су укратко размотрени при чему је истакнуто да је сјајни угља или витраин у хемиском погледу хомогенији него што би се очекивало. Дат је преглед новијег експерименталног рада, нарочито оног из BCURA. Размотрена је потреба за широким прилажењем проблему испитивања угља у циљу елиминисања могућности грешака у интерпретацији. Описан је план истраживања у коме је истакнута потреба за новим методама за карактеризацију фракција добијених из угља. Дат је кратак осврт на хроматографско фракционисање витраинских екстраката који у хроматограмима показују општу сличност међу собом. Као радна хипотеза описана је структурна смеша молекула угља, која има своју основу у рентгенским мерењима и инфрацрвеном спектру. Допринос структурне анализе на основу физичких особина такође је изложен. Описане су хемиске методе одређивања неароматских група — алифатичних, алицикличких и хидрокси-силних, — и резултати упоређени са резултатима испитивања инфрацрвеним зрацима.

Рентгенска испитивања углавном дају податке о ароматичном молекуларном језгру док се радом са инфрацрвеним зрацима добијају подаци о неароматском делу молекула као и о кисеоничним

групама. Молекуларно језгро се сматра да садржи малу полицикличну јединицу коју сачињава неколико кондензованих ароматских прстена око којих стоје алициклични прстени или алифатични нивози. Угљеви нижег ранга садрже хидроксилне групе у приличној концентрацији, док их угљеви вишег ранга немају. У угљу се налазе неке од хинонских група, док се кисеоник налази вероватно како у старском облику тако и у хетероцикличним прстенима. Оваква молекулска језгра су вероватно повезана међу собом у малом броју, стварајући стварне молекуле које констатујемо при мерењу дифузије и осмотског притиска са молекулском тежином од 1000 — 3000.

На крају је размотрен значај ултрафине структуре, мерења топлоте квашења и разних додатака за коксујуће обобине. Описани су новији експерименти у BCURA на екстракцији пиролитичког производа који је узрок пластицитета. Екстракција се врши хлороформом после загревања угља до око 400°.

Британско удружење
за коришћење и истраживање угља
Ледерхед (Енглеска)

(Превео Г. П.)
Примљено 12 октобра 1956

S U M M A R Y

Research on Coal Constitution: its Purpose and present Status

by

I. G. C. Dryden (Leatherhead, England)

It is first emphasized that chemical research on coal is necessary to extend control of carbonisation and coke production and to improve and extend the use of coal in all directions; particularly in those countries where it is the chief indigenous organic material. Two novel processes employing hydrogenation for the production of chemicals from coal, under development in the U. S. A., are then briefly described.

The nature and classification of coal is next briefly outlined, and it is emphasized that the bright coal or vitrain is (chemically) more homogeneous than would be expected. Recent experimental work is then described, with emphasis on the work of the B.C.U.R.A. The need for a wide approach in order to avoid mistakes in interpretation is discussed, and the broad plan of research adopted is described: in particular, the need for new methods for characterising fractions obtained from coal is pointed out, and an account is given of the chromatographic fractionation of vitrain extracts into bands that nevertheless show general similarity to one another. The present structural picture of the coal molecule — only a working hypothesis — is outlined, and a description is given of its basis in measurements of X ray diffraction patterns and infra-red spectra. The contribution of structural analysis, in terms of physical properties, is also illu-

strated. Chemical tests for non-aromatic groups — aliphatic/alicyclic hydrocarbon and hydroxyl — are described, and compared with infra-red evidence.

X-ray measurements mainly yield information about the aromatic molecular nucleus, infra-red measurements about the non-aromatic portion of the molecule and the oxygen-containing groups. The molecular nucleus is considered to contain a small polycyclic unit consisting of a few fused aromatic rings surrounded by alicyclic rings or aliphatic chains. Coals of lower rank contain hydroxyl groups in considerable concentration, those of higher rank do not. Some quinone groups are present, and oxygen is probably also present in ether form and in heterocyclic rings. The molecular nuclei thus are specified probably linked together in small numbers to form the actual molecules, which are found by diffusion and osmotic pressure measurements to lie in the molecular weight range 1000—3000.

Finally, the bearing of the ultrafine structure, of heat of wetting measurements, and of additives, on the coking properties of coal is discussed. Recent experiments in the B.C.U.R.A. on the extraction of a plasticising pyrolysis product, using chloroform as solvent after heating the coal to about 400°C, are described.

The British Coal Utilisation
Research Association
Leatherhead, England

Received October 12, 1956

Литература

- 1) *Stopes, M. C., Wheeler, R. V.*, Monograph on Constitution of Coal H. M. S. O., London (1918)
- 2) *Seyler, C. A.*, Proc. S. Wales Inst. Engrs., **63**, 213 (1947)
- 3) *Francis, W.*, J. Inst. Fuel, **6**, 301 (1933)
- 4) See, for example, *Biggs, B. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 484 1020 (1936)
Orchin, M., Ohio Univ. Engng. Expt. Sta. News **25**, 25 (1953)
- 5) See B. C. U. R. A. Quart. Gazette No. **23**; 9 (1954)
- 6) *Horton, L.*, Fuel, Lond., **34**, Sl. 4 (1955)
- 7) *Howard, H. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 441 (1952)
- 8) *Bailey, A. W., Kimberley, I. E., Ward, S. G.*, Fuel, Lond., **33**, 209 (1954)
- 9) *Bailey, A. W., Kimberley, I. E., Turner, L., Ward, S. G.*, Fuel, Lond **34**, 37 (1955)
- 10) *Dryden, I. G. C.*, Fuel, Lond. **30**, 39 (1951)
- 11) *Dryden, I. G. C.*, Fuel, Lond. **30**, 145 (1951)
- 12) *Dryden, I. G. C.*, Fuel, Lond. **30**, 217 (1951)
- 13) *Dryden, I. G. D.*, Fuel, Lond. **31**, 176 (1952).
- 14) *Brooks, J. D.*, Research, **5**, 93 (1952)
- 15) See B. C. U. R. A. Quart. Gazette No. **26**, 21 (1955)
- 16) *Given, P. H.*, Private Communication, B. C. U. R. A. Members' Inf Circ. No. 000 (1956)
- 17) a) *Gordon, R. R., Adams, W. N., Jenkins, G. I.*, Nature, **170**, 317 (1952)
b) *Gordon, R. R., Adams, W. N., Pitt, G. J., Watson, G. H.*, Nature, **174**, 1098 (1954).

- 18) Kirkby, W. A., Lakey, J. R. A., Sarjant, R. J., Fuel, Lond., 33, 480 (1954),
 19) Bergman, G., Huck, G., Karweil, J., Luther, H., Brennst. Chemie, 35, 175 (1954)
 20) Friedetr, R. A., Quesier, J. A., Annual Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, March 1954
 Friedel Esilpetz, M. G., J. Opt. Soc. Amer., 43, 1051 (1953)
 21) Van Vucht, H. A., Rietveld, B. J., van Krevelen, D. W., Fuel, Lond 34, 50 (1955)
 22) Hadzi, D., Diss. Acad. Sci. Slov. Class. III, 99, 3 (1951)
 23) a) Cannon, C. G., Sutherland, G. B. B. M., Trans. Faraday Soc., 41, 279 (1945)
 b) Cannon, C. G., Nature, 171, 308 (1953)
 24) Brown, J. K., J. Chem. Soc., 744 (1955)
 25) Nelson, J. B., Fuel, Lond., 33, 153 (1954)
 26) Nelson, J. B., Fuel, Lond., 33, 381 (1954)
 27) Hirsch, P. B., Proc. Roy. Soc. A 226, 143 (1954)
 28) Howard, H. C., Ind. Engng. Chem., 44, 1083 (1952)
 See also Gillet, A., Research, 2, 407
 29) Dryden, I. G. C., Griffith, M., Fuel, Lond., 32, 199 (1953)
 30) Van Krevelen, D. W., Fuel, Lond., 29, 269 (1950)
 31) Van Krevelen, D. W., Brennst. Chemie, 33, 260 (1952)
 32) Van Krevelen, D. W., Brennst. Chemie, 34, 167 (1953)
 33) Van Krevelen, D. W., Chermin, H. A. G., Fuel, Lond., 33, 79 (1954)
 34) Schuyer, J., Van Krevelen, D. W., Fuel, Lond. 33, 176 (1954)
 35) Van Krevelen, D. W., Chermin, H. A. G., Fuel, Lond., 33, 338 (1954)
 36) Schuyer, J., Van Krevelen, D. W., Fuel, Lond., 33, 348 (1954)
 37) Van Krevelen, D. W., Schuyer, J., Blom, L., Trans. Faraday Soc., 49, 1391 (1953)
 38) Dryden, I. G. C., Fuel, Lond., 32, 82 (1953)
 39) Dryden, I. G. C., Fuel, Lond., 32, 395 (1953)
 40) Dryden, I. G. C., Griffith, M., Fuel, Lond. 34, 836 (1955)
 41) Dryden, I. G. C., Fuel, Lond., 34, S 29 (1955)
 42) Dryden, I. G. C., Fuel, Lond., 34, S 48 (1955)
 43) Vlugter, J. C., Waterman, H. I., Van Westen, H. A., J. Inst. Petr. Tech. 21, 661-701 (1935)
 Waterman, H. I., Leendertse, J. J., J. Inst. Petr. Tech., 24, 16 (1938).
 44) Kreulen, D. J. W., Fuel, Lond., 25, 104 (1946)
 45) Bangham, D. H., Dryden, I. G. C., Fuel, Lond. 29, 291 (1950)
 46) Tohe, G. R., Blodgett, E. O., J. Amer. Chem. Soc., 69, 2644 (1947)
 47) Syskov, K. I., Kukhorenko S. A., zdrvd, Lab., 13, 25 (1947)
 48) Ihnatowicz, A., Prace Glow. Inst. Gorn. Komm., 125, 38 (1952)
 49) Orchin, M., Golumbic, C., Anderson, J. E., Storch, H. H., U. S. Bur. Mines Bull., 505 (1951)
 50) Brooks, J. D., Maher, T. P., Research, 7, S 30 (1954)
 51) Brown, J. K., Wyss, W. F., Chem. and Ind., 33, 1118 (1955)
 52) Dryden, I. G. C., Nature, 166, 561 (1950); Chem. and Ind., 30, 502 (1956)
 53) Wyss, W. T., Private Communication, B. C. R. U. A. Members Inf. Curc. № 000 (1956)
 54) Kinney, C. R., J. Amer. Chem. Soc. 69, 284 (1947)
 55) Given, P. H., Size and Interaction of Coal Molecules in Solution 27 th Int. Congr. Chem. Brussels (1954)

- 56) *Dryden, I. G. C.*, Faraday Soc., Disc., No. 11, 28 (1951)
- 57) *Dryden, I. G. C.*, Fuel, Lond., 29, 197,221 (1950)
- 58) *Kann, L.*, Fuel, Lond., 30, 47 (1951)
- 59) *Blayden, H. E.*, Gas World (Coking Section), 140, 9 (1954)
- 60) *Boas-Traube, S. G.*, *Dryden, I. G. C.*, Fuel, Lond., 29, 260 (1950)
- 61) *Dryden, I. G. C.*, *Pankhurst, K. S.*, Fuel, Lond., 34, 363 (1955)
- 62) *Cannon, C. G.*, *Griffith, M.*, *Hirst, W.*, Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals and Cokes (B. C. U. R. A., London, 1944) 131
Berkowitz, N., Fuel, Lond., 29, 138 (1950)
- 63) *Hadzi, D.*, *Novak, A.*, Vestnik Slov. Kemijskega Društva 1/2-4 175 (1954)
- 64) *Popovic, B.*, *Samec, M.*, Bull. Sci. Yougo., 1, 15 (1953)
- 65) *Hadzi, D.*, *Kavcic, R.*, *Samec, M.* Brennst. Chemie, 35, 44 (1954)
- 66) *Popovic, B.*, Bull. Sci. Yougo., 1, 15 (1953)
- 67) *Hadzi, D.*, Diss. Acad. Sci. Slov. Class. III, VI/3 (1954)

ИНДУСТРИСКО ТАЛОЖЕЊЕ УРАНА АМОНИЈУМСУЛФИДОМ*)

од

Владимира Г. Логомерца

Проблем екстракције урана из домаћих руда постављен је и његово решавање започето је прије неколико година, углавном у лабораторијском обиму, с тим што је последње године разрађиван и у полуиндустриско-индустриском обиму. Главна пажња била је посвећена рудама са мањим, па чак и врло малим садржајем урана, које наводно посједујемо у знатним количинама.

Облик у коме уран долази у већини ових руда је такав, да је била практично немогућа његова концентрација гравитационим или флотационим методама рада, тако да нам је за његово добивање преостала само екстракциона металургија, тј. третирање руда разним хемиским поступцима. Истина, постигнути су извјесни успјеси у концентрацији урана из неких сиромашних руда примјеном гравитационих и флотационих поступака, али су трошкови тога били несразмјерно високи, а сама концентрација непотпуна и неефикасна.

Наш рад био је првенствено усмјерен на добивање урана из Сконза-шкриљаца, с тим што смо резултате и искуства овога рада примјенили касније и на неке наше знатно богатије сировине. Сконза-шкриљци су једна врста битуминозних шкриљаца, са просјечним садржајем од 130—170 g урана *t* руде.

Присуство знатних количина органских материја, живе и ванадијума, давало је задатку специфичност, нарочито због чињенице да је проблем требало ријешити тако, да се осигура такође несметана производња живе из те руде.

Као што је познато, излуживање урана из руда се данас опћенито врши киселим и алкалним поступцима.

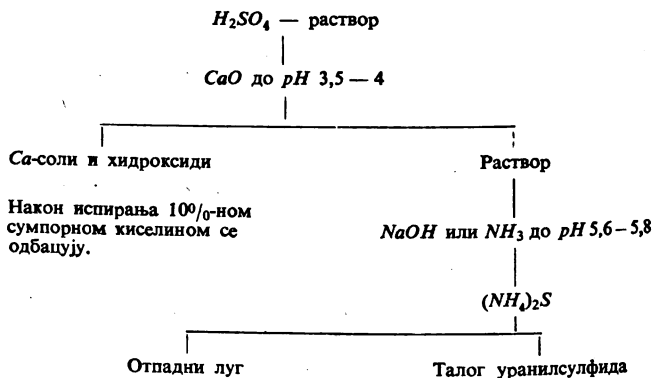
Ми смо, у свим нашим радовима, примјенили оба поступка, с тиме што смо при киселом лужењу употребљавали углавном сумпорну киселину, а при алкалном калцинирану соду из Лукавца. Сам процес излуживања вршен је под нормалним околностима, у отвореним или затвореним реакторима.

* Саопштено на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956

Наши радови на излуживању урана вршени су најприје у чисто лабораторијском обиму са 50—100 g руде, да бисмо касније прешли на рад са 1—10 kg руде — и коначно, на темељу стечених искустава на излуживање руде у шаржама од 250 и 500 kg. Током свих ових радова, систематски су испитивани разни услови рада и њихова ефикасност на излуживање урана, првенствено: утјецај финоће зрна, температуре процеса, времена излуживања, односа руда-растварач итд.

Добивене растворе са ураном, одијелене од нерастворене руде, подвргавали смо разним поступцима, како бисмо утврдили који је од њих најприкладнији у пракси, како у техничком, тако и у економском смислу. Током овога рада, вршеног у индустријском обиму, разрађено је неколико поступака, од којих износимо поступак таложена урана из раствора помоћу амонијумсулфида.

Схема овога поступка је слиједећа:

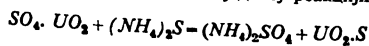


Раствору са сумпорном киселином додаје се калцијумоксид у праху уз мјешање, док се не постигне pH 3,5—4. Реакција се врши на температури од 40° , за вријеме од пола часа. Додатком калцијумоксида врши се неутрализација слободне киселине, како би касније смањили потрошак скупљих хемикалија. Потрошак калцијумоксида износи 30 kg/t прерађене руде, при садржају од око 3—3,5% сумпорне киселине у почетном раствору.

Створени талог калцијумсулфата и разних хидроксида се одијели од раствора. Како он садржи 20—25% урана из обрађиваног раствора, то се испира разређеном сумпорном киселином (10%), чиме се овај губитак урана смањује на 10—15%. Раствор добијен овим испирањем додаје се главном раствору или се пак употребљује за припрему нове шарже, док се преостали талог одбацује.

Познато је да се уранилсулфид таложу као смеђе-црна супстанца амонијумсулфидом из алкалних раствора. Како алкалитет раствора добијеног обрадом са калцијумоксидом није довољан, то се исти доведе до pH 5,6—5,8 додатком натријумхидроксида, при чему се раствор претходно загрије на 60° . Посве је јасно, да се за постизавање наведеног базицитета могу употријебити и друга средства, првенствено амонијак, што овиси о цијени дотичне хемикалије. Утрошак натријумхидроксида код овога рада износи 10 kg/t прерађене руде.

Овако припремљен раствор се таложу раствором амонијумсулфида. Само таложене уранилсулфида иде по слиједећој реакцији у нашем случају:



и вршено је на разним температурама, у интервалу од 20—80° и потпуно је проведено на свакој од ових температура. Посеје је јасно да се из економских разлога препоручује рад на нижим температурама, најбоље при температури ваздуха. Таложење се врши дотле, док са амонијумсулфидом више не пада талог сулфида, што се обично постиже код pH 8—9. Читав процес таложења уранијумсулфида, од постизавања pH 4 па до завршетка траје 20—30 минута. Таложење урана је квантитативно, нарочито уз додатак око 0,5 kg/l прерађене руде носача ферихидроксида. Утрошак амонијумсулфида износи 32 l/t прерађене руде, односно

4 kg FeS
3 kg HCl
3 kg NH_3

које хемикалије служе за производњу горња 32 l амонијумсулфида.

Губитак урана током процеса таложења из киселог раствора (при чему се садржај урана у томе раствору узима са 100%), као и утрошак материјала по 1 тони прерађене руде је слиједећи:

	Губитак U Утрошак матер. у kg			
	%	CaO	$NaOH$	$(NH_4)_2S$
I. фаза: отпадни Ca -талог	15	30	—	—
II. „ отпадни луг	2	—	10	32
	17			

Губитак урана са отпадним лугом се уствари односи на већ исталожене, fine честице уранилсулфида, које током одјелјивања оду са отпадним лугом.

Читав процес таложења уранилсулфида у почетном киселом раствору траје 2,5—3 часа, од чега 1,5—2 часа отпада на одјелјивање створених талоба и испирање отпадног талоба.

Конечан производ овога процеса је смеђе-црни талог уранилсулфида, помијешан са разним хидроксидима метала III. групе. Његов садржај урана овиси о богатству почетне руде — у нашем случају он се креће око 1%. Тиме он уствари претставља обогаћени концентрат урана, који се даље са лакоћом обрађује разређеним киселинама или алкаликкарбонатима.

Овом обрадом добивени раствори припремају се за екстракцију органским растварачима, у циљу производње чистих раствора уранилнитрата, односно касније оксида урана, разним поступцима, чија је примјена у пракси позната и разрађена.

Сматрам за потребно истакнути да је идеја за примјену таложења амонијумсулфидом у индустријске сврхе потекла од проф. *Павла Савића*, по чијим је упутствима и сугестијама описани поступак разрађен и примјењен у пракси.

И з в о д

Примјена поступка таложења урана из раствора помоћу амонијумсулфида за индустријске сврхе, иначе врло добро познатог у аналитичкој хемији, показала се врло лако изводивом и ефикасном. Искоришћење урана из почетног раствора износи 83%, при чему се мора истакнути да 15% губитка урана отпада на претходну припрему раствора, док је уствари таложење амонијумсулфидом квантитативно.

Жељезара
Сисак

Примљено 15 фебруара 1956

S U M M A R Y

Industrial Precipitation of Uranium by Amonium Sulphid

by

Vladimir G. Logomerac

The precipitation of uranium on industrial scale, from the solution obtained by leaching of ore with sulphuric acid by ammonium sulphid has been described. The process seems to be very attractive and effective, and yields consistently high uranium extraction from the solution, even with low uranium content.

Iron and Steel Works
Sisak

Received February 15, 1956

Литература

- 1) *Logomerac, G. V.*, The extraction of uranium from Sconza shales, Conference Paper 965 — International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955
- 2) *Логомерац, Г. В.*, Извештај о раду Погона Идрије, 1955 — не-објављено

„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
<i>Vellmir D. Canić and Radmila Đ. Đorđević</i> : A Contribution to the Knowledge of the Hydrazides of Isonicotinic Acid and its Izomeric Hydrazides	198
<i>Vukić M. Mićović and Mihailo Lj. Mihailović</i> : The Preparation of 2,5-Diacetoxyphenylmethylcarbinol and its Acetate	205
<i>Gjorgje Stefanović and Milutin Stefanović</i> : Reactions of Bisamides. XI. Synthesis of Derivatives of α -Amino-4-Dialkylaminodiphenilmethane	211
<i>Gjorgje Stefanović and Milenko B. Čelap</i> : Synthesis of Tetrahydroquinoline-3-alkylcarboxylic Acids. Part II. Synthesis of 4-hydroxy and 4-chloro-3-quinoline-alkylcarboxylic acids	218
<i>Ksenija Sirotanović</i> : Synthesis of the mixed bis-Compounds of the Aldehydes und Ketones. I. Synthesis of aryliden thio-urethanes and aryliden thio-amides	223
<i>Milenko B. Čelap</i> : Separation of a Mixture of Alkali and Alkaline Earth Metals by Paper Chromatography	228
<i>I. G. C. Dryden</i> : Research on Coal Constitution: its Purpose and present Status	247
<i>Vladimir G. Logomerac</i> : Industrial Precipitation of Uranium by Amonium Sulphid	254

Comité de Rédaction:

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. Mitčhovitch (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac*
 Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 Уредништво прихватило 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1956 годину, за књигу 21 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у страног валути еквивалент 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 1950 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. факс 494, телефон 44-728.

Штампа Београдски графички завод — Београд

540.57

2

Књига 21

1956

Свеска 5

THE JOHN CRERAR LIBRARY

MAY 14 1957

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
И. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредаштво:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1956

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

„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетска, Хемиској институтска и Институтска за угаљ у Београду.

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Пантиа С. Тушунџић и Паула Пушанов:</i> Каломелова и сулфатна електрода у безводној сирћетној киселини, у пиридину, у α -пикколину, у 2,4-лутидину и у 2,6-лутидину	257
<i>Најалија Белеишанин:</i> Флуоресценција пера у растопу $Ce-NaF$	271
<i>Александар Хоровиц и Анка Јевшовић:</i> Хроматографско испитивање састава „сировог влакна“ пшенице	277
<i>Слободан Рисџић, Сиднимир Арсенијевић и Вукица Милутиновић:</i> Спектрохемиски налаз Rb и Cs у минералној води Нишке Бање	283
<i>Майија Крајчиновић и Мирко Арсенијевић</i> у сарадњи са асистентима: <i>Јованком Јовановић, Борисом Прохаском и Младеном Браваром:</i> Прилог проучавању штетног утицаја сумпордиоксида димних гасова на вегетацију у околини Борског рудника	293
<i>Anton Donat:</i> Добивање полукемijske целулозе из излуженог храстовог иверца	309

Уређивачки одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Б. 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 *В. Стефановић*, проф. др *П. Тривнац*, проф. др инж. *П. С. Тушунџић*, проф. др *А. Хоровиц*

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 21 Volume

1956

Свеска 5 No

КАЛОМЕЛОВА И СУЛФАТНА ЕЛЕКТРОДА У БЕЗВОДНОЈ СИРЋЕТНОЈ КИСЕЛИНИ, У ПИРИДИНУ, У α -ПИКОЛИНУ, У 2,4-ЛУТИДИНУ И У 2,6-ЛУТИДИНУ*)

од

Панте С. Тутунџића и Пауле Путанов

Све већа примена потенциометриских титрација у неводеним растворима и изналажење даљих могућности за развијање потенциометриских метода истичу потребу за одговарајућим стандардним електродама, помоћу којих би се могли избећи мешовити спрегови са великим дифузионим потенцијалима и остварити једноставнија и економичнија мерења са већом тачношћу.

Настављајући наша испитивања у том правцу (2, 3, 4, 5) направили смо и испитали, по угледу на каломелову и сулфатну электроду у води, одговарајуће стандардне електроде у безводној сирћетној киселини, у безводном пиридину и у моно- и диметил дериватима пиридина. Вредности потенцијала ових електрода одређене су у спрегу са zasiћеном каломеловом електродом у води, њихове промене праћене су у дужем временском интервалу под условима усвојеним у ранијим испитивањима, а могућности њихове практичне примене приказане су на неколико примера.

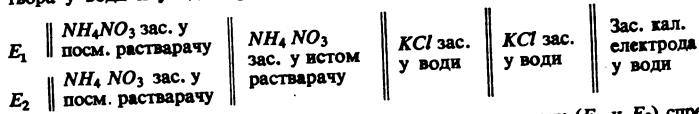
Полазни материјал. Растварачи употребљени за прављење ових електрода добијени су вишеструком дестилацијом под смањеним притиском препарата р. а. и имали су следеће особине: сирћетна киселина тачку топљења $+16,6^\circ$ и индекс преламања $n_D^{25} = 1,3716$, пиридин тачку топљења $-41,4^\circ$ и индекс преламања $n_D^{25} = 1,5070$, α -пиколин индекс преламања $n_D^{22} = 1,5008$, 2,4-лутидин индекс преламања $n_D^{22} = 1,500$ и 2,6-лутидин индекс преламања $n_D^{22} = 1,498$. Меркурохлорид и меркуросулфат употребљени за прављење каше, као и калијумхлорид, калијумсулфат и амонијумнитрат употребљени за прављење електродних и помоћних раствора, били су производ Merck-Darmstadt р. а. и нису посебно пречишћавани.

Припремање електрода. Раствори калијумхлорида и калијумсулфата у наведеним растварачима zasiћени су на температури предвиђеној за мерење електродних потенцијала. Затим је од живе и меркурохлорида односно меркуросулфата начињена каша за электроду која је по пропису испрана одговарајућим zasiћеним раствором калијумове соли и остављена да стоји 24 часа са потребном количином тога раствора да би се успоставила

*) Саопштено на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956

равнотежа. У посуду за электроду која је била уобичајеног облика са славином усута је свеже дестилисана жива, навет је слој каше у дебљини 2—3 *mm* и наливен је раствор. Електрични контакт је остварен преко платинске жице у додиру са живом.

Начин мерења. Електроде су одмах пошто су начињене везане у спрег са засићеном каломеловом електродом у води, преко помоћних раствора у води и у одговарајућем растварачу:



Каломелова и сулфатна електрода у истом растварачу (E_1 и E_2) спрегнуте су са истом каломеловом електродом у води преко заједничких помоћних раствора да би се током испитивања упоређивањем промена електромоторних сила могли оцењивати утицаји секундарних појава у спрегу. Употребљени су помоћни раствори амонијумнитрата у органском растварачу и калијумхлорида у води, који су примењивани и при ранијим испитивањима (2, 4, 5). У заједничким спреговима ови помоћни раствори су у току вишемесечног посматрања неколико пута замењени свежим засићеним растворима и при том су посматране промене електромоторних сила. За сваку титрацију узимани су свежи помоћни раствори.

Електромоторне силе спрегова мерене су помоћу лабораториског *pH*-метра Radiometer 3 са осетљивошћу од 0,1 до 1 *mV*. Мерење је вршено од тренутка кад су електроде везане у спрег неколико пута свакога дана за време од три месеца до шест месеци.

Потенцијали стандардних електрода у α -пиколину мерени су на температури од $25 \pm 0,1^\circ$, помоћу термостата у коме је вода замењена глицерином. Електроде у пиридину, у 2,4-лутидину и у 2,6-лутидину посматране су изван термостата на собној температури од $22 \pm 0,5^\circ$. Електроде у сирћетној киселини посматране су и у термостату са глицерином на 25° и на собној температури од 22° , са циљем да се на потенцијалима ових електрода, које су најдуже биле у употреби, упореде утицаји промене температуре, као и евентуалних капиларних и електростатичких појава у термостату. Како за време ноћи нисмо могли избећи пад температуре у соби и у термостату, то су пре сваког мерења електроде темпериране неколико часова.

Електромоторне силе спрегова из којих је вршено израчунавање вредности потенцијала испитиваних електрода нису биле потпуно стабилне, нити су се током дужег посматрања мењале стално у истом смеру. Спрегови са сулфатним електродама у 2,4-лутидину и у 2,6-лутидину показали су изразиту тенденцију ка сталном мењању вредности *EMC* у смислу повећања позитивних вредности потенцијала ових електрода. Промене електромоторних сила осталих спрегова имале су карактер благих неправилних осциловања око средњих вредности које се током времена понављају. Ове промене износиле су у току једног дана неколико милivolта, а у току вишемесечног посматрања максимална удаљавања од средњих вредности била су неколико десетина милivolта.

Као што је већ запажено при испитивању сребрових електрода у пиридину (3) и у сирћетној киселини и у хинолину (4), промене електромоторних сила оваквих спрегова резултат су сложеног деловања више фактора и у њима су садржане промене потенцијала испитиваних електрода, поремећаји дифузионих равнотежа у спреговима и спољна дејства електричних поља. При преласку са водених раствора на растворе у различитим органским

растварачима различито се мењају равнотеже растворљивости, оксидо-редукције, дифузије итд. Ови феномени понекад се могу манифестовати видним променама на електродама, као што су таложење соли на електродама, промена боје каше преливене раствором итд., и они преко низа интермедијарних стања суде-лују у променама вредности електродних потенцијала.

Док су при испитивању сребрових електрода постигнути бољи резултати у пиридину и у хинолину него у сирћетној киселини (4), каломелова и сулфатна електрода дају, обратно, боље резултате у сирћетној киселини него у пиридину, α -пиколину и 2,4- и 2,6-лутидину, у којима долази до редукције живиних соли.

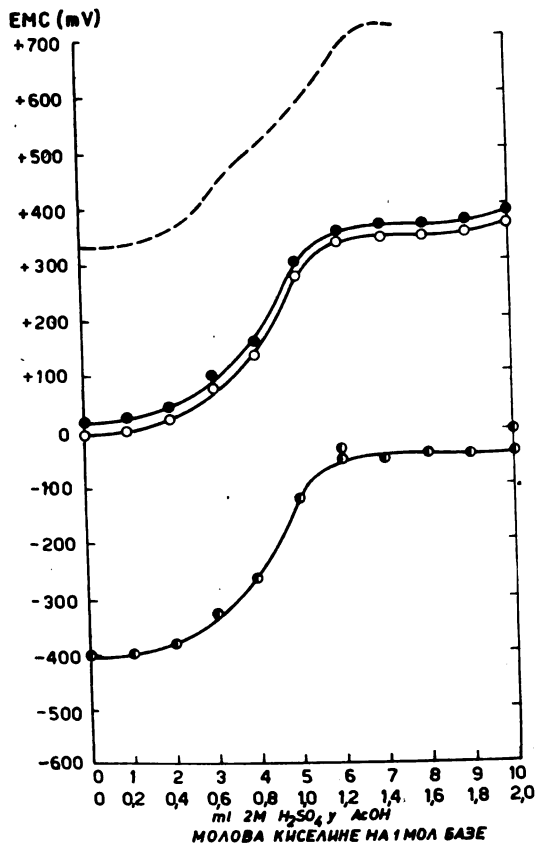
Могућности мерења ових електромоторних сила зависе и од концентрација засићених електродних и помоћних раствора. Уколико су ове концентрације мање, због мале растворљивости неорганских соли у употребљеним органским растварачима, утолико више долазе до изражаја промене растворљивости изазване променом температуре и већи унутрашњи отпори, односно осетљивост на спољне утицаје, и с тиме у вези осетније су промене дифузионих равнотежа.

Током ових и ранијих испитивања, упоређивањем вредности електромоторних сила истих спрегова мерених под различитим условима и електромоторних сила различитих спрегова посматраних под истим условима, утврђено је да сви наведени утицаји долазе до изражаја, али баш због једновременог и сложеног деловања више фактора потребно је даље развијати ова мерења да би се дошло до квантитативног закључка о сваком појединачно.

Бројне вредности потенцијала ових нових електрода добијене из вероватних средњих вредности мерених електромоторних сила износе:

за каломелову электроду у сирћетној киселини	+0,27 V
за сулфатну электроду у сирћетној киселини	+0,69 V
за сулфатну электроду у пиридину	+0,34 V
за каломелову электроду у α -пиколину	+0,42 V
за сулфатну электроду у α -пиколину	+0,39 V
за каломелову электроду у 2,4-лутидину	+0,33 V
за сулфатну электроду у 2,4-лутидину	+0,29 V
за каломелову электроду у 2,6-лутидину	+0,45 V
за сулфатну электроду у 2,6-лутидину	+0,36 V

При израчунавању ових потенцијала нису узети у обзир дифузиони потенцијали на границама различитих фаза чије вредности није могуће засада тачно одредити. И поред тога наведене вредности могу бити од користи као база за упоређивање различитих електрода испитаних под истим условима и за процењивање напонских разлика које се могу добити њиховим комбинавањем са другим мерним електродама, док електроде могу наћи широку практичну примену при потенциометрским титрацијама у неводеним системима уз елиминисање дифузионих потенцијала.



Слика 1 Abb.

Титрација пиридина сумпорном киселином у сирћетној киселини као растварачу, изведена помоћу различитих електрода

Наша титрација стакленом електродом, помоћу стандардне каломелове електроде у води — ●, помоћу стандардне каломелове електроде у сирћетној киселини — ○, и помоћу стандардне сулфатне електроде у сирћетној киселини — ●; испрекидано: помоћу засићене хлоранилне електроде (Hall и Conant)

Titration des Pyridins mit Schwefelsäure in Essigsäure als Lösungsmittel, ausgeführt mittels verschiedener Elektroden. Unsere Titration mit Glaselektrode,

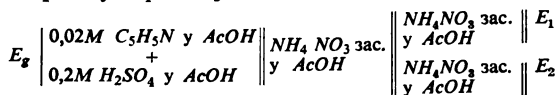
mittels Kalomelelektrode in Wasser — ●
 mittels Kalomelelektrode in Essigsäure — ○,
 mittels Sulfatelektrode in Essigsäure ●;
 gestrichelt, mittels gesättigter Chloranilelektrode (Hall und Conant)

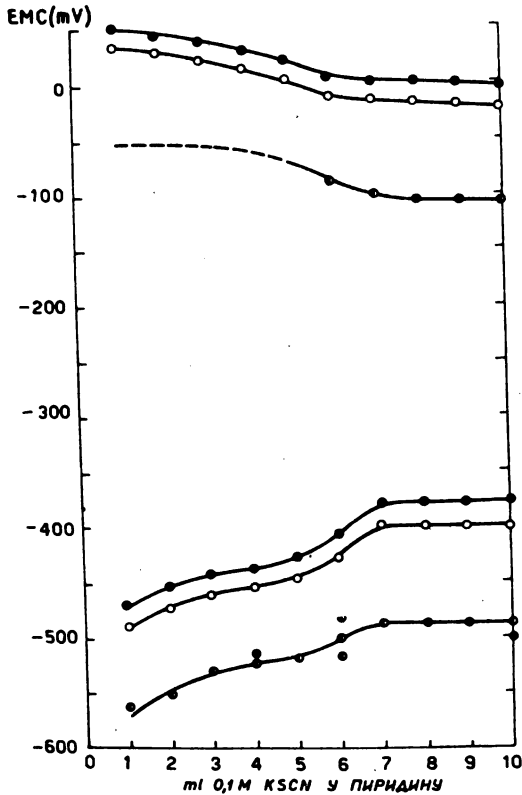
Практична примена нових стандардних електрода треба да омогући потенциометриска испитивања у неводеним системима без употребе стандардних електрода и помоћних раствора у води. Коришћењем спрегова састављених од мерних и стандардних електрода у истом растварачу избегава се опасност од мешања воде и растварача у посуди за мерење, елиминишу се знатни дифузиони потенцијали на додирној површини различитих фаза и смањује се број помоћних раствора, што све доприноси сигурнијем и тачнијем мерењу.

При извођењу потенциометриских титрација, као што је познато, није неопходно знати апсолутне вредности потенцијала стандардних електрода, али је потребно да буду испуњени ови основни услови: да стабилност потенцијала употребљене стандардне електроде одговара границама тачности са којом треба да буде изведена титрација, да унутрашњи отпори спрега не онемогуће потребну осетљивост мерења и да опсег потенцијалних разлика мерених током титрације одговара општим условима рада.

Спрегови наших нових стандардних електрода са каломеловом електродом у води показали су у току испитивања задовољавајућу стабилност, пошто се њихове електромоторне силе у времену потребном за извођење једне потенциометриске титрације у већини случајева практично нису мењале, или су те промене износиле по неколико милivolта. Унутрашњи отпори ових спрегова знатно су већи од отпора сличних спрегова састављених искључиво од водених раствора електролита, али је осетљивост мерења од 1 mV која се са њима могла постићи задовољавајућа. При преласку на спрегове састављене искључиво од раствора електролита у органском растварачу могло се очекивати даље повећање унутрашњих отпора, али је ефекат замене водених раствора електролита који су добри проводници, неводеним растворима чија је проводљивост знатно мања, ублажен истовременим смањењем броја помоћних раствора. Бројне вредности каломелове и сулфатне електроде у истом растварачу разликују се међусобно за неколико десетина до неколико стотина милivolта, што је довољно за одвајање кривих исте потенциометриске титрације изведене помоћу сваке од ових стандардних електрода посебно.

На сл. 1 приказана је потенциометриска титрација $0,02\text{ M}$ раствора пиридина у сирћетној киселини $0,2\text{ M}$ раствором сумпорне киселине у сирћетној киселини помоћу стаклене електроде Radiometer 102B. На апсцисну осовину координатног система нанети су милилитри раствора сумпорне киселине, односно број молова сумпорне киселине на један мол базе у сирћетној киселини. На ординатну осовину нанете су мерене вредности електромоторних сила спрегова састављених од стаклене електроде у титрисаном раствору (E_2) и каломелове (E_1), односно сулфатне (E_2) електроде у сирћетној киселини:





Слика 2. Abb.

Примена стандардних електрода у пиридину за посматрање таложне реакције у пиридину. Раствор AgNO_3 титрисан је раствором KSCN у пиридину.

I — Потенцијали стаклене електроде

II — потенцијали платинске електроде

Потенцијали мерени помоћу стаклене каломелове електроде у води — ●, помоћу стандардне 0.1 N среброве електроде у пиридину — ○ и помоћу стандардне каломелове електроде у пиридину — ⊙

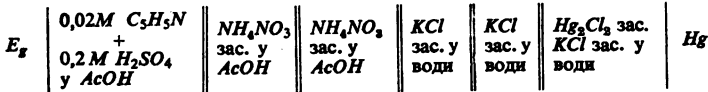
Anwendung der Standardelektroden in Pyridin bei einer Fällungsreaktion in Pyridin. Lösung von AgNO_3 titriert mit einer Lösung von KSCN in Pyridin.

I — Potentiale der Glaselektrode

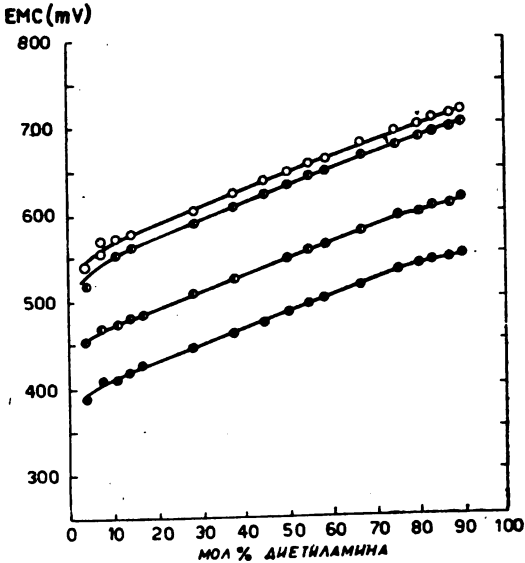
II — Potentiale der Platinelektrode.

Potentiale gemessen mittels einer Kalomelektrode in Wasser — ●, mittels einer 0.1 N Silberelektrode in Pyridin — ○ und mittels einer Kalomelektrode in Pyridin — ⊙

Добијене титрационе криве упоређене су са кривом исте титрације изведене помоћу исте стаклене електроде и каломелове електроде у води у мешовитом спрегу:



и са кривом потенциометриске титрације коју су извели *Conant* и *Hall* са истим растворима, помоћу zasiћене хлоранилне елек-

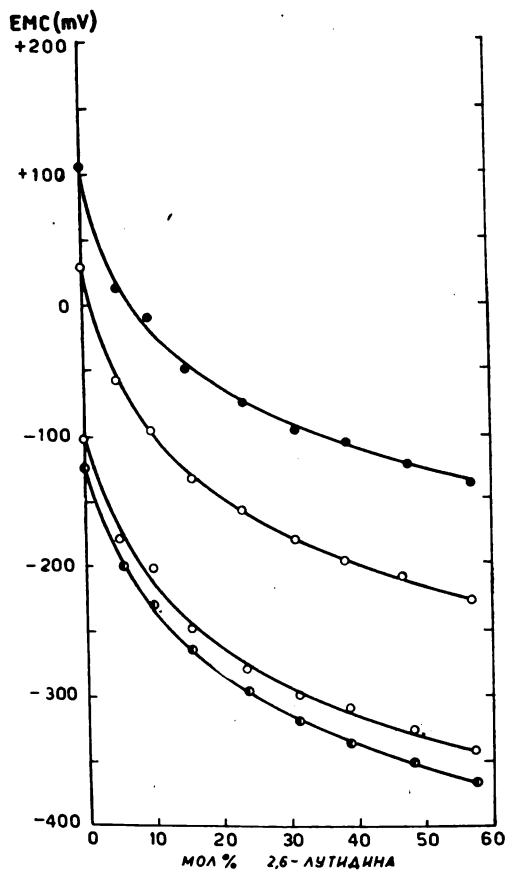


Слика 3 Abb.

Титрација пропионске киселине диетиламином у α -пиколину као растварачу. Потенцијали стаклене електроде мерени помоћу стандардне каломелове електроде у води — \circ , помоћу стандардне каломелове електроде у α -пиколину — \bullet , помоћу стандардне сулфатне електроде у α -пиколину \ominus и помоћу стандардне zasiћене среброве електроде у α -пиколину — $\omin�$

Titration der Propionsäure mit Diäthylamin in Picolin als Lösungsmittel. Potentiale der Glaselektrode gemessen mittels einer Kalomelektrode in Wasser — \circ , mittels einer Kalomelektrode in α -Picolin — \bullet , mittels einer Sulfatelektrode in α -Picolin — \ominus und mittels einer gesättigten Silber-Silbernitrat-elektrode in α -Picolin — $\omin�$

тросе, у низу испитивања суперкиселих раствора у сирћетној киселини (1). Растојања ових кривих у дијаграму условљена су разликама потенцијала примењених стандардних електрода, дифу-



Слика 4 Abb.

Примена стандардних електрода у 2,6-лутидину при извођењу потенциометриске титрације сирћетне киселине 2,6-лутидином, помоћу стаклене електроде. Потенцијали мерени помоћу стандардне каломелове електроде у води — ●, помоћу стандардне каломелове електроде у 2,6-лутидину — ○, помоћу стандардне сулфатне електроде у 2,6-лутидину — ●, помоћу стандардне среброве електроде у сирћетној киселини — ○ преко помоћних раствора у сирћетној киселини

Anwendung der Standardelektroden in 2,6-Lutidin bei der Ausführung der potentiometrischen Titration der Essigsäure mit 2,6-Lutidin, mittels einer Glaselektrode. Potentiale gemessen mittels einer Kalomelektrode in Wasser — ●, mittels einer Kalomelektrode in 2,6-Lutidin — ○, mittels Sulfatelektrode in 2,6-Lutidin — ●, mittels Silberelektrode in Essigsäure — ○ über Hilfslösungen in Essigsäure

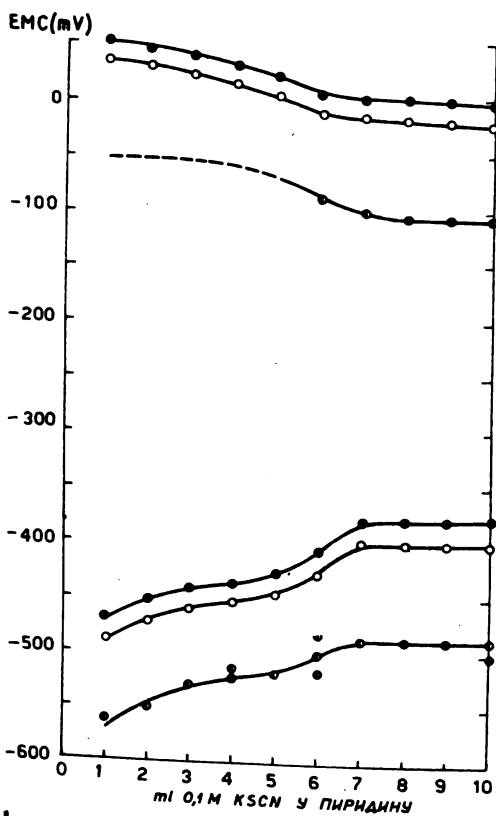
зионих потенцијала у различитим спреговима и нормалних потенцијала мерних електрода. Добро слагање њихових облика показује да се на сваки од показаних начина титрација може извести са једнаким успехом, односно да примена предложених стандардних електрода даје добре резултате.

На сл. 2 приказано је понашање стандардних електрода у пиридину на примеру једне таложне титрације у безводном пиридину. $0,01M$ раствор $AgNO_3$ у пиридину титрисан је приближно $0,1M$ раствором $KSCN$ у пиридину и при том су посматрани потенцијали стаклене и платинске електроде, спрегнутих са сулфатном електродом у пиридину, са сребровом електродом у пиридину (2, 3) и са каломеловом електродом у води, на начин аналог горе приказаном. Узимајући као основ за упоређивање криве добијене спрезањем мерних електрода са каломеловом електродом у води може се констатовати боље слагање са резултатима мерења помоћу сребрових електрода. При мерењу помоћу сулфатне електроде наступају тешкоће услед нестабилности ове електроде (тачке које отстају на кривој титрације стакленом електродом) и услед већих унутрашњих отпора, што условљава несигурност одређивања (тачкасто извучен део криве титрације платинском електродом). Ово је потврда наших већ изнетих закључака да је за рад у пиридину боља среброва електрода.

Практична примена стандардних електрода у α -пиколину приказана је на сл. 3, на примеру потенциометриске титрације $0,5M$ раствора пропионске киселине у α -пиколину $2M$ раствором диетил-амина у α -пиколину, изведене помоћу стаклене електроде и са следећим стандардним електродама: каломеловом електродом у води и каломеловом, сулфатном и zasiћеном сребровом електродом у α -пиколину. Облик ових кривих нарочито је интересантан са гледишта кисело-базних особина пропионске киселине, α -пиколина и диетиламина, што ће бити предмет посебних испитивања, док је за саме стандардне електроде битно добро слагање ових кривих.

На сл. 4 приказана је титрација 2,6-лутидина сирћетном киселином, као пример потенциометриских титрација без присуства растварача, у којима се такође могу са успехом применити стандардне неводене електроде. На апсцисну осовину дијаграма нанети су моларни проценти базе, а на ординатну осовину електромоторне силе спрегова стаклених електрода са каломеловом електродом у води и са каломеловом, сулфатном и сребровом електродом у 2,6-лутидину, склопљених по истом принципу као претходни. И поред извесних несигурности утврђених при дужем посматрању сулфатних и каломелових електрода у 2,6-лутидину, потенциометриске титрације у овом растварачу могу успешно да се изводе, без употребе водених раствора.

Међутим ова тачност не може се постићи при раду који би трајао дуже времена, јер у току поступног испитивања неког система долазе до изражаја промене на стандардним електродама. На сл. 5 приказано је такво појединачно мерење потенцијала стаклене електроде у смеши сирћетне киселине и 2,6-лутидина. Свака



Слика 2. Abb.

Примена стандардних електрода у пиридину за посматрање таложне реакције у пиридину. Раствор AgNO_3 титрисан је раствором KSCN у пиридину.

I — Потенцијали стаклене електроде

II — потенцијали платинске електроде

Потенцијали мерени помоћу стаклене каломелове електроде у води — ●,

помоћу стандардне 0.1 N среброве електроде у пиридину — ○ и

помоћу стандардне каломелове електроде у пиридину — ⊙

Anwendung der Standardelektroden in Pyridin bei einer Fällungsreaktion in Pyridin. Lösung von AgNO_3 titriert mit einer Lösung von KSCN in Pyridin.

I — Potentiale der Glaselektrode

II — Potentiale der Platinelektrode.

Potentiale gemessen mittels einer Kalomelektrode in Wasser — ●, mittels einer 0.1 N Silberelektrode in Pyridin — ○ und mittels einer Kalomelektrode in

Pyridin — ⊙

вредности њихових потенцијала није могућно тачно одредити ни рачунски, због недовољног познавања нормалних потенцијала и јонских активности у различитим растварачима, ни експериментално због нестабилности мерених електромоторних сила.

Међутим, практична примена ових електрода у циљу елиминисања мешовитих спрегова са додирном површином различитих течних фаза, може бити од значаја за даљи развитак потенциометрије неводених раствора.

Најбољи резултати постижу се засада њиховом применом у потенциометриским титрацијама, у којима се параметри појединачних вредности потенцијала стандардних електрода огледају у величинама мерених потенцијалних разлика, али не утичу на величину и положај потенцијалног скока, односно на крајњи резултат титрације.

И з в о г

У циљу налажења нових експерименталних могућности за потенциометриска испитивања у наведеним растворима начињене су и испитане следеће електроде:

- I Hg/Hg_2Cl_2 зас., KCl зас. у сирћетној киселини
- II Hg/Hg_2SO_4 зас., K_2SO_4 зас. у сирћетној киселини
- III Hg/Hg_2SO_4 зас., K_2SO_4 зас. у пиридину
- IV Hg/Hg_2Cl_2 зас., KCl зас. у α -пиколину
- V Hg/Hg_2SO_4 зас., K_2SO_4 зас. у α -пиколину
- VI Hg/Hg_2Cl_2 зас., KCl зас. у 2,4-лутидину
- VII Hg/Hg_2SO_4 зас., K_2SO_4 зас. у 2,4-лутидину
- VIII Hg/Hg_2Cl_2 зас., KCl зас. у 2,6-лутидину
- IX Hg/Hg_2SO_4 зас., K_2SO_4 зас. у 2,6-лутидину

Њихово понашање посматрано је помоћу спрегова са засићеном каломеловом електродом у води, под условима усвојеним при нашим ранијим испитивањима стандардних електрода у неводеним растварачима.

Највероватније средње вредности потенцијала ових електрода износе:

$$E_I = +0,27 \text{ V}, E_{II} = +0,69 \text{ V}, E_{III} = +0,34 \text{ V}, E_{IV} = +0,42 \text{ V}, E_V = +0,39 \text{ V}, E_{VI} = +0,33 \text{ V}, E_{VII} = +0,29 \text{ V}, E_{VIII} = +0,45 \text{ V}, E_{IX} = +0,36 \text{ V}$$

Каломелова и сулфатна електрода у пиридинским базама показују мању стабилност од истих електрода у сирћетној киселини, због редукције живиних соли.

Практична примена ових електрода приказана је на неколико различитих примера. Најбољи резултати добијају се при извођењу потенциометриских титрација за које није неопходно знати тачне вредности потенцијала стандардних електрода, и чије извођење не траје толико дуго, да би временске промене потенцијала стандардних електрода осетно утицале на резултат.

Технолошки факултет

Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Хемиски институт
Београд

Примљено 20 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

**Kalomel- und Sulfatelektrode in wasserfreier Essigsäure, in Pyridin,
in α -Picolin, in 2,4-Lutidin und in 2,6-Lutidin**

von

Panta S. Tutundžić und Paula Putanov

Im Bestreben neue experimentelle Möglichkeiten für potentiometrische Untersuchungen in nichtwässrigen Lösungen zu schaffen, wurden folgende Elektroden zusammengestellt und untersucht

- I Hg/Hg_2Cl_2 ges., KCl ges. in Essigsäure
- II Hg/Hg_2SO_4 ges., K_2SO_4 ges. in Essigsäure
- III Hg/Hg_2SO_4 ges., K_2SO_4 ges. in Pyridin
- IV Hg/Hg_2Cl_2 ges., KCl ges. in α -Picolin
- V Hg/Hg_2SO_4 ges., K_2SO_4 ges. in α -Picolin
- VI Hg/Hg_2Cl_2 ges., KCl ges. in 2,4-Lutidin
- VII Hg/Hg_2SO_4 ges., K_2SO_4 ges. in 2,4-Lutidin
- VIII Hg/Hg_2Cl_2 ges., KCl ges. in 2,6-Lutidin
- IX Hg/Hg_2SO_4 ges., K_2SO_4 ges. in 2,6-Lutidin

Das Verhalten der Elektroden wurde in galvanischen Ketten mit gesättigter Kalomelektrode in Wasser, unter den bei unseren früheren Untersuchungen der Standardelektroden in nichtwässrigen Lösungen festgelegten Bedingungen, studiert.

Die Mittelwerte der Potentiale untersuchter Elektroden, als Grundlage für das Vergleichen der Elektroden und für die Beurteilung der Möglichkeit ihrer praktischen Anwendung, sind folgende

$$E_I = +0,27 \text{ V}, E_{II} = +0,69 \text{ V}, E_{III} = +0,34 \text{ V},$$

$$E_{IV} = +0,42 \text{ V}, E_V = +0,39 \text{ V}, E_{VI} = +0,33 \text{ V},$$

$$E_{VII} = +0,29 \text{ V}, E_{VIII} = +0,45 \text{ V}, E_{IX} = +0,36 \text{ V}.$$

Die Kalomel- und die Sulfatelektrode in Pyridin und seinen Derivaten haben, wegen der Reduktion der Quecksilbersalze, eine kleinere Beständigkeit als dieselben Elektroden in Essigsäure.

Die praktische Anwendung dieser Elektroden wurde an einigen Beispielen gezeigt. Die besten Resultate erhält man bei der Ausführung potentiometrischer Titrations bei welchen es nicht unbedingt nötig ist die genauen Potentialwerte der Standardelektroden zu kennen und deren Ausführung nicht zu lange dauert, so dass die zeitlichen Potentialänderungen der Standardelektroden nicht merklich auf das Endresultat einwirken können.

Technologische Fakultät
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie
Beograd
Chemisches Institut
Beograd

Eingegangen den 20. August 1956

Литература

- 1) *Hall, N. F., Conant, J. B.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3047 (1927)
- 2) *Тушунџић, П. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **11**, 3 (1940—46)
- 3) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 4) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 19 (1956)
- 5) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈА ЦЕРА У РАСТОПУ *Ce-NaF*

од

Наталије Белегишанин

Познато је да једињења тровалентног цера апсорпцијом ултраљубичасте светлости показују луминесценцију која се јавља у љубичастом делу спектра и састоји се из дифузних спектралних трака што се објашњава електронском конфигурацијом Ce^{3+} (1, 2).

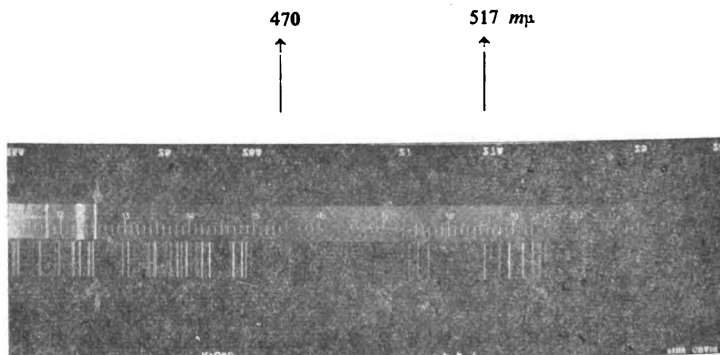
Утврђено је међутим, да се приликом стапања једињења цера са фосфорним, а нарочито бораксним перлама и осветљавањем ултраљубичастом светлошћу јавља луминесценција и у видљивом делу спектра. Ова флуоресценција запажена је као континуално светљење које се простире од зеленог ка црвеном делу спектра (3).

Код испитивања специфичности флуоресценције урана стопљеног са натријумфлуоридом било је наведено да осим урана под овим условима флуоресцирају још *Nb*, *Nd*, *Er* и *Ce*. Због врло слабих интензитета ових флуоресценција (0,2 mg *Er* дају флуоресценцију истог интензитета као 0,004 микрограма *U*) као и малих количина у којима се у природи јављају ови елементи, сматрало се да они немају неког озбиљнијег утицаја на флуоресценцију урана (4).

Међутим, како су нам се при флуориметрском одређивању малих количина урана појавиле извесне аномалије, детаљније смо испитали флуоресценције наведених елемената у растопу са натријумфлуоридом. Показало се да растоп *Ce-NaF* осветљен ултраљубичастим зрацима са максимумом од 3600 Å показује јасно зелену флуоресценцију.

Ради одређивања флуоресцентног спектра *Ce-NaF* снимили смо флуоресценцију *Ce-NaF* на спектрографу Hilger E-478. Снимак показује да се флуоресцентни спектар *Ce-NaF* налази у области од 4300—6000 Å са максимумима на 470 и 517 mμ (сл. 1). Као референтни спектар коришћен је лучни спектар гвожђа. Флуоресцентни спектар *U-NaF* састоји се из 6—7 трака које су оштрије и налазе се према дужим таласима са максимумима на 515, 535, 555, 577, 602 и 626 mμ. Снимањем флуоресценције растопа који је садржавао и уран и цер на снимку су се добили одвојени спектри урана и цера (сл. 2). На снимку 2а налази се спектар који је добијен снимањем флуоресценције растопа који је садржавао уран

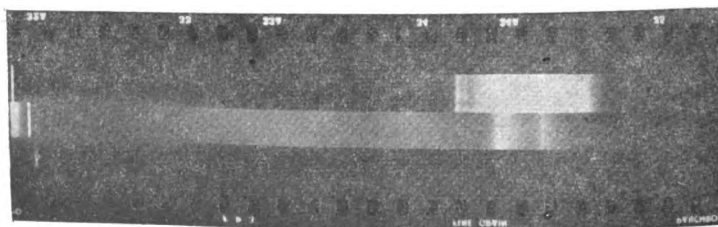
и цер, а на снимку 2b налази се флуоресцентни спектар чистог $U-NaF$. Снимањем флуоресценције ових елемената доказало се да цер показује своју карактеристичну флуоресценцију која се јавља под истим условима као и флуоресценција урана.



Слика 1 Figure

Флуоресцентни спектар $Ce-NaF$
Fluorescent $Ce-NaF$ spectre

Концентрација елемената код снимка 2a била је $36\gamma Ce + 0,1\gamma U$, а код снимка 2b $24\gamma U$.



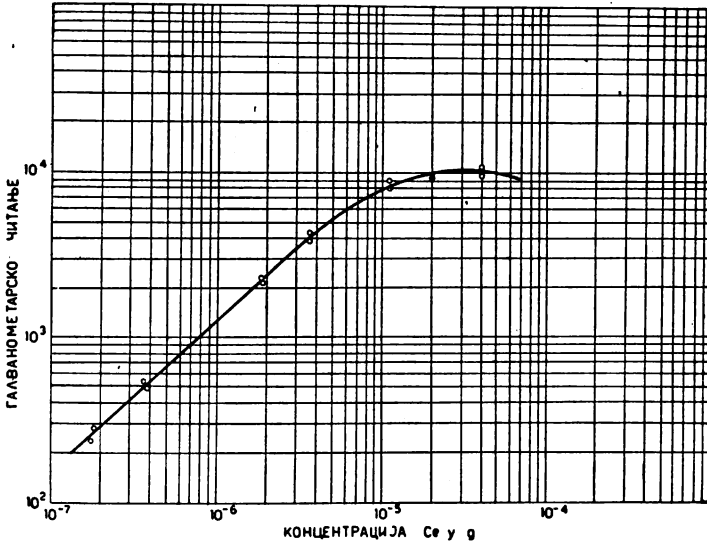
Слика 2 Figure

- a — Флуоресцентни спектар $Ce-U-NaF$
- b — Флуоресцентни спектар $U-NaF$
- a — Fluorescent $Ce-U-NaF$ spectre
- b — Fluorescent $U-NaF$ spectre

Дужина експозиције код снимања флуоресценције урана износила је 10 минута, а код флуоресценције растопа $Ce-U-NaF$ око 3 часа. Као фото материјал коришћен је панхроматски Ilford FP 3 филм.

Флуориметриско одређивање цера

Користећи ове флуоресцентне особине цера испитан је интензитет флуоресценције у зависности од концентрације цера у натријумфлуориду. 0,1 ml нитратних раствора одређених концентрација цера упараван је у платинском судићу и затим стапан



Слика 3 Figure

Зависност интензитета флуоресценције $Ce-NaF$ од концентрације Ce . На ординату је пренет интензитет флуоресценције претстављен галванометарским читањем у арбитрарним јединицама, а на апсцису концентрације Ce у грамима

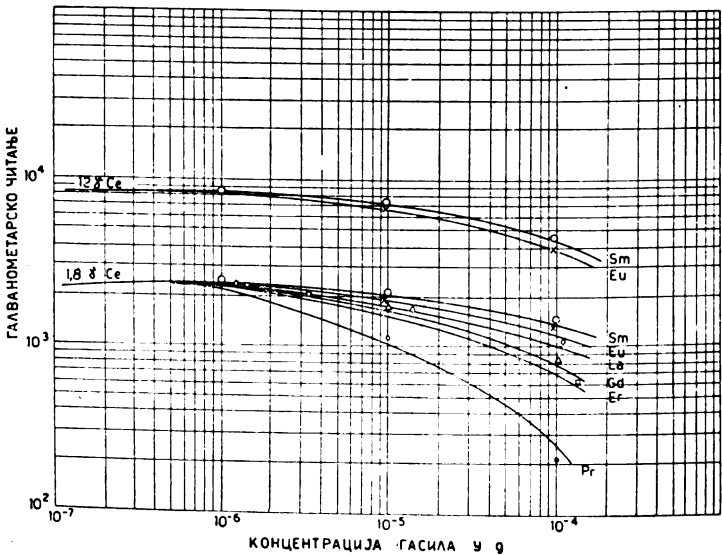
Relationship between the intensity of fluorescence of $Ce-NaF$ and the concentration of Ce . The intensity of fluorescence in terms of the galvanometer readings in arbitrary units is plotted against the concentration of Ce in grams.

са 200 mg натријумфлуорида. Мерењем интензитета флуоресценције ових растопа на фотоелектричном флуориметру утврђена је линеарносту области од 1.10^{-7} до 5.10^{-6} g Ce (сл. 3). Грешке код ових мерења износе $\pm 6\%$ Ce .

Утицај рејких земаља на јашење флуоресценције $Ce-NaF$

Осим флуоресценције цера испитано је да ли под истим условима флуоресцирају La , Pr , Sm , Eu , Gd и Er . Примећено је да од наведених елемената једино Sm , Eu и Er показују врло слабу флуоресценцију (0,1 mg Sm , Eu или Er дају флуоресценцију истог интензитета као 0,1—0,2 микрограма Ce).

Пошто је испитано да ли ови елементи флуоресцирају под условима флуоресценције цера испитан је њихов утицај на гашење флуоресценције *Ce-NaF*. Да би одредили у којим границама ови елементи делују као гасила додани они су у различитим концентрацијама на једну одређену концентрацију цера. У једном случају концентрација цера била је $1,2 \cdot 10^{-5}$ g а у другом $1,8 \cdot 10^{-6}$ g (слика 4). И у једном и у другом случају показало се да количине од 10^{-6} g ових елемената не делују више као гасила, тако да се погодним разблаживањем може отклонити њихов утицај. Осим ових елемената испитан је утицај *Th* и *Y* на флуоресценцију цера и могло се закључити да и ови елементи у γ количинама не делују више на гашење флуоресценције *Ce-NaF*.



Слика 4 Figure

Утицај присутних елемената на интензитет флуоресценције *Ce-NaF*. На ординату је пренет интензитет флуоресценције, а на апсису концентрација елемената у грамима при сталној концентрацији *Ce*.

Influence of the elements present on the intensity of fluorescence of *Ce-NaF*. The intensity of fluorescence is plotted against the concentration of the elements in grams at a constant concentration of *Ce*.

Огређивање цера у њисусуџу друџих реџких земаља: шориџума и иџриџума

Користећи преимуђство да испитани елементи не показују флуоресценцију приликом стапања са натриџумфлуоридом (или је она реџа величине који се може занемарити у односу на цер), као и то да ови елементи не делују више на гашење флуоресцен-

ције у γ количинама, а граница осетљивости одређивања цера флуориметрском методом износи $1 \cdot 10^{-7} \text{ g}$, покушали смо да одредимо цер у присуству наведених елемената.

Из раствора који су садржавали цер и наведене елементе, цер је одређиван флуориметрички, методом разблаживања и методом стандардног додатка као што се то ради код урана (4). Почетне концентрације елемената из раствора који су разблаживани као и добијени резултати приказани су у табlici 1.

Из резултата који су приказани у табlici 1 види се, да се погодним разблаживањем може цер одредити на овај начин, без претходног одвајања, у присуству других ретких земаља, торијума и итријума, када се они налазе у приближно истим количинама.

Таблица 1 Table

<i>g</i> елемената/10 ml g elements	Нађено <i>g</i> цера флуориметрском методом Found g cerium by fluorimetric method
9,78 · 10 ⁻⁵ Th 2,00 · 10 ⁻⁵ Y 1,67 · 10 ⁻⁵ Er 1,48 · 10 ⁻⁴ Ce	(1,5 ± 0,1) · 10 ⁻⁴
1, 0 · 10 ⁻⁴ Pr 1, 4 · 10 ⁻⁴ La 0, 9 · 10 ⁻⁴ Sm 1, 0 · 10 ⁻⁴ Eu 1, 0 · 10 ⁻⁴ Gd 1, 6 · 10 ⁻⁴ Er 1,48 · 10 ⁻⁴ Ce	(1,5 ± 0,1) · 10 ⁻⁴

Одређивање цера у присуству урана

Због тога што и цер и уран после стапања са натријумфлуоридом показују флуоресценцију у блиској спектралној области показало се да није могуће одређивати оба ова елемента једног поред другог флуориметрским методом. То је нарочито примећено при ниским концентрацијама урана од 10^{-8} — 10^{-9} g , где присуство цера у γ количинама може да учини да резултат показује 150—300% више урана него што је уствари присутно. У овим случајевима потребно је извршити одвајање урана од цера да би се флуориметрском методом могле тачно одредити количине једног и другог елемента (5).

Извод

Једињења цера у растопу са натријумфлуоридом показују под UV зрацима флуоресценцију у области од 4300—6000 Å, са максимумима на 470 и 517 $m\mu$.

Флуоресценција цера искоришћена је за његово квантитативно одређивање у присуству других ретких земаља, торијума

и итријума, чији се утицај на флуоресценцију цера отклања погодним разблаживањем.

У случају присуства урана потребно је извршити претходно одвајање да би се оба елемента могла флуориметриски одредити.

Захваљујем проф. П. Савићу на интересовању и помоћи у току рада.

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрић“
Физичкохемијска лабораторија
Београд—Винча

Примљено 29 марта 1956

S U M M A R Y

Fluorescence of Cerium in Sodium Fluoride Melts

by

Natalija Belegišanin

The compounds of cerium in NaF melts exhibit fluorescence in the region 4300—6000 Å having a maximum intensity at 470 and 517 m μ .

The fluorescence of Ce can be used for the quantitative determination of Ce occurring together with other rare earths, Y and Th, which, when present in suitable dilutions, do not quench the fluorescence.

When uranium is present, a preliminary separation must be carried out to facilitate the fluorimetric determination of both elements.

Institute of Nuclear Sciences
„Boris Kidrić“
Laboratory of Physical Chemistry
Beograd—Vinča

Received March 29, 1956

Литература

- 1) Pringsheim, P., Fluorescence and Phosphorescence, New York, 1949
- 2) Ељашевич, М. А., Спектры редних земель, Москва, 1953
- 3) Gobrecht, H., Ann. d. Phys., 31, 181 (1938)
- 4) Price, G., Ferretti, R., Schwartz, S., Anal. Chem., 25, 322 (1953)
- 5) Cvjetičanin, D., Belegišanin, N. A., Conf. 8/P/959 (1955)

ХРОМАТОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ САСТАВА „СИРОВОГ ВЛАКНА“ ПШЕНИЦЕ

од

Александра Хоровица и Анке Јевтовић

За одређивање несварљивог дела биљних животних намирница предлаган је низ метода (2, 5, 9, 10). То показује да, уствари, ниједна од ових метода потпуно не задовољава; било у погледу технике извођења, која је приметна или одузима много времена, било у погледу резултата који се неоправдано разликују од резултата добијених по другим методама.

Ми овде засада не улазимо у апсолутну тачност вредности добијених одређивањем такозваног „сировог влакна“ по различитим методама, које су у току времена предлагане, сматрајући да оне свакако дају релативне вредности које омогућавају међусобно упоређивање несварљивог дела животних намирница. Нас је интересовало које полисахариде поред целулозе још садржи сирово влакно, што би нам омогућило да добијемо изврстан критеријум о значају и вредности дотичне методе одређивања сировог влакна као могућности за оцењивање несварљивог дела извесне намирнице.

Изабрали смо најчешће примењивану методу, по *Kürschner*-у и *Scharrer*-у (10), и узели три разне врсте пшенице, те смо у њима одредили количину сировог влакна. Сирово влакно смо затим хидролизовали и хидролизат хроматографски испитали. Да бисмо могли да добијемо правилну слику, ми смо хроматографски испитали и хидролизат полазног материјала у погледу појединих полисахарида.

Експериментални део

Експериментални рад се састојао из два низа испитивања — припремних радова и самог испитивања. Прво је требало утврдити најпогоднији начин хидролизе и неутрализације односно деминерализације добијених хидролизата. Затим је требало наћи најпогоднији начин извођења хроматографије у погледу мешеве растварача, трајања развијања хроматограма, начина наношења раствора и развијања хроматограма и наћи најпогоднији реагенс за идентификовање и локализовање мрља. У оквиру тих припремних радова израђено је око 50 хроматограма.

Испитане су три врсте пшенице: „румска првенка“, „У1“, „банкут“. Материјал за испитивање је што потпуније хомогенизован млевењем да би

свака проба садржавала исти удео љуске и језгра; с друге стране ситније зрно, услед веће површине, омогућава брзо и потпуно извођење хемиске анализе.

После више неуспелих покушаја са разним млиновима млевење је изведено у два раздела, пошто се тај начин показао као најпогоднији. Прво је материјал грубо самлевен на ручном млину са жрвњем, што је извршено квантитативно, а затим је млевење завршено у порцуланском млину с порцуланским кутлама. Материјал је просејаван на ситиу „80 меш“. Груби остатак на ситиу увек је враћан у млин, тако да је постигнуто потпуно хомогенизовање без икаквог губитка супстанце.

Пошто се ни по једној методи за одређивање сировог влакна не предвиђа никакво претходно третирање супстанце, напр. екстракцијом, самлевена супстанца је непосредно подвргавана анализи. Међутим, полазни материјал, који је за хроматографисање подвргаван хидролизи, претходно је екстрахован смешом бензол-алкохол у односу 2 : 1 у трајању од осам часова (15).

Потпуно зелен биљни материјал с веома високим природним садржајем влаге, која би могла сувише да разређи употребљене реагенсе, мора претходно да се суши на ниској температури у вакууму. То код нашег материјала није било потребно. Самлевена супстанца је без претходног сушења смештана у стаклене боце које су добро затворене брушеним запушачима, тако да се садржај влаге супстанце није више мењао у току рада, а одмах су узете пробе за одређивање влаге што је извођено сушењем на 105° до константне тежине.

Сама метода одређивања сировог влакна по *Kürschner*-у и *Scharer*-у изведена је, без икаквих модификација с наше стране, тачно по упутству наведеном у литератури (10).

За хидролизу биљних полисахарида у литератури постоји такође више метода (3, 6, 15). По њима се хидролиза изводи или 72%-ном сумпорном киселином или пушљивом (41%-ном) хлороводоничном киселином. Методе се разликују само по томе, да ли се почетак хидролизе изводи на собној температури или на сниженој, чак и на -10°; даље, по томе колико часова материјал стоји са концентрованом киселином, на коју концентрацију се разблажује и колико се часова затим загрева. Ми смо полазни материјал, ради оријентације хидролизовали једном помоћу сумпорне киселине примењивши методу *E. Hägglund*-а и сарадника (6), а једном помоћу хлороводоничне киселине по методи *Burman*-а и сарадника (3) и утврдили смо да се хроматограми ових хидролизата, добијених на два наведена начина, нису ни у чему разликовали. На исти начин смо извршили и хидролизу сировог влакна.

Киселе растворе хидролизата деминерализовали смо такође на два начина и затим концентровали. Хидролизате добијене деловањем сумпорне киселине једном смо само неутралисали помоћу баријумкарбоната и затим хроматографисали, а једном после неутрализације баријумкарбонатом још пропуштали кроз колону са анјонским мењачем јона *Amberlite IR4B*. И ту нисмо приметили никакве разлике у хроматограмима (в. сл. 3). Хидролизате добијене хлороводоничном киселином деминерализовали смо само пропуштањем кроз колону са анјонским мењачем јона *Amberlite IR4B* по претходном испаравању скоро до сува и поновном растварању (в. сл. 4).

Хроматографска испитивања вршена су силазном методом на хартији *Whatman No. 1*, а развијање је извођено у трајању од 36 часова (в. сл. 2), јер је утврђено да се при краћем развијању, напр. 18 часова, поједини шећери нису одвојили (в. сл. 1). Арабиноза је при краћем развијању била покривена мрљом килозе и појавила се тек при дужем развијању. Развијање је вршено смешом бутанол-сирћетна киселина-вода у односу 4 : 1 : 5 (14) која се показала најпогоднијом, пошто смо претходно испитали употребљивост и других смеша као напр. етилацетат-сирћетна киселина-вода у односу 3 : 1 : 3 (8).

Испочетка нисмо добијали довољно јасне мрље, јер су биле развучене. Стога смо се доцније послужили често примењиваном техником, да на хартију ставимо исту количину раствора не одједном, већ у неколико мањих запреминаских количина, тако што смо сушили траке пре поновног додавања раствора (11). На тај начин смо добијали јасне мрље ограничене на малу површину. И само развијање је извођено не одједном него у више раздела (4), уз сушење после сваког развијања. Тако смо добили боље одвајање мрља појединих шећера, али овај начин свакако захтева много дуже време за извођење.

Идентификовање шећера смо вршили помоћу анилин-хидрогенфталата (1, 13), који се показао као најбољи реагенс, јер нам остали, као напр.: амонијачни раствор сребронитрата (12), или бензидин (4, 7), нису давали довољно јасна обојења, или су истовремено бојили и остали део хартије.

Мрље појединих шећера идентификовали смо упоредним развијањем раствора познатих шећера на истом хроматограму, јер нам се *Rf* вредности нису слагале са подацима из литературе при нашем дужем развијању и при развијању у више разреда.

У погледу осталих појединости добијања хроматограма, као што су сушење, прскање итд., потпуно смо се држали упутстава наведених у литератури.

Хроматографисање сировог влакна извели смо на исти начин као и при испитивању полазног материјала.

Таблица 1 Table

Садржај сировог влакна разних врста пшенице
(Crude fibre in various kinds of wheat)

Врста пшенице (Kind of wheat)	Садржај сировог влакна по одбитку пепела у % (Crude fibre without ash in %)	Средња вредност (Mean value)
Румска црвенка Rumska crvenka	1,76	1,77
	1,77	
	1,77	
	1,76	
Y ₁	2,08	2,09
	2,06	
	2,06	
	2,16	
Банкут Bankut	2,01	2,01
	2,00	
	2,01	
	2,00	

Резултати су приказани на сл. 1—5.

На сл. 1 десно су мрље хидролизата пшенице, а лево су мрље познатих шећера који су упоредо хроматографисани ради поређења. Тада још нисмо претпостављали да пшеница садржи арабинозе и нисмо је ставили у смешу познатих шећера; међутим, на десној страни хроматограма се види као да су мрље глукозе и ксилозе спојене, што уствари одговара мрљи арабинозе. Зато је било потребно дуже развијање да би се мрља арабинозе јасно одвојила на хроматограму хидролизата.

Сл. 2 је хроматограм развијан 36 часова. На левој страни је хидролизат пшенице и види се да се при дужем развијању мрља арабинозе јасно одвојила.

Сл. 3 приказује хидролизате пшенице. На левој страни хроматограма су мрље хидролизата само неутрализованог баријум-карбонатом, на десној страни хидролизата неутрализованог баријум-карбонатом и пропуштеног преко мењача.

Сл. 4 претставља на десној страни мрље хидролизата пшенице добијене са пушљивом хлороводоничном киселином, деминерализованог јонским мењачем. На левој страни су мрље познатих шећера.

Сл. 5 приказује упоредне хроматограме хидролизата пшеница: „Y₁“, „румска црвенка“ и „банкут“ обележене са „Y₁“, „R“ и „B“ и хидролизата сировог влакна тих пшеница — обележене са „Y₁“, „R₂“ и „B₂“.

Примерци „Y₁“, „R“ и „B“ хидролизовани су помоћу концентроване сумпорне киселине, неутралисани помоћу баријумкарбоната и деминерализовани пропуштањем преко јонског мењача.

Примерци „Y₁“ и „R₁“ хидролизовани су помоћу пушљиве хлороводоничне киселине и деминерализовани пропуштањем преко јонског мењача, а узорак „B₂“ хидролизован је помоћу концентроване сумпорне киселине и неутрализован помоћу баријумкарбоната.

Дискусија резултата

Хроматограми на сл. 1—4 односе се на припремне радове и о њима је већ било говора на крају експерименталног дела. Сл. 5 приказује упоредне хроматограме хидролизата сировог влакна и полазног материјала. Значај ових хроматограма постаје јасан када се упореде са резултатима добијеним за сирово влакно појединих врста пшенице.

Пре свега, хидролизат сировог влакна пшенице „румска црвенка“, које је и по количини најмање — 1,77 %, даје и најбље мрље на хроматограму. Хидролизат сировог влакна пшенице „Y₁“, по количини највећа вредност — 2,09 %, показује и најинтензивније обојене мрље. И најзад, хидролизат сировог влакна пшенице „банкут“, чија се вредност налази на средини између наведених двеју вредности — 2,01 %, показује и одговарајуће обојење мрља.

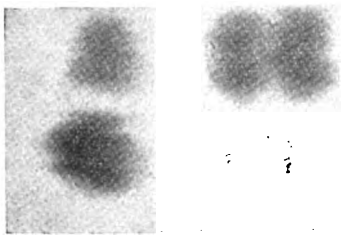
Најинтересантија чињеница јесте у томе што хидролизат сировог влакна пшенице „Y₁“ садржи највише глукозе, односно да то сирово влакно садржи највише целулозе. На друго место по садржају целулозе, на основу интензитета мрље глукозе, долази хидролизат сировог влакна пшенице „банкут“; а најмање глукозе, тј. уствари целулозе садржи хидролизат сировог влакна пшенице „румска црвенка“. Даље се из хроматограма види да сирово влакно пшенице „румска црвенка“ садржи поред глукана знатне количине арабана, нешто мање ксилана и ниједан други угљени хидрат. Сличан је однос и код сировог влакна пшенице „Y₁“. Међутим, хроматограм показује да сирово влакно пшенице „банкут“ има сасвим различит састав. Из интензитета и величине мрља се види да се сирово влакно ове врсте пшенице састоји углавном од ксилана, знатно мање глукана и да уопште не садржи арабана, али, што код прва два није случај, садржи манана у траговима.

За закључак бисмо могли да кажемо да хроматографска испитивања сировог влакна омогућују да на сразмерно једноставан и потпуно сигуран начин утврдимо врсте угљених хидрата које



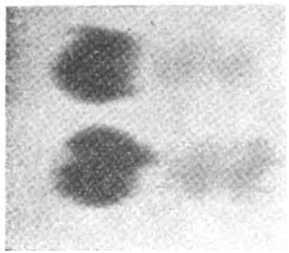
Слика 1 Figure

Хроматограм хидролизата пшенице. На левој страни познати шећери: малтоза, глюкоза, ксилоза и рамноза; на десној страни хидролизат пшенице са недовољно развојеним мрљама Chromatogram of the hydrolyzate of wheat. At left known sugars: maltose, glucose, xylose and rhamnose; the hydrolyzate at right shows insufficiently separated spots



Слика 2 Figure

Хроматограм хидролизата пшенице развијан 36 часова. Лево: хидролизат, десно: познати шећери — глюкоза, арабиноза и ксилоза. Мрље су добро развојене Chromatogram of the hydrolyzate of wheat developed 36 hrs. At left the hydrolyzate; at right known sugars: glucose, arabinose and xylose.



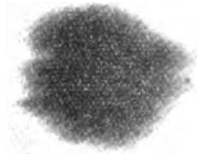
Слика 3 Figure

Хроматограм хидролизата пшенице неутралисаног баријум карбонатом (лево); неутралисаног баријум карбонатом и деминерализованог јонским мењачем (десно) Chromatogram of the hydrolyzate of wheat neutralized with barium carbonate (at left); neutralized and demineralized by an ion-exchanger (at right)



Слика 4 Figure

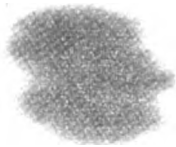
Хроматограм хидролизата пшенице добијен деловањем пушљиве хлороводоничне киселине и деминерализован јонским мењачем (десно); познати шећери: глюкоза, арабиноза и ксилоза (лево) Chromatogram of the hydrolyzate of wheat obtained by the action of fuming hydrochloric acid and demineralized by an ion-exchanger (at right); known sugars: glucose, arabinose and xylose (at left)



R₂

R

R₁



R



R₁



R₁

улазе у састав сировог влакна. Нарочито у датом случају интензитети и величине мрља појединих шећера тако се јасно разликују да простим оцењивањем може да се добије слика о њиховим релативним количинама и без квантитативног одређивања.

Свакако да није без значаја да ли је сирово влакно неке пшенице већим делом састављено из целулозе, која је потпуно несварљива, или већим делом из пентозана које људски организам ипак у приличној мери искоришћује. Овај начин испитивања допуњује, према томе, чисто аналитичко одређивање сировог влакна, дајући јаснију слику о обиму сварљивости неке пшенице или неке друге намирнице на чије испитивање би се ова метода применила.

Извод

Хроматографски је испитано „сирово влакно“ неколико врста пшенице, добијено по методи *Kürschner*-а и *Scharrer*-а, да би се утврдило од којих угљених хидрата се састоји. Нађено је да се сирово влакно разних врста пшенице јасно разликује по свом хемиском саставу. У хроматограмима хидролизата сировог влакна све три врсте пшенице појављује се глукоза што значи да су сва три садржавала целулозе. Само у сировом влакну једне врсте пшенице целулоза је главни састојак, док је у другом то арабан, а у трећем ксилан. Ксилана садржи сирово влакно све три врсте пшенице, арабана само сирово влакно две врсте, а манана само сирово влакно једне врсте пшенице.

Ова испитивања јасно показују да само одређивање „сировог влакна“ не даје задовољавајућу слику без одређивања хемиског састава сировог влакна.

Технолошки факултет
Завод за органску хемиску технологију
Београд

Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

Хемиски институт
Београд

Примљено 15 септембра 1956

S U M M A R Y

Chromatographic Investigations of the Composition of „Crude Fibre“ of various Kinds of Wheat

by

Aleksandar Horovic and Anka Jevtović

The »crude fibre«, obtained by the method of *Kürschner* and *Scharrer*, of various kinds of wheat has been investigated by chromatography. The aim was to determine the carbohydrates of which the »crude fibre« of various wheats is composed. It has been found that the »crude fibre« of the various kinds of wheat are sharply different as to their composition.

The crude fibre of wheat designated »Y₁« shows cellulose as the main component, the second crude fibre with a major quantity of cellulose is that one of the wheat designated »Bankut«, whereas the crude fibre of the wheat designated »Rumska crvenka« contains the least quantity of cellulose. Xylan is present in all kinds of wheat investigated, araban only in »y¹« and »Rumska crvenka«, and mannan only in wheat designated »Bankut«.

These investigations show clearly that the quantitative determination of »crude fibre« is unsatisfactory without the determination of the chemical composition of the »crude fibre«.

Faculty of Technology
Institute of Organic Chemical Technology
Beograd

Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Beograd

Institute of Chemistry
Beograd

Received September 15, 1956

Литература

- 1) *Block, R. J., Durrum, E. L., Zweig, G.*, „A Manuel of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis“, — Academ. Press Inc, New York (1955)
- 2) *Bomer, A., Juckenack, A., Tillmans, J.*, „Handbuch der Lebensmittel-Chemie“, II Band, II Teil, 1935
- 3) *Buurman, A.*, Textile Research J., **23**, 888 (1953)
- 4) *Cramer, F.*, „Papierchromatographie“, Verlag Chemie, Weinheim 1953
- 5) *Fellenberg, T. H. v.*, Mitt. Gebiete Lebensm. u. Hyg., **21**, 385 (1930)
- 6) *Högglund, E.*, „Chemistry of Wood“, New York, Academic Press, 1951
- 7) *Horrocks, R. H.*, Nature, **164**, 444 (1949)
- 8) *Kowkabany, G. N.*, Advances in Carbohydrate Chem., **9**, 303—353 (1954)
- 9) *Kürschner, K., Hanak, A.*, Z. Untersuch. Lebensm., **59**, 484 (1930)
- 10) *Kürschner, K., Scharer, K.*, Biedermanns Zentr. B. Tierernähr., **3**, 302 (1931); C. 1931 II, 2234
- 11) *Lederer, E., Lederer, M.*, „Chromatography“, Amsterdam—Houston—London—New York (1954)
- 12) *Partridge, S. M.*, Nature, **158**, 270 (1946)
- 13) *Partridge, S. M.*, Nature, **164**, 443 (1949)
- 14) *Partridge, S. M., Westall, R. G.*, Biochem. J., **42**, 240 (1948)
- 15) *Sieber, R.*, „Die Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie“, Berlin — Heidelberg, 1951

СПЕКТРОХЕМИСКИ НАЛАЗ Rb И Cs У МИНЕРАЛНОЈ ВОДИ НИШКЕ БАЊЕ*)

од

Слободана Ристића, Станимира Арсенијевића и Вукице Милутиновић

Минерална вода Нишке Бање окарактерисана је од стране Л. Ненадовића (1) као *акрайотерма*, тј. као индиферентна минерална вода која дејствује лековито углавном својом топлотом и радиоактивношћу. О геолошко-тектонским приликама ове наше, сада добро уређене бање, писао је још *Ј. Цвијић* (2) (1896), онда *С. Стефановић* (3) (1941), затим у новије време *М. Луковић* и *К. Пејковић* (4) (1933), док је посебно штампано неколико више или мање популарних и општих описа о њој (5). Хемиске анализе воде Нишке Бање вршио је нарочито *М. Лeko* (6) у више махова, затим *Ј. Ђорић*, док су радиоактивност испитивали нарочито *Д. Јовановић* (7) и *В. Вучић* (8).

Пошто се један од нас (С. А.) налази са службом у непосредној близини ове бање, чиме је у многоме олакшано евентуално испитивање и рад непосредно на извору, одлучили смо да се детаљније позабавимо физикохемиским особинама ове минералне воде. Веома важан потстицај за ово испитивање дала су нам нарочито интересантна напред поменута испитивања радиоактивности *Драг. Јовановића* и *В. Вучића*, пошто она указују на извесне нејасности у погледу неких важних састојака, који би могли бити од особитог значаја по разумевање општег карактера ове наше минералне воде.

1) *Температура и тврћина воде Нишке Бање*. — Мерења температуре воде вршена су од стране разних ранијих истраживача и притом је запажена интересантна појава наглих промена које су доведене у везу са продирањем спољашњих, атмосферских вода. То се нарочито дешава после јаких киша и великог топљења снега, при чему вероватно долази до мешања површинске воде са топлем, дубинском водом. У табелици 1 прикупљена су прегледно мерења температуре воде Главног Врела од разних истраживача и наша сопствена.

Као што се из наведених података види, температура термалне воде Нишке Бање није се осетно мењала за дужи период времена. Ово се нарочито јасно уочава, када се упореде подаци разних истраживача за исто годишње доба, односно приближно исти месец (в. табл. 1). У нормалном стању она просечно износи око 37°. У погледу мешања са површинском водом, која изгледају плазубулина нарочито на основу истраживања радиоактивности *В. Вучића*, наше спектрохемиско испитивање омогућује још једну независну контролу тог феномена (ср. даље: спектрохемиско испитивање).

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

Таблица 1 Table

Мерења температуре воде Нишке Бање

Temperature measurements of the thermal waters of Niška Banja

Мерио Measured by	Датум Date	Температура Temperature
М. Лекс	20-IX-1909	37,5°
Д. Јовановић	20-VIII-1921	39,0°
М. Луковић и К. Петковић	22-IX-1930	37,5°
	од 2 до 18-V-1931	34,0°
В. Вучић	од 8-V до 16-IX-1938	21,4 до 37,4°
Ј. Ђорић	14-IX-1938	37,3°
С. Ристић		
С. Арсенијевић и В. Милутиновић	10-X-1954	37,2°

Температура Главног Врела зависи од количине воденог талога (3). Међутим, интересантно је напоменути, да понекад долази до промене температуре воде и кад нема атмосферског талога, бар не у непосредној околини.

Могло би се препоручити за убудуће систематско и стално посматрање температуре ове воде, рецимо постављањем једног подесног температурног регистратора, (термографа), који би вршио аутоматско регистровање током читаве године, јер није искључено да се из тих обилнијих посматрања не би могли извести општи закључци о узроцима и карактеру свих температурских промена (9).

Густина воде — D — (изражена у $g \cdot cm^{-3}$) Нишке Бање, колико је нама познато, није досада уопште мерена. Ми смо је, после оријентационих проверавања ареометром и Молиг-овом вагом, одредили пикнометром на пет разних температура (15°, 20°, 25°, 30° и 35°), користећи Höppler-ов ултра-термостат, па отуда израчунали температурске коефицијенте (dD/dt) (таблица 2). Мерења густине вршена су на уобичајени начин (10). За мерења су коришћена два Ostwald-ова пикнометра, од око 20 ml, а температура је одржавана са тачношћу од $\pm 0,01^\circ$.

Таблица 2 Table

Мерења густине воде Нишке Бање

Density measurements for the thermal waters of Niška Banja

Температура Temperature	$D_t/4^\circ$	$dD/dt^\circ \cdot 10^4$	Примедба Note
15	0,9992		
20	0,9983	1,8 (15—20°)	
25	0,9974		
30	0,9959	1,8 (20—25°)	
35	0,9946	3,0 (25—30°)	
		2,6 (30—35°)	$d^{37^\circ} = 0,9942$ израчунато

Већ из ових података о густини може се одмах приметити да је минерализација воде Нишке Бање веома мала, пошто се вредности густине разликују од оних за чисту, дестиловану воду тек у четвртој децимали. Према досад објављеним подацима, ова вода спада међу оне минералне воде у нашој земљи, које имају најнижу густину, практично, дакле и најмању минерализацију (ср. лат. 1).

2) Мерење индекса преламања и електричне проводљивости воде Нишке Бање. — Оваква мерења нису била досад вршена на овој води, премда познавање и ових константи може да буде од нарочитог значаја, како је још раније

истакао П. Тушунџић у једној својој расправи (11). На основу познавања индекса преламања једне воде, који се помоћу рефрактометра врло брзо и тачно одређује, могу се понекад zgodно пратити евентуалне промене у концентрацији растворених састојака воде, јер он при малим концентрацијама претставља често линеарну функцију количине растворених супстанција.

Индекс преламања мерили смо помоћу Pulfrich-овог рефрактометра на пет разних температура, које су, као и напред, контролисане ултратермостатом. Вредности су дате за натријумову монокроматичну светлост (D-линија), произведену електричном Na-спектралном лампом.

Специфична електрична проводљивост. Однос између специфичне проводљивости и количине растворених супстанција једне дате минералне воде је константан. Ако на неки начин дође до промене овог односа, онда је јасно да то мора да потиче од мешања те минералне воде са површинском или којом другом дубинском водом, која је другачијег састава (12).

Специфична електрична проводљивост мерена је познатом Kohlrausch-овом методом, помоћу једне лабораториске апаратуре, користећи платиноване Pt-електроде. Температура је дефинисана као и напред. Подаци свих ових мерења приказани су у таблици 3.

Таблица 3 Table

Мерења индекса преламања и електричне проводљивости воде Нишке Бање
Refractive index and electrolytic conductivity of the thermal waters
of Niška Banja

Темпер. С° Temperature	n_D	$dn/dt^\circ \cdot 10^4$	$\kappa \cdot 10^4$	$dk/dt^\circ \cdot 10^4$	Примедба Note
15	1,33348	0,78 (15—20°)	3,80	0,06 (15—20°)	$n_{37^\circ} = 1,33115$ израчунато $\kappa_{37^\circ} = 5,07 \cdot 10^4$ израчунато
20	1,33309	0,94 (20—25°)	4,10	0,05 (20—25°)	
25	1,33262	1,24 (25—30°)	4,36	0,05 (25—30°)	
30	1,33200	1,22 (30—35°)	4,62	0,06 (30—35°)	
35	1,33139		4,95		

Као што се из ових података види, индекс преламања воде Нишке Бање се једва разликује од индекса преламања обичне воде, па очигледно минерализација воде није нарочито велика, како се може да закључи и из вредности проводљивости, које се не удаљавају много од вредности измерених чак код неких пијаћих вода, на пример, воде београдског водовода (13).

3) Суви остатак воде Нишке Бање (S). — Извршили смо одређивање сувог остатка из четири разне пробе од по 1 литра, које смо бржљиво испарили у кварцим теглама, сушили до 110° и мерили. Подаци ових одређивања дати су у таблици 4, где су поређења ради, унети и неки подаци ранијих одређивања од других истраживача.

Таблица 4 Table

Суви остатак воде Нишке Бање
Dry residue from the thermal waters of Niška Banja

Проба Samples	I	II	III	IV	Примедба Note
С. Р., С. А. и В. М. Средња вредност М. Лeko (1921) Ј. Ђорџ (1938)	0,2856	0,2854	0,2846	0,2850	g/lit.
		0,2851			
		0,3020			
		0,2866			

Наша вредност за суви остатак нешто мало отступа од вредности које су дали други истраживачи, али је у доброј сагласности са нашим мерењима густине и основном једначином која даје однос између сувог остатка у g (S) и густине воде (D) у $g\ cm^{-3}$ $S=1000(D_w - D_c) \dots (1)$. Вредности унете у таблице 2 и 4 означене као израчунате, добивене су помоћу све једначине (1). С обзиром да ранији истраживачи нису ништа прецизније извели о методи рада, не може се ипак из овога извести никакав поуздан закључак о евентуалним променама у минерализацији саме воде. Из овога се види, да минерална вода Нишке Бање спада у воде са најмањим сувим остатком у нашој земљи (14, 15), који је знатно мањи од сувог остатка многих пијаћих вода (3).

4) *Спектрохемиско испитивање*. — На пробама „сувог остатка“ извршено је, помоћу спектрографа веће дисперзије (Hilger, E. 478), брижљиво спектрохемиско испитивање, квалитативно, а за неке од елемената, и семиквантитативно. Испитивање је вршено у области од око 2000 до 8600 Å, користећи и кварцну и стаклену оптику поменутог спектрографа. У таблици 5 су приказани резултати овог испитивања. Ознаке имају следеће значење: три знака (+++) означавају најобилније присутни састојак; (++) мање обилно и (+) присутан у траговима тј. 10^{-6} g/g; знак минус (—) означава отсућност.

Таблица 5 Table

Спектрохемиски налаз у сувом остатку воде Нишке Бање
Qualitative spectrochemical analysis of the dry residue from the waters of Niška Banja

Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	B	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Th	U
+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	—	—
+	+	+	+	+		+	+	+	+				+					
						+												

Рађено је углавном помоћу лучних спектара, при чему је проба пуњена у анодни кратер спектрографски чистих угљенова, а само ексцитирање вршено је струјом од 3—5 Amp. Снимљен је укупно око 21 спектар са разним узорцима сувог остатка. Приликом снимања обично је употребљавано 10—20 mg сувог остатка при једном спектрографисању. Сл. 1. даје општи изглед спектра сувог остатка воде Нишке Бање у области од 2000 до 2500 Å, док сл. 2 приказује нарочито интересантну област око 8500 Å, на којој се могу видети ултимне линије готово свих алкалних метала. Овај последњи снимак учињен је на специјално осетљивим плочама Gevaert-ове производње: Sciencia 52 A 86. Семиквантитативно процењивање за алкалне метале (ређе) може се извршити на основу снимака компаративних спектара познатих концентрација, добивених под што је могуће сличнијим околностима анализе. На овај начин процењене концентрације, у сувом остатку Нишке Бање имају следеће вредности: Li $10^{-3}\%$, тј. 10^{-5} g/g, Rb 10^{-4} — $10^{-5}\%$, тј. 10^{-6} — 10^{-7} g/g и Cs 10^{-3} — $10^{-4}\%$, тј. 10^{-5} — 10^{-6} g/g. Ове вредности треба ипак схватити само као грубу, семиквантитативну процену, пошто су пертурбирајући ефекти код лучних спектара алкалних метала нарочито осетни.

Присуство готово свих алкалних метала (сем францијума) чини нам се из више разлога нарочито интересантно. Пре свега,

цезијум је доста редак елеменат, јер је према *Goldschmidt*-овом процењивању (16) његова обилност налажења у земљиној кори око 400 пута мања од обилности налажења на тријума. У природним водама његово је присуство доста ретко (17). С друге стране то је најелектропозитивнији катјон (после францијума), са највећим атомским и јонским радијусом, који због тога показује интересантне и физичке и хемиске особине. Међутим, цезијум у случају ове наше минералне воде може да буде, можда, и нарочито значајан као критеријум за јувенилно или вадозно порекло њено. — У једном значајном раду, где су изнети резултати око стотину минералних и других вода, *R. Bossuet* (18) (1934) је истакао карактеристичну чињеницу, да присуство цезијума, уз остале алкалне метале, указује на минерализацију из најстаријих терена, док отсуство овог елемента открива везу са површинским пореклом воде. Ово је несумњиво врло важан податак, јер би се на основу њега, очигледно, релативно лако могло проверити питање мешања дубинске са површинском водом у Нишкој Бањи, о чему је било напред говора.

Према досадањем испитивању порекла минералне воде Нишке Бање, мишљења су подељена. Горњи подаци би свакако били од великог значаја да се коначно утврди порекло ове воде. Ређи састојци, који су присутни у минералним водама, могу да послуже „као индикатор“ за доказивање да ли су те воде јувенилног или вадозног порекла (19). Поред тога, доказано је да ређи састојци, који се налазе чак и у минималним количинама, могу да имају покадак и извесно фармаколошко дејство.

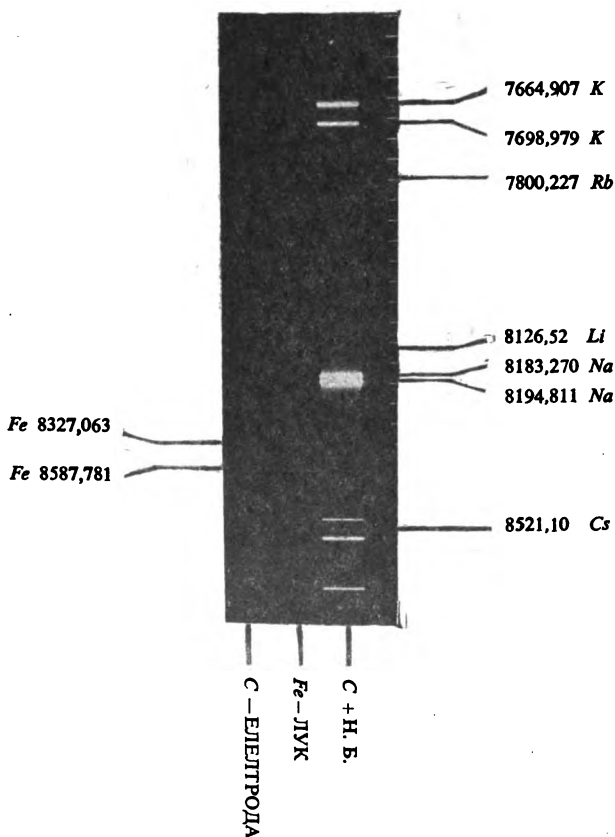
Слика 1 Figure

Општи изглед спектра воде Нишке Бање (*Hilger E. 478*)
Spectrogram of the mineral water of Niška Banja (taken with
Hilger E. 478)



По геохемиску карактеризацију воде могао би бити од нарочитог интереса и садржај хелијума у гасовима из воде Нишке Бање, који, међутим, није одређиван — колико нам је познато. У вези са овим *С. Стевановић*, у својој књизи: „Нишка Бања“, наводи мишљење *Д. Јовановића*, према коме је присуство племенитих гасова *He, Ar, Ne, Kr* и *X* у термалним водама Нишке Бање углавном слично као у водама Соко Бање. Ако би се на основу *Bossuet*-овог критеријума могло да претпостави, да се минерализација ове воде врши у старим, примарним или бар

тријаским слојевима, могла би се посебно разматрати и *Lerare*-ова хипотеза (20), према којој би садржај хелијума у води показивао изванредан паралелизам са количином литијума, односно рубидијума и цезијума, јер би овај хелијум, по *Lerare*-у био пореклом из једне изotope францијума, изумрле до почетка терцијера. У овом последњем случају, нарочито, осећа се потреба за још



Слика 2 Figure

Алкални метали у води Нишке Бање (спектр. област: 7660 — 8580Å)
Alkali metals in the mineral water of Niška Banja (Spectral region. 7660—8580Å)

већом прецизношћу анализе, која се, истина уз примену приметних концентрационих поступака, сада може извести са доиста задивљујућим границама доказивања (21). За сада су у овом погледу извршена само оријентациона истраживања, али је рад још у

току, па је у овде изложеним подацима примењивано само испаравање као концентрациони поступак, на начин како је напред наведено.

Највећу пажњу, међутим, обратили смо на квалитативно доказивање евентуално присутног урана и торијума, пошто се у раду *Д. Јовановића* (7) помињу трагови урана и мале количине олова и бакра у овој води; а осим тога се наводи, у истом раду, да концентрација елементарног радијума у води има ред величине $2 \times 10^{-7} \text{ g Ra/g}$ песка који вода избацује.

Имајући у виду после негативног резултата спектрохемиског испитивања, да је осетљивост спектрохемиске методе за уран у минералним материјалима релативно мала и не прелази свакако 10^{-6} g/g тј. $10^{-4} \%$ (22), покушали смо посебним концентровањем и што осетљивијим реагенсима да докажемо овај елемент, као и торијум, како би се могла успоставити сагласност са раније извршеним мерењима радиоактивности.

Д. Цаејићанин и *Н. Белешићанин* из Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич“ — Винча, били су љубазни да изврше ово испитивање на узорцима воде Нишке Бање, које смо им доставили. Користећи методу хроматографског концентровања (23), употребом специјалне активираних целулозе (Whatman Cellulose powder), и познату флуориметриску реакцију на уран са растопом флуорида — о чему ће они другом приликом опширније реферисати — пошло им је за руком да докажу уран. Према овој засад најосетљивијој реакцији нађено је $4 \times 10^{-7} \text{ g U/lit.}$ Присуство торијума овога пута није могло бити доказано, али овде нису исцрпљене све могућности доказивања.

Према наведеним подацима јасно се види, да у води Нишке Бање нема урана у количинама које би, на основу радиоактивне равнотеже, морале да одговарају раније измереним вредностима елементарног радијума у води. Напротив, констатована количина урана прилично добро одговара његовом садржају у стенама доњих слојева, које су изложене испирању дубинских вода, какав је дат у једном новијем раду $(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ g/g}$ (24). На основу овога изгледа вероватно да се у случају радиоактивности воде Нишке Бање, не треба да рачуна са изузетним, знатнијим дубинским концентрацијама урана у теренима ове бање.

Ова чињеница, као и низ новијих података изнетих у овом саопштењу, довољни су да укажу на потребу прецизнијих и систематскије вођених анализа у случају ове наше минералне воде.

И з в о г

Извршена су физикохемишка и спектрохемишка испитивања воде Нишке Бање, којима су употпуњени и донекле проверени неки раније објављени подаци других аутора.

У хемиском погледу је сасвим ново запажање једновремено присуство ређих алкалних метала (*Li, Rb, Cs*), које је овде сасвим поуздано спектрохемиски доказано. На могућ геохемиски значај ове констатације указано је нарочито у вези са радовима *Bossuet-a* и *Lepape-a*.

Присуство урана и торијума није могло бити доказано ни спектрохемиски, ни хемиски, упркос примене доста обилног концентровања испаравањем. Међутим, после хроматографског концентровања, флуориметриски је нађено 4×10^{-7} g U/lit.

У таблицама 1—4 изнети су подаци за I° , D° , nD , и χ , који добрим делом нису били досад прецизно дефинисани, а наведени су и квалитативно доказани јоновима (табл. 5) међу којима се неки чак први пут уопште помињу у хемиским анализама минералних вода код нас (*Rb* и *Cs*).

Природно-математички
факултет

Физикохемиски завод
Београд

Примљено 3 септембра 1955

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич“
Београд—Винча

Виша педагошка школа
Ниш

S U M M A R Y

The spectrochemical Determination of Rb and Cs in the Mineral Waters of Niška Banja

by

Slobodan Ristić, Stanimir Arsenljević and Vukica Milutinović

A preliminary investigation of physico-chemical properties of the mineral waters of Niška Banja (Serbia) which included a semi-quantitative spectrochemical determination for some elements (Li, Br, Cs), revealed the presence of the all alkali metals (except Fr). It was pointed out that the presence of Li, Rb and Cs may be of special geochemical importance in view of some suggestions made independently by Bossuet (18) and Lepape (20).

The absence of any quantities of U and Th over an estimated sensitivity limit of about 10^{-6} g/g, makes a new and thorough study especially of the radioactivity of this water very desirable. Spectrochemical analysis revealed no traces of U and Th in the dry residue of the water. Following to an especially chromatographic concentration on cellulose column, the fluorometric test revealed 4×10^{-7} g U/lit. This value seems to be in good agreement with an average U-content of rocks exposed to subaerial weathering, as published recently (24).

In the Tables 1—4 are summarized some new datas on physico-chemical properties of the waters of Niška Banja, and in Table 5 are collected all ions tested in the water.

Faculty of Sciences
Institut for Physical Chemistry
Beograd

Institut for Nuclear Sciences
„Boris Kidrich“
Beograd—Vinča

Received September 3, 1955

Higher Pedagogic School
Niš

Литература

- 1) *Ненадовић, Л.*, Бање, морска и климатска места у Југославији, Београд, 1936
- 2) *Цвијић, Ј.*, Глас Срп. кр. академије, 51 (1896)
- 3) *Сивановић, С.*, Нишка Бања, Београд, 1941
- 4) *Луковић, М., Пејковић, К.*, Глас Срп. кр. академије, 158 (1933)
- 5) *Шијачки, М.*, Нишка Бања, Ниш; (1937); *Лониновић, Т.*, Нишка Бања, Ниш, (1952)
- 6) *Леко, М., Шчербаков, А., Јоксимиовић, Х.*, Лековите воде и климатска места у кр. СХС, Београд, 1928; *Леко, М.*, Глас Срп. кр. академије, 83 (1911)
- 7) *Јовановић, Д.*, Глас Срп. кр. академије, 145 (1931); О радиоактивним бањама Југославије. Објављено у књизи Л. Ненадовића, (види под 1), стр. 69—76
- 8) *Вучић, В., С. А. Н.* Посебна издања, књ. 162 (1950), Београд; Наука и природа, 9, 517 (1949)
- 9) *Müller, W.*, Die Umschau, 51, 65—67 (1951)
- 10) *Kohlrusch, F.*, Prakt. Phys., 504, 1947; *Kuester, F., Thiel, A.*, Logarithmische Rechentafeln, Berlin, 1941
- 11) *Тушунчић, П. С.*, Физикохемијске и електрохемијске особине минералних вода. Објављено у књизи Л. Ненадовића, (види под 1) стр. 59—68.
- 12) *Тушунчић, П. С.*, Гласник хем. друштва (Bull. soc. chim. Beograd), 4, 145 (1933); 6, 205 (1935); 7, 141 (1936); 14, 187 (1947—49); 5, 209 (1950); 16, 27 (1951)
- 13) *Тушунчић, П. С.*, Гласник хем. друштва (Bull. soc. chim. Beograd), 2, 77 (1931)
- 14) *Леко, М.*, Лековите воде у Србији, Београд, 1905
- 15) *Лозанић, С. М.*, Анализе београдских и топчидерских пијаћих вода, минералних вода по Србији и српског фосилног угља, Београд, 1886
- 16) *Sidgwick*, Chem. Elements and their Compounds, 1950
- 17) *Mason and Buswell*, Examination of Water, New York (1950)
- 18) *Bossuet, R., С. R.*, 199, 131 (1934)
- 19) *Михолић, С.*, Ређе састојине у минералним водама. Објављено у књизи Л. Ненадовића, (види под 1) стр. 2—24
- 20) *Lerape, A., С. R.*, 200, 336 (1936)
- 21) *Pohl, F.*, Spectr. Acta 6, 19—22 (1952); *Carriett, D. E.*, Anal. Chem., 25, 1927 (1953); *Smalles, A. A.*, (Symposium of Anal. Chem., Birmingham, 25 Aug. — 15 Sept. 1954); Angew. Chem., 66, 685 (1954)
- 22) *Strassheim, A.*, Spectr. Acta, 4, 200 (1950); *Steadman, L. T.*, J. Opt. Soc. Am., 38, 1100 (1948); *Twyman*, Metal Spectr., 465 (1951)
- 23) *Carriett, D. E.*, Anal. Chem., 25, 1927 (1953)
- 24) *Hollard, H. D., Kulp, J. L.*, Geochim. at Cosmochim. Acta, 5, 197 (1954)

ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ШТЕТНОГ УТИЦАЈА СУМПОР-
ДИОКСИДА ДИМНИХ ГАСОВА НА ВЕГЕТАЦИЈУ У ОКО-
ЛИНИ БОРСКОГ РУДНИКА*)**)**) (**)*)

од

Матије Крајчиновића и Мира Арсенијевића
у сарадњи са асистентима:

Јованком Јовановић, Борисом Прохаском и Младеном Браваром

Сумпордиоксид који излази из фабричких димњака Борског рудника распростраје се слободно по атмосфери и токсично де-
лује на флору у Бору и његовој околини. Ми смо себи поставили
за задатак да на основу утврђивања вишка испарљивог фиксног
сумпора и укупног сумпора, као и пепела у лишћу узетих узорака
покушамо да одредимо степен оштећења појединих култура у
дотичним рејонима.

До тог вишка дошли смо на тај начин, што смо истој ана-
лизи подвргнули и лишће истоврсних здравих биљака. Стављањем
у однос количине сумпора нападнутог и здравог лишћа добили
смо бројеве, који могу да служе као показатељи степена оште-
ћења, односно као објективне чињенице које показују у којој мери
биљке у појединим рејонима стоје под деструктивним дејством
сумпордиоксида. При томе се нисмо упуштали у оцену које биљке
боље или лошије подносе утицај сумпордиоксида.

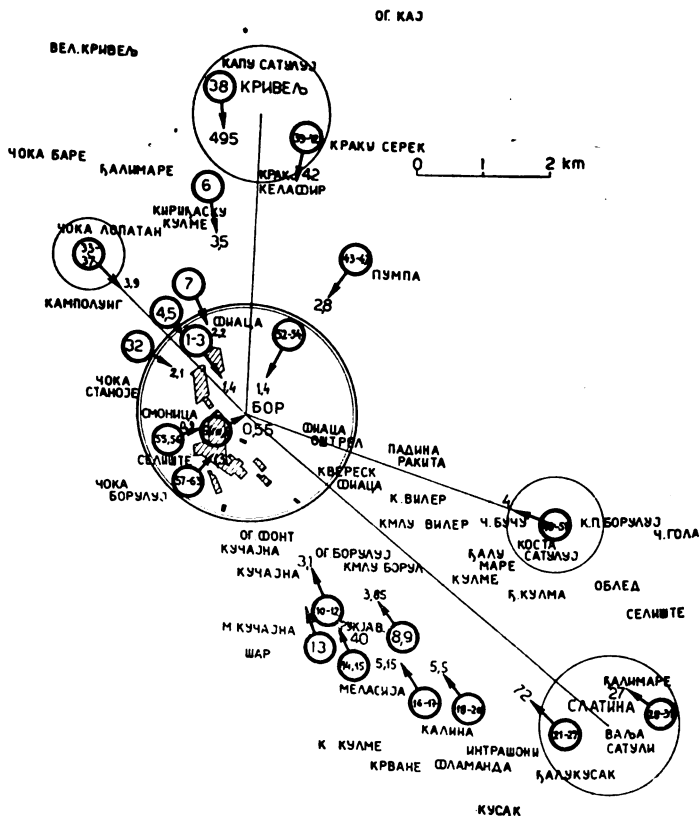
Од 13—20 августа 1955 год. аутори су узели у Борском
руднику и околини 65 огледних узорака лишћа различитих кул-
тура тамошње флоре и то: шумског дрвећа 21, воћака 33, жита-
рица 5, поврћа 4 и трава 2. Огледни узорци узимани су по унапред
утврђеном плану из различних удаљености од фабричких дим-
њака. При томе је узет у обзир смер ветрова који владају у Бору
и рељеф самог земљишта. На приложеној мапи (сл. 1) рејонирана
су шематизирано сва она места, одакле су узорци лишћа узимани,
са приближним удаљењем у км.

Један од нас двојице (1) је одређивао с успехом на исти
начин 1929 год. штетни утицај сумпордиоксида на шумско дрвеће
у околини рудника олова у Межицама (Словенија).

* Саопштено на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956.

** Извршење овога рада потпомогнуто је материјалним средствима
Техничког факултета у Загребу из дотације за научно-истраживачки рад.

На велику отровност сумпордиоксида из димних гасова указао је прво *Schröder* (2), који тврди да је сумпордиоксид најопаснији отров за вегетацију. По *Morren*-у (2), штетни утицај сумпордиоксида флора осећа већ и онда, када га атмосфера садржи и у количини од 1:50.000 ваздушне запремине.



Реони и места из којих су узети узорци лишћа
Rayone und Ortschaften der Musterblätterentnahme

У новијој америчкој литератури износи *M. Katz* (3) опширне податке о томе, како утиче сумпордиоксид распрострањен у атмосфери на живот биљака и то на основу врло опсежних истраживачких радова хемиских лабораторијума у Отави. Студирани су симптоми и дијагностика оштећења биљака, те је испитивано токсично деловање сумпордиоксида на биљке у корелацији са његовим садржајем у атмосфери. Исти аутор истиче, да они спољни

фактори, који повећавају фотосинтетску активност биљака, као што су температура, осветљење и влажност, повећавају и токсично дејство сумпордиоксида на лишће. Установљено је да младе биљке и младо лишће апсорбују више сумпордиоксида из атмосфере, него старије биљке и лишће. Постоје акутна и хронична оштећења, као и видљива и невидљива, али сва се она манифестују у смањењу годишњег прираста и плодносног приноса.

Смањење прираста дрвне масе, односно плодносног приноса појединих култура због токсичног дејства сумпордиоксида на живот биљака оцењује *Toumey* (4) са 25—50%. Токсично деловање сумпордиоксида на живот биљака долази до изражаја и у прераном и постепеном опадању лишћа, у разарању хлорофила и у промени хемиског састава протоплазме, што све утиче на смањење интензитета фотосинтетских и других физиолошких процеса. Према извршеним испитивањима споменути симптоми и последице оштећења наступају већ и онда, ако у атмосфери долази сумпордиоксид у концентрацијама од 0,25%, па навише.

У истој расправи (4) говори се и о расподели целокупне количине сумпордиоксида у атмосфери. Тај гас се разређује после изласка из димњака и распростире дифузијом, али највећи део обично бива понешен струјом ветра, па се троши не само апсорпцијом лишћа, него се губи на површини земљишта, воде и у кишним облацима, а једним делом бива, према приликама, растворен у роси, киши и снегу.

Разређивање би морало ићи са квадратом удаљености, ако би атмосфера потпуно мировала, али то се скоро никада не догађа, јер димне гасове захватају ветрови, који их односе сад у једном, сад у другом смеру врло далеко од њиховог извора. Где ће се димни гасови спустити и заостати зависи и од рељефа земљишта, тј. да ли је оно равно, брдовито или пошумљено. Према подацима литературе молекули сумпордиоксида могу се задржати у атмосфери око 1,5 дан, док фина димна прашина може наводно да лебди и до 6 дана.

При оцењивању штетног утицаја сумпордиоксида из димних гасова на вегетацију треба имати на уму, да сумпордиоксид подлеже и полагааној оксидацији у сумпортриоксид, који у извесним малим количинама настаје и при пржењу сулфидних руда.

Дискусија резултата

У таблицама 1—14 изнесени су аналитички резултати за садржај испарљивог, фиксног и целокупног сумпора, као и пепела. У табlici 1 дат је садржај сумпора у лишћу здравих биљака, а у таблицама од 2—14 садржај сумпора у лишћу оштећених огледних узорака и то од крушке 8, шљиве 9, ораха 4, јабуке 9, дуда 3, винове лозе 5, багрема 8, храста 5, дивљег кестена 4, јасена 2, цера 7, пшенице 2, кукуруза 4, парадајза 2, паприке 2 и пасуља 3.

У дискусији из добивених експерименталних података долази се до следећег.

Таблица 1 Tabelle

Садржај укупнога сумпора и пепела у здравим узорцима лишћа
Gesamthalt des Schwefels und Asche in gesundem Blatte

Врста лишћа Art des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in % in trockenem Blatte	Укупни сумпор у % прерач. на суво лишће Gesamthalt des Schwefels in % umgerechnet auf trockene Blätter
Парадајз — Tomaten	12,82	1,14
Пасуљ — Bohnen	15,85	0,64
Цер — Zerreiche	4,87	0,55
Паприка — Paprika	14,00	0,53
Храст — Eiche	5,94	0,48
Кукуруз — Mais	12,40	0,45
Јасен — Esche	4,41	0,35
Дивљи кестен — Rosskastanie	5,27	0,34
Винова лоза — Weinrebe	9,30	0,28
Шљива — Pflaume	8,87	0,25
Крушка — Birne	5,24	0,23
Орах — Walnuss	7,38	0,21
Багрем — Akazie	3,42	0,20
Пшеница — Getreide	5,18	0,20
Јабuka — Apfel	3,90	0,17

Таблица 2 Tabelle

Аналитички подаци за крушку (дивљу и питому)
Analytische Daten btr. Wild- und Edelbirne

Број узорка из меше No des Musterg aus der Masse	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Сумпор у % прерачуанат на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter				Однос S ₁ укуп. S ₂ здрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S ₂ im ge- sunden	Удаљеност од ливња. у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљиви Verdunstbar	Неиспарљиви Unverdunstbar	Укупни Gesamt		
	пит. крушка (нео- штећена) Edel-Birne (unbesch.)	Самобор	5,42	0,11	0,12	0,23	1,00	
63	питома крушка Edel-Birne	Двор. куће Илије Матића	9,86	0,08	0,69	0,77	3,35	1,3
54	дивља крушка Wild-Birne	На брду према гробљу	8,53	0,04	0,55	0,59	2,56	1,4
14	питома крушка Edel-Birne	Рукјавица ближе Кулми	7,17	0,15	0,31	0,46	2,00	4,0
24	дивља крушка Wild-Birne	Слатина	5,67	0,19	0,22	0,41	1,77	7,2
17	дивља крушка Wild-Birne	Калиник	6,37	0,11	0,28	0,39	1,69	5,1
44	дивља крушка Wild-Birne	Кривељ код пумпе	5,66	0,09	0,25	0,34	1,48	2,8
42	дивља крушка Wild-Birne	Кривељ старо гробље	7,02	0,19	0,09	0,28	1,22	4,2

Садржај укупног сумпора и пепела у здравом лишћу од различитих култура варира за сумпор од 0,17% за јабуку, до 1,14% за парадајз, а за пепео од 3,42% за багрем до 15,85% за пасуљ.

Таблица 3 Tabelle

Аналитички подаци за шљиву — Analytische Daten btr. Pflaume

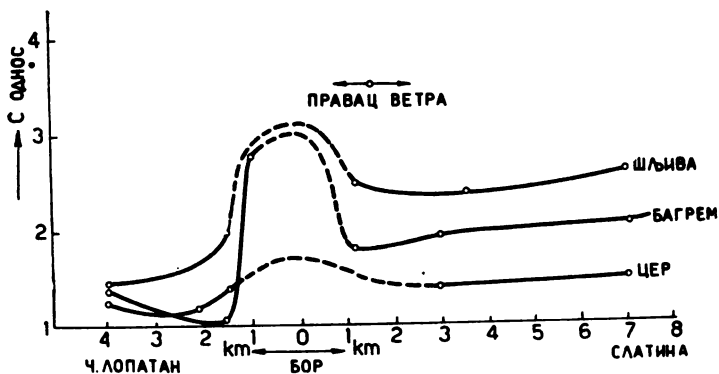
Број узорка из мапе No des Müsters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte				Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter				Однос S ₁ укуп. Сздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden	Удаљеност од пнеп. у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљива Verdunbar	Неиспарљива Unverdunbar	Укупна Gesamt	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter	Испарљива Verdunbar	Неиспарљива Unverdunbar	Укупна Gesamt		
23	Шљива — Pflaume	Самобор	8,87	0,07	0,18	0,25	1,00	7,2				
59		Слатина	11,43	0,16	0,51	0,67	2,68					
13		Двориште куће Илије Матића	11,05	0,09	0,54	0,63	2,52		1,3			
3		Кучајна	12,15	0,10	0,51	0,61	2,44		3,7			
48		гробље — Бор на путу за Кривељ Оштрељ, при изла- зу из Оштреља за Бор	11,98	0,08	0,43	0,51	2,04		1,4			
33		Чока Лапатан	9,66	0,11	0,38	0,49	1,96		4,3			
46		Кривељ код пумпе	11,40	0,04	0,33	0,37	1,48		3,9			
41		Кривељ ст. гроб.	6,00	0,08	0,21	0,29	1,16		2,8			
		Кривељ ст. гроб.	9,68	0,14	0,12	9,26	1,04	4,2				

Таблица 4 Tabelle

Аналитички подаци за орах — Analytische Daten btr. Walnuss

Број узорка из мапе No des Müsters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte				Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter				Однос S ₁ укуп. Сздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden	Удаљеност од пнеп. у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљива Verdunbar	Неиспарљива Unverdunbar	Укупна Gesamt	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter	Испарљива Verdunbar	Неиспарљива Unverdunbar	Укупна Gesamt		
22	Орах (не- оштећени) ораш Walnuss	Самобор	8,08	0,15	0,06	0,21	1,00	7,2				
39		Слатина	9,65	0,17	0,25	0,42	2,00					
39		Кривељ старо гробље	8,66	0,16	0,15	0,31	1,48		4,2			
50		Оштрељ при из- лазу из Оштреља за Бор	7,16	0,15	0,09	0,24	1,14		4,3			

Степен оштећења нападнутог лишћа приказан је односом S_1/S_2 , а то је квоцијент између укупне количине сумпора у лишћу из околине Бора и количине сумпора здравог лишћа истих култура.



Слика 2 Abb.

Графикон количина сумпора код неких биљних врста, у зависности од места узимања узорка у смеру северозапад—југоисток
Graphikon der Schwefelmenge bei einigen Pflanzengattungen abhängig vom Orte der Entnahme in der Richtung Nordwest—Südost

Таблица 5 Tabelle

Аналитички подаци за јабуку — Analytische Daten btr. Apfel

Број узорка из мапе No. des Musters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Сумпор у % прерачуват на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter				Однос S_1 укуп. Здрав Ver- hältnis S_1 ge- samt S im ge- sunden	Удаљеност од ливка, у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у %, у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљак Verdunstbar	Наспирљива Unverdunstbar	Укупни Gesamt		
21	јабука нео- штећена	Самобор	3,90	0,11	0,06	0,17	1,00	7,2
	јабука	Слатина	5,93	0,33	0,27	0,60	3,52	
	јабука	На брду према гробљу	6,42	0,22	0,21	0,43	2,53	
60	јабука	Двориште куће Илије Матића	4,36	0,27	0,14	0,41	2,41	1,3
15	јабука	Рукјавица ближе Кулми	7,34	0,13	0,11	0,24	1,41	4,0
47	дивља јабука Wild-Apfel	Кривељ код пумпе	7,52	0,13	0,10	0,23	1,35	2,8
34	јабука	Чока Лопатан	7,17	0,13	0,10	0,23	1,35	3,9
40	јабука	Кривељ старо гробље	5,12	0,12	0,09	0,21	1,24	4,2
55	јабука	Оштрељ при изла- зу из Оштреља за за Бор	5,68	0,10	0,08	0,18	1,06	4,3

Оштећене биљне врсте: шљива, багрем, јабука, орах, крушка и цер сврстане су по количини садржаног сумпора у табlici 15.

Таблица 6 Tabelle
Аналитички подаци за *gug* — Analytische Daten btr. Maulbeere

Број узорка из мапе No des Musters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte				Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter		Однос S ₁ укуп. Sздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden	Удаљеност од димња. у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљиви Verdunstbar	Неиспарљиви Unverdunstbar	Укупни Gesamt	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter	Однос S ₁ укуп. Sздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden		
8	луд са врха (младо лишће)	на путу за Слатину (Слатинско Брдо)	11,53	0,13	0,31	0,44	1,00	3,8		
9	луд ближе корену (старо лишће)	„	2,07	0,20	0,74	0,94	2,14	3,8		
58	луд	Багремар испод Чоке Бомлуј- наспрам цркве	19,43	0,19	0,31	0,50	1,14	1,3		

Таблица 7 Tabelle
Аналитички подаци за *винову лозу* — Analytische Daten btr. Weinrebe

Број узорка из мапе No des Musters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte				Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter		Однос S ₁ укуп. Sздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden	Удаљеност од димња. у км Entfernung vom Schornstein
			Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Испарљиви Verdunstbar	Неиспарљиви Unverdunstbar	Укупни Gesamt	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter	Однос S ₁ укуп. Sздрав Ver- hältnis S ₁ ge- samt S im ge- sunden		
28	винова лоза	Самобор	4,87	0,09	0,19	0,28	1,00	7,7		
43	„	Ђалу Маре	9,19	0,24	0,35	0,59	2,11	2,8		
6	„	Кривељ код пумпе	8,07	0,12	0,21	0,33	1,18	3,5		
36	„	на путу за Кривељ	11,08	0,08	0,21	0,29	1,04	3,9		
	„	Чока Лапатан	8,61	0,17	0,12	0,29	1,04			

На основу упоређивања тих резултата може се оцењивати мања или већа угроженост појединих рејона у околини Борског рудника. По угрожености те рејоне можемо сврстати овако: Бор и Слатина су најугроженији, затим Оштрељ и Чока Лапатан, а најмање је оштећење на подручју Кривеља. Важно је овде истакнути, да Слатина која је најудаљенија од извора димних гасова (7,2 км) спада међу рејоне, који су највише оштећени. Разлог томе је, што се Слатина налази баш на удару владајућег ветра СЗ—И

и што се простире уз речну долину. Ваздушна струја у данима када влада тај ветар доноси сумпордиоксид и спушта га у тај долињски предео.

Према томе садржај сумпора у оштећеном лишћу није зависан само од удаљености некога рејона од фабричких димњака,

Таблица 8 Tabelle

Аналитички подаци за бајрем — Analytische Daten btr. Akazie

Број узорка из мапе No des Musters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Сумпор у % прерачунат на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter			Однос S ₁ укуп. S здрав Verhältnis S ₁ gesamt S im gesunden	Удаљеност од димњака у км Entfernung vom Schornstein
				Испарљива Verdunstbar	Неиспарљива Unverdunstbar	Укупан Gesamt		
55	бајрем (неоштећен)	Загребачка Гора код цркве у Бору	3,42	0,16	0,04	0,20	1,00	
			6,26	0,20	0,36	0,56	2,80	0,9
30	бајрем	Ђалу Маре	5,54	0,23	0,23	0,46	2,30	7,7
			6,14	0,21	0,21	0,42	2,10	7,2
27	бајрем	на путу за Слатину	5,52	0,19	0,19	0,38	1,90	3,1
10	бајрем	са периферије бајремарара испод Чоке	3,80	0,15	0,18	0,33	1,65	1,3
57	бајрем	Чока Лапатан	5,75	0,18	0,11	0,29	1,45	3,9
37	бајрем	гробље — Бор на путу за Кривељ	5,25	0,16	0,07	0,23	1,15	

Таблица 9 Tabelle

Аналитички подаци за храст — Analytische Daten btr. Eiche

Број узорка из мапе No des Musters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Сумпор у % прерачунат на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter			Однос S ₁ укуп. S здрав Verhältnis S ₁ gesamt S im gesunden	Удаљеност од димњака у км Entfernung vom Schornstein
				Испарљива Verdunstbar	Неиспарљива Unverdunstbar	Укупан Gesamt		
26	Храст (неоштећен)	Самобор	5,94	0,13	0,35	0,48	1,00	
			храст	7,44	0,15	0,65	0,80	1,66
12	храст (граница)	на путу за Слатину,	9,53	0,43	0,32	0,75	1,56	3,1
45	"	Рукјавица	7,37	0,16	0,58	0,74	1,54	2,8
16	"	Калиник	10,97	0,14	0,45	0,59	1,23	5,1

Таблица 10 Tabelle

Аналитички подаци за *дивљи кестен* — Analytische Daten btr. Rosskastanie

Број узорка из мапе No des Mustern aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter			Однос S ₁ укуп. S здрав	Удаљеност од дивљч. у км Entfernung vom Schornstein
				Испарљив Verdunstbar	Неиспарљив Unverdunstbar	Укупан Gesamt		
64 a	див. кестен не- оштећен	Самобор	5,27	0,24	0,10	0,34	1,00	
	див. кестен	Бор у близини ди- реkcији	10,35	0,21	0,54	0,75	2,21	0,5
64 b	див. кестен	"	9,45	0,19	0,43	0,63	1,82	0,5
38	див. кестен	Кривељ код општине	8,76	0,12	0,22	0,34	1,00	4,9

Таблица 11 Tabelle

Аналитички подаци за *јасен* — Analytische Daten btr. Esche

Број узорка из мапе No des Mustern aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Сумпор у % прерачуна на суво лишће Schwefel in % umgerechnet auf trockene Blätter			Однос S ₁ укуп. S здрав	Удаљеност од дивљч. у км Entfernung vom Schornstein
				Испарљив Verdunstbar	Неиспарљив Unverdunstbar	Укупан Gesamt		
56	јасен (неоштећ.)	Самобор	4,41	0,16	0,19	0,35	1,00	
	јасен	код цркве у Бору	8,97	0,12	0,52	0,64	1,83	0,9

као извора сумпордиоксида него стоји у некој корелацији са конфигурацијом земљишта и метеоролошким факторима, који су владали за време прошлогодишње вегетационе периоде, а у конкретном случају највише од смера дувања ветра СЗ—ЈИ. За ближу интерпретацију служи нам сл. 2 на којој је приказан релативни вишак сумпора за багрем, шљиву и пер. Ти узорци су узети са различитих места баш у смеру СЗ—ЈИ. На апсциси се налази нормални садржај сумпора за испитиване здраве културе а криве показују пораст сумпора за оштећене биљке узете са различитих места и удаљености. Истичу се Бор са 0,5—1,4 км, Чока Лапатан 3,9 км, и Слатина 7,2 км. на којим местима је вишак сумпора највећи.

Треба истакнути да је и количина пепела у лишћу нападнутог биља већа у свим случајевима од пепела здравог лишћа исте врсте. То се парцијално може тумачити и на тај начин, што

Таблица 14 Tabelle
Аналитички подаци за *во врше* — Analytische Daten btr. Gemüse

Број узорка из мате No des Müsters aus der Mappe	Врста лишћа Art des Blattes	Место са кога је узорак узет Provenienz des Blattes	Пепео у % у сувом лишћу Asche in trockenem Blatte	Сумпор у %, прерачунао на суво лишће Schwefel in %, umgerechnet auf trockene Blätter				Однос S ₁ укуп. S здрав Verhältnis S ₁ gesamt S im gesunden	Узаложност од места, у кој Entfernung vom Schornstein
				Испарљив Verdunstbar	Неиспарљив Unverdunstbar	Укупан Gesamt	Укупан Gesamt		
61	парадајз (неоштећен)	Самобор Двориште куће Илије Матића	12,82	0,27	0,87	1,14	1,00	1,3	
			17,81	0,50	2,17	2,67	2,34		
62	паприка (неоштећена)	Самобор Двориште куће Илије Матића	14,00	0,21	0,32	0,53	1,00	1,3	
			19,85	0,25	1,15	1,40	2,64		
49	пасуљ (неоштећен)	Самобор	15,85	0,32	0,32	0,64	1,00		
49	пасуљ	Оштрељ, при излазу из Оштреља за Бор	24,20	0,24	0,53	0,77	1,20	4,3	
19	пасуљ	Калињик	24,65	0,21	0,50	0,71	1,12	5,5	

Таблица 15 Tabelle

Зависности садржаја сумпора од места (рејона) узимања узорака
Abhängigkeit des Schwefelgehaltes vom Standorte der Entnahme des Blattes

Биљна врста Pflanzenart	Место узимања узорака — Provenienz des Blattes				
	Бор Bor	Слатина Slatina	Оштрељ Ostrelj	Чока Лапатап Сока Lapatan	Кривељ Krivej
	Садржај S приказан односом S ₁ /S Schwefelgehalt dargestellt im Verhältnis S ₁ /S				
Шљива — Pflaume	2,52	2,68	1,96	1,48	1,04
Багрем — Akazie	2,80	2,10	—	1,45	—
Јабука — Apfel	2,57	3,52	1,06	1,35	1,24
Орах — Walnuss	—	2,50	1,14	—	1,48
Крушка — Birne	3,35	1,77	—	—	1,23
Цер — Zerreiche	1,36	1,51	—	1,25	—

Садржај сумпора у младом лишћу узетог са врха једне дудове саднице (1%) је мањи од садржаја сумпора старог лишћа исте саднице (2,14%). То је разумљиво, јер је старије лишће било изложено утицају сумпордиоксида кроз дужи временски период.

Најзад узимајући у обзир садржај сумпора у лишћу различитих култура разврставали смо поједине биљне врсте обзиром на њихову специфичну осетљивост према утицају сумпордиоксида по табелици 16 на следећи начин:

Таблица 16 Tabelle

Утицај сумпордиоксида на поједине биљне врсте
Einfluss des Schwefeldioxyds auf einzelne Pflanzengattungen

Биљна група Pflanzen-Gruppe	Биљна врста Pflanzen- art	Место узимања узорака — Provenienz des Blattes												
		Бор (55, 56, 64)	Ђалу Маре (28 — 31)	Слатина (21 — 27)	Пут за Слатину (8 — 12)	Периферија Бора (57—63)	Гробље — Бор (1 — 5)	Брдо према гро- бљу (25 — 54)	Кучајно (13 — 15)	Оштрелъ (48 — 51)	Чока лопатан (33 — 37)	Калиник (16 — 20)	Кривелъ пумпа (43 — 47)	Кривалъ (38 — 42)
Биљна група Pflanzen-Gruppe	крушка Birne			1,77		3,35		2,56	2,50		1,48	1,69	1,48	1,23
	шљива Pflaume			2,68		2,52	2,04		2,44	1,96			1,16	1,04
Биљна група Pflanzen-Gruppe	орех Walnuss			2,50						1,14	1,35		1,48	
	јабука Apfel			3,52		2,41		2,63	1,41	1,06			1,35	1,24
Биљна група Pflanzen-Gruppe	дуд Maulbeere				2,14	1,14					1,04			
	винова лоза Weinrebe		2,14										1,18	
Шумско дрвеће Wald-Bäume	багрем Akazie	2,80	2,30	2,10	1,90	1,63	1,14				1,45		1,54	
	храст Eiche			1,66	1,56							1,23		
Шумско дрвеће Wald-Bäume	див. кестен Rosskastanie	2,21												1,00
	јасен Esche	1,88												
Шумско дрвеће Wald-Bäume	цер Zerreiche			1,51	1,42		1,36	1,09			1,25			
житарице Getreide	пшеница Weizen	3,50				2,70								
	кукуруз Mais	2,73				1,58					1,93			
поврће Gemüse	паприка Paprika					2,64								
	парадајз Tomaten					2,34								
поврће Gemüse	пасуљ Bohnen									1,20			1,12	

- а) Шумско дрвеће: багрем, храст, дивљи кестен, јасен, цер.
 б) Воћке: крушка, шљива, орех, јабука, дуд и винова лоза.
 в) Житарице: пшеница и кукуруз.
 г) Поврће: паприка, парадајз, пасуљ.

Према томе разврставању од шумског дрвећа највише сум-
 пора садржи багрем, а најмањи вишак показује цер. Од воћака
 је на првом месту по осетљивости крушка, а на последњем месту
 је винова лоза. Међу житарицама пшеница је осетљивија од ку-
 куруза, а од поврћа паприка је по количини сумпора на првом
 месту, а пасуљ на последњем. Код воћака требало би узети у
 обзир да ли се ради о питомој или дивљој врсти. Коначни за-
 кључци моћи ће бити донешени пошто се испита већи број узо-
 рака од сваке поједине биљне врсте.

Места са којих су узимани узорци сврстана су с лева на десно по угрожености овим редом: Бор, Ђалу Маре, Слатина, пут за Слатину, периферија Бора, гробље—Бор, брдо према гробљу, Кучајна, Оштрељ, Чока Лапатац, Калиник и најзад Кривель, који је најмање угрожен.

На табљаци 16 виде се многа празна, неиспуњена места због тога што нисмо у овој почетној фази нашега рада имали на расположењу потребна материјална средства, да бисмо узели већи број узорака и израдили њихове анализе.

З а к љ у ч а к

Из изнесених података у нашем раду могу се резимирано извести засада ови кратки закључци:

Сви узети узорци лишћа на подручју Бора и околини Борског рудника, показали су вишак садржаног сумпора у односу према здравом лишћу истих врста. Према томе ми још нисмо достигли ни установили гранична подручја у којима престаје штетни утицај димних гасова, па би у ту сврху требало проширити узимање узорака на још већим удаљеностима.

Могло би се сматрати да оне биљке, које на истом месту апсорбују релативно мање количине сумпордиоксида, показују извесну већу резистентност према димним гасовима, па је и оштећење код њих мање. Практички би требало фаворизовати њихову културу.

Изнесени резултати у интерпретацији су указали на корелацију између удаљености и метеоролошких и биолошких фактора, који повезано условљавају степен оштећења појединих културних биљака у одређеним рејонима у околини Борског рудника.

И з в о д

Сумпордиоксид излази у великим количинама из димњака Борског рудника, шири се у атмосфери и токсично делује на флору и фауну Бора и околине. Аутори су одређивали степен оштећења појединих култура са појединих места на основу испарљивог, везаног и укупног сумпора као и пепела у лишћу биљака из Бора и околине у односу на садржај сумпора у лишћу здравих биљака. Упоредњем садржине сумпора оштећених биљака са садржајем неоштећених аутори су, узимајући неоштећене као јединицу, нашли коефициент оштећења који на пр.: за војке износи просечно од 3,5 до 1,4; за шумско дрвеће од 2,8 до 1,4; за житарице од 3,5 до 1,6 и за поврће 2,6 до 1,2.

На основу аналитичких података утврђено је, да степен оштећења не зависи само од удаљености извора дима, него и од конфигурације земљишта, правца ветрова и других метеоролошких фактора. Осим тога утврђено је да је осим повећања процента сумпора, повећана и садржина пепела код оштећених биљака.

Специфична осетљивост појединих биљака на дејство сумпордиоксида долази до изражаја повећањем садржаја сумпора у

оштећеном лишћу појединих култура. На основу експерименталних података аутори су сврстали поједине врсте биљака тако, да су на првом месту навели оне биљке са највећим а на последњем са најмањим садржајем сумпора. Тако је добијена следећа листа:

- а) шумско дрвеће: багрем, кестен, јасен, храст и пер;
- б) воћке: шљива, крушка, орах, јабука, дуд, винова лоза;
- в) жита: пшеница, кукуруз;
- г) поврће: паприка, парадајз, пасуљ.

Технички факултет

Завод за органску хемијску технологију
Загреб

Технолошки факултет

Завод за механичку технологију
Београд

Примљено 21 марта 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Beitrag zur Untersuchung der schädlichen Wirkung von Schwefeldioxyd auf die Vegetation in der Umgebung des Kupferbergwerkes in Bor

von

Matija Krajinović und Miro Arsenijević

unter Mitarbeit der Assistenten:

Jovanka Jovanović, Boris Prohaska und Mladen Bravar

Schwefeldioxyd verlässt in grossen Mengen die Schornsteine des Kupferbergwerkes in Bor, verbreitet sich frei durch die Atmosphäre und wirkt toxisch auf Flora und Fauna in Bor und Umgebung. Die Autoren haben den Grad der Schädigung einzelner Kulturen in verschiedenen Gegenden auf Grund des Überschusses an flüchtigem, gebundenem und gesamtem Schwefel und des Aschegehaltes in den Blättern der Pflanzen aus Bor und Umgebung bestimmt, bezugnehmend auf den Schwefelgehalt in den Blättern derselben gesunden Pflanze. Verglichen mit dem gleich 1 gesetzten Schwefelgehalt der gesunden Pflanze erhielten die Verfasser einen »Schädigungskoeffizient«, der z. B. für Obstbäume durchschnittlich von 3,5 bis 1,4; für Waldbäume von 2,8 bis 1,4; für Getreide von 3,5 bis 1,6; für Gemüse von 2,6—1,2 betrug.

Auf Grund analytischer Resultate wurde festgestellt, dass der Schädigungsgrad nicht nur von der Entfernung der Rauchquelle, sondern auch von der Konfiguration der Erdoberfläche, von der Windströmung und von anderen meteorologischen Faktoren abhängt. Es wurde weiterhin festgestellt, dass nicht nur der Schwefelgehalt, sondern auch der Aschegehalt der erkrankten Pflanzen grösser ist.

Die spezifische Empfindlichkeit einzelner Pflanzen bzgl. der Wirkung von Schwefeldioxyd in Betracht ziehend, welche sich im grösseren Gehalt von Schwefel in den geschädigten Blättern einzelner Kulturen zeigte, haben die Autoren auf Grund experimenteller Angaben die einzelnen Pflanzenarten derart geordnet, dass sie an erste Stelle Pflanzen mit dem grössten Überschuss an Schwefel und an die letzte jene Sorte aus derselben Pflanzenfamilie, welche relativ den niedrigsten Schwefelgehalt gezeigt hat, gestellt haben:

- a) Waldbäume: Akazie, Rosskastanie, Esche, Eiche und Zeriche;
- b) Obstbäume: Pflaume, Birne, Walnuss, Apfelbaum, Maulbeere und Weinrebe;
- c) Getreide: Weizen, Mais;
- d) Gemüse: Paprika, Tomaten, Bohnen.

Technische Fakultät
Institut für Organische Technologie
Zagreb

Eingegangen den 21 März 1956

Technologische Fakultät
Institut für Mechanische Technologie
Beograd

Литература

- 1) *Krajčinović M.*, Arhiv za kemiju i farmaciju, 1929, s. 187—192 Zagreb
- 2) Цит. у: *Dr. P. Sorauer*, Handbuch der Pflanzenkrankheiten
- 3) *Katz, M.*, Ind. Eng. Chem., 41, 2450 (1949)
- 4) *Katz, M.*, Ind. Eng. Chem., 41, 2457 (1949)

DOBIVANJE POLUKEMIJSKE CELULOZE IZ IZLUŽENOG HRASTOVOG IVERJA

od

Antona Donata

Kod proizvodnje celuloze iz drveta i drugih vlaknastih materijala, glavna je težnja što potpunije odstranjenje lignina, koji u vidu srednje lamele zaokružuje i spaja celulozna vlakanca u jednu celinu. Ovako oslobođena celuloza se daje uz upotrebu relativno malo mehaničke snage potpuno razvlakniti. Prinosi kod ovako dobijenih celuloza se kreću od 45—50%, a kao sirovina služe samo određene vrste drveta. Međutim, kako se zalihe drveta u svetu sve više smanjuju, a cene stalno povisuju, to je dvadesetih godina ovog veka, u potrazi za novim sirovinama, razrađen postupak pomoću kojeg je moguće preraditi svaku vrstu drveta u materijal iz kojeg se može dobiti papir. Ta nova vrsta sirovine za papir — neutralna polukemijska celuloza — danas već predstavlja posebnu granu industrije celuloze, koja se naročito afirmisala u USA.

Prve sirovine neutralnog polukemijskog procesa u USA su bile izluženi hrastovi i kestenovi rezanci, koji su u pomanjkanju bolje primene, bili jednostavno spaljivani. Kod nas je u industriji tanina situacija još uvek takva, da se godišnje spaljuju veoma velike količine hrastovog i kestenovog iverja iz kojeg je prethodno ekstrahovan tanin. U današnjoj oskudici celuloznog drveta logično se nameće potreba iskorišćavanja ovog iverja u industriji papira.

Imajući taj cilj u vidu, izvršena su ispitivanja izluženog hrastovog iverja u pogledu mogućnosti njegovog iskorišćavanja za dobivanje neutralne polukemijske celuloze.

Osobine sirovine i njeno primenjivanje za ispitivanje

Hrast kao sirovina za polukemijsku celulozu zbog svoje velike gustoće i visokog sadržaja na ligninu dolazi u obzir samo u onim slučajevima, kada se od gotovog produkta ne traže visoke vrednosti mehaničkih osobina, niti svetla boja. Drugi lišćari, kao topola, bukva, breza i javor daju svetliju polukemijsku celulozu sa boljim mehaničkim svojstvima. Ispitivani materijal je imao sledeći hemijski sastav:

Lignin	26,54%
Pentozani	21,56%
Celuloza (Kürschner-Hoffer)	47,11%
Ekstrakt (alkohol-benzol)	3,12%
Pepeo	0,38%

Kao što se vidi sadržaj lignina je visok a s obzirom na to, što se kod polukemijskog procesa radi samo o delimičnoj razgradnji srednje lamele kao nosioca lignina, to je očito, da će mehaničke osobine rezultirajuće polukemijske celuloze biti slabije nego kod tvrdih drva sa manje lignina, a naročito ako se ima na umu kratkoća vlakana hrasta. Jače odstranjivanje lignina poboljšava doduše mehanička svojstva, ali to s druge strane ide na štetu prinosa a time i ekonomičnosti. Zato je valjalo naći one uslove kuhanja, kod kojih je prinos u granicama ekonomičnosti a i mehanička svojstva još odgovaraju nameni. Hrastovo iverje upotrebljavano za ispitivanja bilo je veoma različitih dimenzija. Sadržaj iverja na pojedinim frakcijama po veličini bio je sledeći:

Od 3×5 do 4×10 mm	33%
Od 5×10 do 10×20 mm	27%
Od 11×20 do 10×40 mm	17%
Od 11×40 do 20×50 mm	23%

Za ispitivanje prebirani su komadi do veličine 10×20 mm. Veći su komadi usitnjeni — kad se radilo o normalno rezanim komadima — dok otpadni komadi nisu uzeti u obzir, pošto bi kod ovih penetracija išla sporije, nego kod koso rezanih komada. Materijal je posebno prebiran za svako probno kuhanje na gore opisan način, jedino je uzet neprobran materijal za kuhanje *K-10*, *K-11* i *MK-21*. U pogledu vlage se raspolagalo sa dve vrste iverja: jedno sa prosečno 13,5% vlage i jedno sa 58% vlage. U posebnom nizu kuhanja je ispitano vazdušno suho iverje, a isto tako i mokro iverje. Sem toga je vršeno i jedno kuhanje od kestenovog iverja (br. *MK-21*) radi upoređenja.

Kuhanje izluženog hrastovog iverja

Pre svakog pokusnog kuhanja je određena količina iverja zatvorena u hermetiku posudu radi egalizovanja vlage, da bi se mogla postaviti tačna koncentracija kemikalija, te naknadno odrediti i prinos. Kao kemikalije za kuhanje služile su natrijumsulfid - tehnička kvaliteta i natrijumbikarbonat. Kuhanje se vršilo u autoklavu, zapremine 7 l, od $V4A$ čelika sa električnim grijanjem i automatskim regulisanjem temperature. Autoklav je rotirajući sa brzinom od jednog obrtaja na minut. Prvo je iverju određena suhoća, zatim se autoklav napunio sa odmerenom količinom iverja, te je dodata odgovarajuća količina rastvora $Na_2SO_3 + NaHCO_3$. Kao varijabilne komponente kuhanja uzete su:

- 1) Koncentracija kemikalija (izražena na bazi aps. suhog drveta).
- 2) Trajanje kuhanja.
- 3) Odnos rastvor : drvo (aps. suho).
- 4) Temperatura kuhanja.

Pritisak je bio stalan i držan na 10,5—11 atm kod maksimalne temperature. Kod 80° je vršeno odzračivanje a zatim je temperatura dignuta na 125°, kod koje je vršeno impregnisanje iverja u trajanju od 1 časa. Od 125° je za 15 minuta dignuta temperatura na 170° (165°), kod koje je kuhano 2,5—5 časova. Po isteku ovog vremena prekinuto je grejanje, a pritisak je za 15 minuta spušten na normalu. Tok kuhanja se vidi iz slike 1, a uslovi kuhanja iz tablice 1.

Sadržaj kuhača je ispražnjen na sito, gdje je pran vrućom vodom, a zatim prebačen u defibrer sadržine 60 l tipa Wennberg, gdje je razvlaknjen u vrućoj vodi u trajanju od 1 časa. Iz defibrera je masa prenetna na sito, gdje je ponovo prana vrućom vodom, a zatim je pranje dovršeno na Bihnerovom levku. Glavni deo vode je isprešan na hidrauličnoj presi kod 15 atm, a potom je sušeno u ventilator-

Tablica 1 Table

Uslovi kuhanja i prinosi vazdušno suhog iverja
Cooking conditions and yields from air dry chips

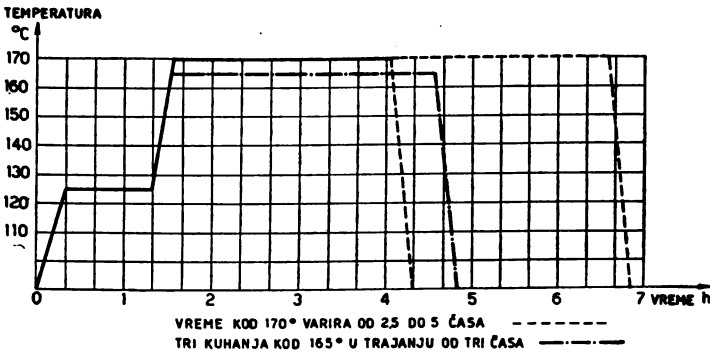
Broj kuhanja (Cooking No.)	K-6	K-7	K-13	K-14	K-9	K-10	K-5	K-12	K-11	K-4	K-8	K-2	K-3	K-1
Na ₂ SO ₃ %	8	14	14	16	17	17	18	20	23	23	34	36	45	48
NaHCO ₃	3	6	5	10	6	6	10	6	10	10	15	5	12	12
Odnos tekuć. drvo Relat. liquor wood	1:3	1:8	1:5	1:3	1:7	1:5	1:3	1:3	1:5	1:3	1:7	1:3	1:3	1:7
Maks. temp. °C	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	165	165	165
Vreme kod maks. temp. h	4	3	4	4	4	5	4	3	4	2,5	3	3	3	3
Prinos % — Yield	74,5	73,3	71,5	70,5	70,2	70	70	71,5	70	73	70,1	69,1	66	64

sušnici kod 80°. Osušena polukemijska celuloza je izmerena i ostavljena u hermetiski zatvorenoj posudi, da joj se egalizuje vlaga. Iz ovako egalizovane mase je uzet uzorak za sušenje kod 105°, da bi se odredio prinos.

Kao prinos uzeta je ukupna količina dobivene mase, bez sortiranja, pošto se kod polukemijske celuloze koristi celokupna masa dobivena kuhanjem, koja se bez prebiranja razvlaknuje, ili se pak prebira posle razvlaknjivanja, pa se kvrge ponovo vraćaju u refiner. Budući da se nije raspolagalo odgovarajućim refinerom, masa je — kako je rečeno — mokro defibrovana, što svakako zaostaje za efektom razvlaknjivanja refinera.

Iz egalizovane mase se takođe uzima uzorak za kemijsku analizu, te mehaničko ispitivanje.

U posebnoj seriji je vršeno kuhanje mokrog iverja. Tok pojedinačnih kuhanja se vidi iz tablice 2. Kod određivanja količine tekućine u odnosu na drvo, uzeta je u obzir i ona količina vode, koja se nalazila u samom iverju.



Slika 1 Figure

Shema pokusnih kuhanja — Pattern of experimental cookings

Kao što se iz rezultata vidi, prinos uglavnom zavisi od koncentracije kemikalija, a isto tako i od dužine kuhanja.

Tipično je kuhanje K-4, gdje je trajanje kuhanja kod maksimalne temperature 2,5 časa sa koncentracijom sulfita od 24 %, a prinos

Tablica 2 Table

Uslovi kuhanja i prinosi vlažnog iverja
Cooking conditions and yields from wet chips

Broj kuhanja (Cooking No.)	MK-15	MK-16	MK-17	MK-18	MK-19	MK-29	MK-21	MK-22
Na ₂ SO ₃ %	29,1	18,0	20,0	20,5	20,0	23,0	25,0	23,7
NaHCO ₃ %	7,3	5	6	3	5	6	6	6
Odnos tekućina : drvo (Relation liquid : wood)	1:8	1:3	1:4	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
Trajanje impregnacije kod 125° h (Impregnation time at 125° hrs.)	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5	1
Vreme kod maks. temp. h (Time at max. temp., hrs.)	3	3	2,5	3	3	3	3	3
Maks. temp. (Max. temp. °C)	170	170	170	170	170	170	170	170
Prinos % - (Yield %)	61,0	69,6	69,3	68,8	70,0	69,9	70,3	69,4

je veći nego na primer kod kuhanja K-2, gdje je veća koncentracija sulfita ali i duže kuhanja. Još se jasnije to vidi, ako se uporede kuhanja K-7 i K-13, gdje je koncentracija kemikalija ista, dok varira samo dužina kuhanja. Međutim taj uticaj trajanja kuhanja ide samo do izvesne granice, jer kod kuhanja K-9 i K-10, gdje su također iste koncentracije, prinos se nije znatnije izmenio produženjem vremena kuhanja, što svakako stoji u vezi sa koncentracijom kemikalija. Ova zadnja prouzrokuje opadanje prinosa za oko 10%, što se vidi upoređenjem kuhanja K-7 i K-1, gdje su ostali uslovi slični. Uticaj pufera natrijumbikarbonata u pogledu prinosa je beznačajan. Njegova uloga je samo u regulisanju pH rastvora. Mišljenje, da je boja dobivene polukemijske celuloze to svetlija, što je manje dodano natrijumbikarbonata, nije se moglo dokazati, kao što se vidi iz tablice 3. Odnos tekućina: drvo je također sa tehnološke strane irelevantan, međutim u ekonomskom pogledu je značajan s obzirom na iskorišćenje zapremine kuhača.

Kod probnih kuhanja mokrog iverja nije se išlo do ekstremnih koncentracija, kao kod suhog iverja. Tu su prinosi nešto niži, nego kod suhog iverja i to zbog veće količine sitne kore, koju je materijal sadržavao. Vreme impregnacije je kod izvesnog broja kuhanja smanjeno na 30 minuta s obzirom, da je materijal bio vlažan, međutim to nije imalo uticaja na visinu prinosa, nego samo na mehanička svojstva, koja su kod te kratke impregnacije slaba, kao što će se kasnije videti. Kuhanje MK-22 se odnosi na kestenove iverje, a vršeno je rcdi upoređenja.

Nakon svakog kuhanja izvršena je kemijska analiza i određivanje stepena beline. Lignin je određen po TAPPI-metodi, a ekstrakovanje je vršeno sa alkohol-benzolom.

Belina je određena sa Zeiss »Elrepho« aparatom kod filtra br. 7 (maksimalna propustljivost ovog filtra leži kod 420 m μ).

Tablica 3 Table

Kemijski sastav i bjelina polukemijske celuloze iz suhog i mokrog iverja (u %)
 Chemical composition and brightness of semichemical pulp from dry and wet chips (in %)

Broj kuhanja (Cooking no.)	Ekstrakt (Extract)	Lignin (Lignin)	Pepeo (Ash)	Bjelina (Brightness)	Broj kuhanja (Cooking no.)	Ekstrakt (Extract)	Lignin (Lignin)	Pepeo (Ash)	Bjelina (Brightness)
K- 6	2,94	25,70	0,80	7,4	K- 2	0,56	18,69	2,50	19,7
K- 7	2,70	23,50	0,94	10,9	K- 3	0,57	16,73	2,52	18,3
K-13	2,38	22,47	0,86	9,9	K- 1	0,56	16,46	2,55	21,4
K-14	2,30	21,91	0,88	10,3	MK-15	0,50	17,23	2,70	22,4
K: 9	2,09	21,46	0,89	10,6	MK-16	1,87	20,11	1,16	10,9
K-10	3,08	22,03	0,96	8,0	MK-17	1,92	21,94	1,42	13,2
K- 5	2,03	20,77	1,27	10,4	MK-18	1,60	21,77	1,41	12,1
K-12	2,24	21,20	1,26	12,5	MK-19	1,60	21,58	1,53	12,3
K-11	1,77	21,09	1,09	9,31	MK-20	1,13	20,81	1,47	15,0
K- 4	1,97	22,49	1,46	12,1	MK-21	0,91	20,33	1,93	14,1
K- 8	0,72	18,90	1,25	17,9	MK-22	0,90	19,46	1,96	16,5

Boja dobivene polukemijske celuloze u prvom redu ovisi o koncentraciji kemikalija, što se dobro vidi u poređenju kuhanja K-6 sa K-1. U drugom redu boja ovisi o vremenu provedenom kod maksimalne temperature kuhanja. Vidimo da kuhanja K-6, K-13, K-10 i K-11 koja imaju duži period *K* od maksimalne temperature, imaju i niži stepen bjeline nego ona, koja kod iste ili slične koncentracije kemikalija imaju kraće vreme od *K* maksimalne temperature (na pr. K-7 i K-14). Svakako, bolja belina je indikator i za bolja mehanička svojstva. Sadržaj lignina i ekstrakta opada sa rastućom koncentracijom kemikalija, dok sadržaj pepela raste.

Ispitivanje mehaničkih osobina

Iz materijala, namenjenog za mehaničko ispitivanje nakon egalizovanja, odstranjene su kvrge i nedovoljno razvlaknjeni komadi, (prisutni zbog pomanjkanja faze razvlaknjenja u refineru) te su odmerene odgovarajuće količine za mljevenje u Jokro-mlinu. Mljevenje je vršeno u trajanju od 5, 10, 20 i 25 minuta. Nije se htelo ići do visokog stepena mljevenja obzirom, da je materijal namenjen valovitoj ljepenki, koja ima niski stepen mljevenja.

Posle mljevenja napravljeni su kao obično, probni listovi na Rapid-Köthen aparatu, koji su klimatizovani 12—16 časova. Dužina kidanja i otpornost prema savijanju određene su aparatima propisanim po nemačkom standardu, dok otpornost prema cepanju je određena Brecht-Imset aparatom, a otpornost prema pritisku sa Mullen-testerom. Rezultati su iskazani kao interpolirane vrednosti kod 20° SR i 40° SR. Nije se išlo do uobičajenih 50° SR u iskazivanju zato, što kod nekih kuhanja za 25 minuta mljevenja nije bio postignut stepen mljevenja od 50° SR. Osim iskazivanja vrednosti kod 40° SR, one su prikazane i kod 20° SR, pošto je ovaj domen stepena mljevenja karakterističan za nebeljenu polukemijsku celulozu.

Tablica 4 Table

Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vazdušno suhog iverja
(Mechanical properties of semichemical pulp prepared from air dry chips)

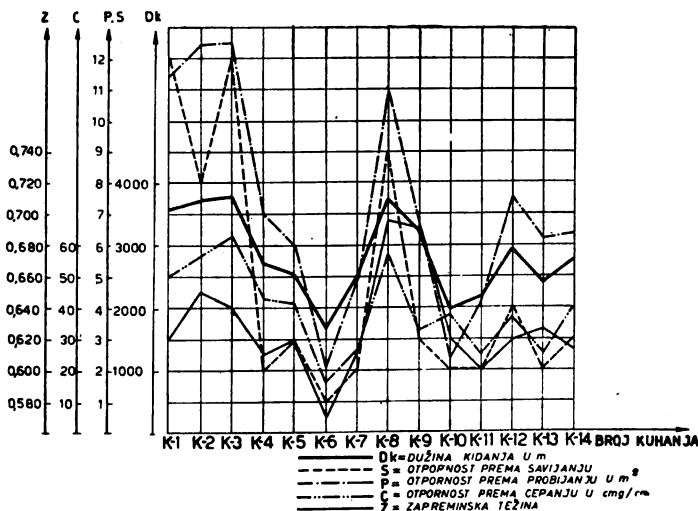
Broj kuhanja (Cooking No.)	K-6	K-7	K-13	K-14	K-9	K-10	K-5	K-12	K-11	K-4	K-8	K-2	K-3	K-1
Dužina kidanja u m	SR 20 1650	2470	2330	2700	3110	1960	2500	2900	2170	2700	3740	3700	3750	3560
(Tensile strength)	SR 40 2450	3350	3260	3900	3970	2940	4350	4450	3900	4100	5150	5370	5550	5850
Broj savijanja	SR 20 1	2	2	3	3	2	3	4	2	2	9	8	12	12
(Folding strength)	SR 40 2	5	5	6	6	3	14	31	7	14	20	46	54	73
Otpornost prema probi- janju, kg/cm ²	SR 20 0,22	0,48	0,62	0,63	0,70	0,24	0,60	0,75	0,41	0,70	1,10	1,25	1,26	1,15
Bursting strength, kg/cm ²	SR 40 0,52	1,09	1,00	1,42	1,28	0,93	1,55	1,60	1,52	1,35	1,95	2,21	2,25	2,35
Otpornost prema cepanju cmg/cm	SR 20 16	27	25	40	32	19	41	38	24	43	57	57	63	50
(Tearing strength)	SR 40 25	41	37	52	48	29	57	54	43	56	56	73	73	68
Zapreminska težina (Bulk)	SR 20 0,562	0,614	0,625	0,612	0,690	0,621	0,622	0,620	0,602	0,611	0,695	0,650	0,740	0,620
	SR 40 0,762	0,673	0,705	0,695	0,720	0,692	0,721	0,724	0,711	0,723	0,742	0,755	0,750	0,761
Otpornost prema mlevenju u min.	SR 40 22	23	23	24	22	18	14	18	24	14	20	14	16	16
(Beating resistance)														

Mehaničke osobine polukemijske celuloze, dobivene kod različitih uslova kuhanja, prikazane su u tablici 4 i 5, te slikama 2, 3, 4 i 5.

Tablica 5 Table

Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vlažnog iverja
(Mechanical properties of semichemical pulp prepared from wet chips)

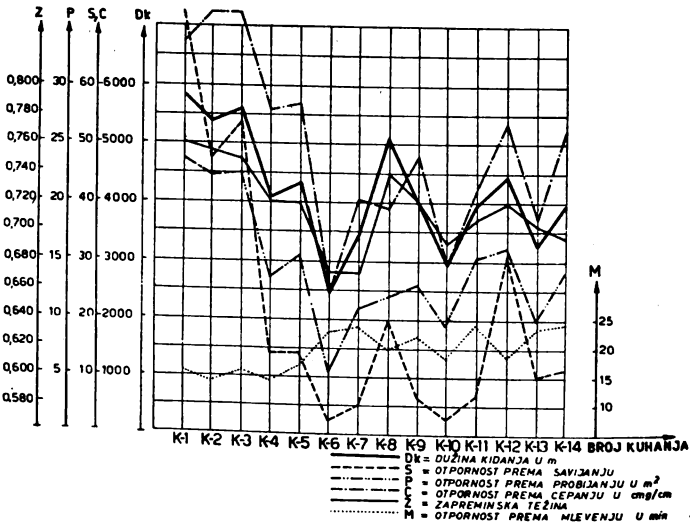
Broj kuhanja (Cooking No.)		MK.15	MK.16	MK.17	MK.18	MK.19	MK.20	MK.21	MK.22
Dužina kidanja u m (Tensile strength)	SR 20	3100	1650	2050	1950	2480	3040	2050	4600
	SR 40	4640	2480	3190	1850	3450	3850	3320	5550
Broj savijanja (Folding strength)	SR 20	1	1	1	1	1	2	1	26
	SR 40	33	2	5	2	5	8	5	78
Otpornost prema probijanju kg/cm ² (Bursting strength)	SR 20	0,90	0,19	0,46	0,30	0,62	0,64	0,30	1,81
	SR 40	1,86	0,55	1,06	0,79	0,95	1,22	1,05	2,52
Otpornost prema cepanju u cmg/cm (Tearing strength)	SR 20	50	19	28	22	29	38	34	69
	SR 40	60	28	33	28	42	51	50	74
Zapreminska težina (Bulk)	SR 20	0,62	0,540	0,525	0,590	0,534	0,596	0,572	0,710
	SR 40	0,71	0,625	0,694	0,673	0,678	0,703	0,661	0,790
Otpornost prema mlevenju u min. (Beating resistance)	SR 40	16	16	15	17	16	25	20	24



Slika 2 Figure

Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vazdušno suhog iverja kod 20° SR
Mechanical properties of semichemical pulp from air dry chips at 20° SR

Od varijabilnih faktora kuhanja, od kojih ovise mehanička svojstva polukemijske celuloze, u prvom redu dolazi u obzir koncentracija kemikalija. Iz tablice 4 se vidi da su najniže vrednosti dobivene kod kuhanja K-6, a najviše kod kuhanja K-1, a to su kuhanja sa najnižom, odnosno najvišom koncentracijom kemikalija. Po ovom kriteriju bilo bi za očekivati, da će mehanička svojstva polukemijske celuloze, dobivene kuhanjem K-11, biti bolja od mehaničkih svojstava polukemijske celuloze, dobivene kuhanjem K-5, pošto je koncentracija kemikalija kod ove zadnje za 5% manja nego kod prve. Međutim to nije slučaj iz razloga, što je kuhanje K-11 vršeno sa neprebranim drvetom, tj. u materijalu je bilo puno kvrgi, kore i velikih komada iverja. Isti je slučaj i sa kuhanjem K-10, mada je kod ovog vreme provedeno kod maksimalne temperature najdulje, tj. 5 časova. I kod ovog kuhanja dobivamo veoma slaba mehanička svojstva i usprkos dugog delovanja kemikalija i to također iz razloga, što iverje nije prebrano.



Slika 3 Figure

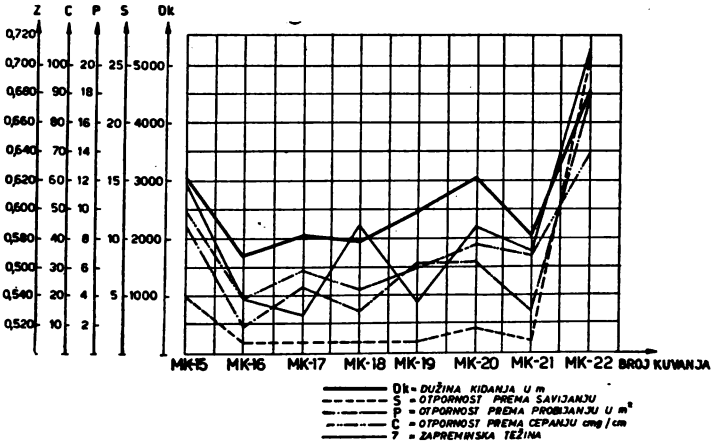
Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vazdušno uhog iverja kod 40° SR
 Mechanical properties of semichemical pulp from air dry chips at 40° SR

Od mehaničkih osobina najslabija je otpornost prema savijanju, koja ni kod ekstremne koncentracije od 48% natrijumsulfita ne prelazi 73. To je međutim potpuno u skladu sa strukturom mase hrasta, tj. sa kratkoćom vlaknaca tog drveta. Ova osobina ali nema značaja, ukoliko se ova polukemijska celuloza želi preraditi u srednji valoviti sloj kartonske ambalaže.

Karakteristična je za polukemijsku celulozu njena krutost, koja stoji u vezi sa visokim sadržajem lignina. Ovo je svojstvo međutim čak i poželjno kod formiranja valovite, lepenke.

Kako rečeno, najbolja mehanička svojstva pokazuju polukemijska celuloza kuhana iz vazdušno suhog iverja pod brojem K-1. Međutim ovdje je utrošak kemikalija previsok a prinos prenizak, što ide na štetu ekonomičnosti. Protiv prihvatanja kuhanja sa visokim koncentracijama kemikalija govori i činjenica, da su kemikalije u otpadnom lugu za daljnje iskorišćavanje potpuno izgubljene, budući da zasada ne postoji efikasan način regeneracije kemikalija. Uparivanjem i spaljivanjem crnog otpadnog luga može se dobiti zasada masa, koja se može upotrebljavati samo kod sulfatnog postupka, budući da se regeneracijom dobivaju sulfidi a ne sulfiti. Prema tome previsoke koncentracije sulfita skupljaju proces.

Zato, kao najpovoljnije kuhanje iz vazdušno suhog iverja se pokazuje K-12, kod kojeg je prinos relativno dobar, vreme kuhanja je kratko, odnos tekućina: drvo je povoljan za dobro iskorišćenje kuhača, a mehanička svojstva su također dobra u odnosu na ostala kuhanja.



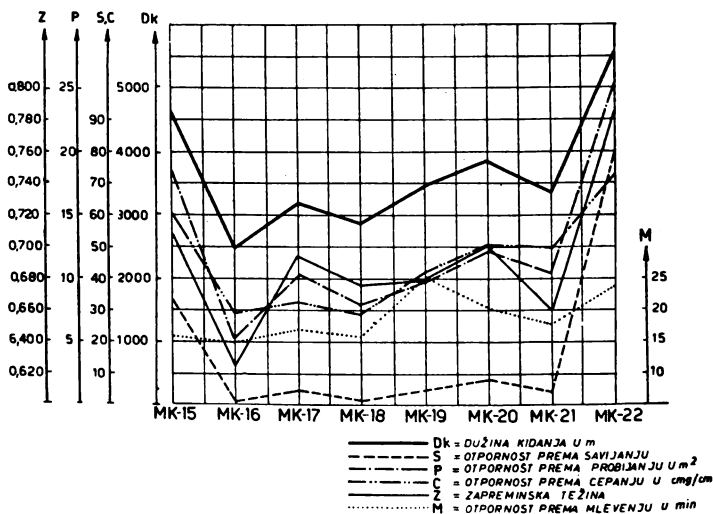
Slika 4 Figure

Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vlažnog iverja kod 20° SR
Mechanical properties of semichemical pulp prepared from wet chips at 20° SR

Što se tiče mehaničkih svojstava polukemijske celuloze dobivene iz mokrog iverja vidimo, da su ova nešto slabija, nego kod polukemijske celuloze dobivene iz vazdušno suhog iverja. Jasno se to vidi ako se uporede kuhanja K-12 i MK-19. Kod oba kuhanja je koncentracija sulfita 20%, a i ostali su uslovi slični, međutim kod prvog je dužina kidanja za 1000 m, broj savijanja za 26, te otpornost prema probijanju za 7 m² veća, nego kod drugog.

Kod mokrog iverja je otežano delovanje sulfita na lignin, verovatno iz razloga, što su pore drveta delimično začepljene taninom, koji u mokrom stanju ima veći disperzitet, i time sprečava nesmetan prilaz srednjim lamelama. Sem toga na mokrom iverju se nahvata mnogo prašine i sitne kore, koja se prebiranjem ne da odstraniti i to je jedan od razloga slabijoj kvaliteti polukemijske celuloze dobivene od mokrog iverja.

Vreme penetracije od 30 minuta prije zakuhavanja na maksimalnu temperaturu se pokazalo kao prekratko, kao što se to vidi iz tablice 5, gdje kuhanja MK-16, MK-17 i MK-18 pokazuju slabe mehaničke osobine kod srednjih koncentracija sulfita. Razlog tome jeste taj, što mokro iverje sadrži u velikom suvišku vode u lumenu i celijskim zidovima, uslijed čega je otežana difuzija tekućine za kuhanje. Kuhanje MK-15 daje doduše polukemijsku celulozu sa dobrim mehaničkim svojstvima, ali je koncentracija sulfita visoka, a prinos je veoma slab.



Slika 5 Figure

Mehanička svojstva polukemijske celuloze iz vlažnog iverja kod 40° SR
Mechanical properties of semichemical pulp prepared from wet chips at 40° SR

Kuhanje MK-21 je vršeno sa većom koncentracijom sulfita, nego kuhanje MK-20, ipak su mehanička svojstva polukemijske celuloze dobivene od MK-21 slabija, od one dobivene od MK-20. S jedne strane to je dokaz da je penetracija bila prekratka, a s druge strane ni iverje nije bilo pre kuhanja probrano.

Kuhanje MK-22 je vršeno od kestenovog iverja i dobivena polukemijska celuloza ima relativno veoma dobra mehanička svojstva u odnosu na koncentraciju upotrebljenog sulfita.

Najpovoljniji se uslovi kuhanja pokazuju kod *MK-20*, gdje je utrošak sulfita doduše nešto veći nego kod kuhanja *K-12*, no mehaničke osobine su još relativno najbolje u okviru kuhanja iz mokrog iverja, ne uzimajući u obzir kuhanje *MK-15*, gdje je utrošak sulfita previsok.

Mokro iverje pre kuhanja svakako treba oprati, da bi se odstranila sitna onečišćenja, koja negativno utiču na mehaničke osobine gotove polukemijske celuloze. Kod vazdušno suhog iverja ove nečistoće će se odstraniti samim prebiranjem kroz sita. Budući da je tokom pokusa dobivena polukemijska celuloza razvlaknjena u mokrom defibreru, to su mehanička svojstva općenito ispala niža, nego u slučaju, kad bi razvlaknjenje bilo vršeno u rafineru.

Z a k l j u č a k

Rezimirajući rezultate pokusnih kuhanja izluženog hrastovog iverja možemo konstatovati sledeće:

1) Vazdušno suho iverje mora prije kuhanja biti probrano, dok mokro iverje mora biti i prano.

2) Odnos tekućina: drvo nema efekta na mehanička svojstva polukemijske celuloze.

3) Prinos ovisi od koncentracije natrijumsulfita i vremena kuhanja.

4) Belina raste proporcionalno sa koncentracijom natrijumsulfita.

5) Najbolje mehaničke osobine se dobivaju kod kuhanja sa visokim koncentracijama natrijumsulfita. Za proizvodnju srednjeg valovitog sloja kartonske ambalaže potpuno odgovara polukemijska celuloza dobivena iz vazdušno suhog iverja kuhanjem sa 20% natrijumsulfita i 6% natrijumbikarbonata uz ostale uslove navedene kod *K-12* u tablici 1, odnosno polukemijska celuloza dobivena iz mokrog iverja kuhanjem sa 23% natrijumsulfita i 6% natrijumbikarbonata uz ostale uslove navedene kod *MK-20* u tablici 2.

I z v o d

Izvršena su pokusna kuhanja izluženih hrastovih rezanaca sa natrijumsulfitom i natrijumbikarbonatom u rotirajućem pokusnom kuhaču. U posebnom nizu kuhanja su kuhani mokri, a u posebnom nizu vazdušno suhi rezanci. Kuhanja su vršena sa 8—48% natrijumsulfita i 3—12% natrijumbikarbonata kod 165—170° u trajanju od 2,5—5 časova. Iskorišćenja su se kretala od 61—74,5%. Najbolja mehanička svojstva su pokazivale celuloze kuhane sa najvišim koncentracijama kemikalija. Za proizvodnju srednjeg valovitog sloja kartonske ambalaže odgovaraju još celuloze dobivene kuhanjem sa 20—23% natrijumsulfita i 6% natrijumbikarbonata.

Fabrika celuloze
Prijedor

Primljeno 11 septembra 1956

S U M M A R Y

Neutral Semichemical Pulp from Extracted Oak Chips

by

Anton Donat

Extracted oak chips have been cooked by the neutral sulphite process with sodium sulphite and sodium bicarbonate in a rotary digester. Air dry and wet chips have been cooked in separate series. The concentration of the chemicals varied from 8—48% (sodium sulphite) and 3—12% (sodium bicarbonate) on a. d. basis of the wood. The cooking time was 2,5—5 hours at 165—170°C. The yields obtained were 61—74,5%. The best strength properties have been reached with the highest chemical concentrations. For the manufacture of corrugating board there can be obtained pulps good enough in strength properties by cooking the extracted chips with 20—32% sodium sulphite and 6% sodium bicarbonate.

Sulphite Pulp Mill
Prijedor

Received September 11, 1956

Литература

- 1) *Casey, J. P.*, Pulp and Paper, knj. I, str. 206—213
- 2) *Pulp and Paper Manufacture*, knj. II, str. 535—541, izdanje Joint textbook committee of the paper ind. Canada
- 3) *Flinn, E. S.*, Unbleached neutral semichemical pulping, Paper Trade J., 22 oktobar 1954, str. 30—31
- 4) *Field, H. L.*, Production of bleached NSSC pulp, Paper Trade J., 22 oktobar 1954, str. 36—38
- 5) *Knechtges, R. G.*, Continuous prod. of unbleached NSSC pulp, Paper Trade J., 22 oktobar 1954, str. 32—34
- 6) *Chidester, H. G.*, Pulping processes for Northeastern hardwoods, Paper Trade J., 15 oktobar 1954, str. 56—59
- 7) Better fibers — Reports:
 - Br. 5 i 6: *Sapp, J. E.*, The production and refining of semichemical pulp for corrugating board
 - Br. 10: *Baker, B. W.*, Semichemical pulping
 - Br. 11: *Sapp, J. E.*, Semichemical process flowsheets.

E R R A T A

**ПРОИЗВОДИ ДОБИВЕНИ ПРИ ОКСИДАЦИЈИ
2,4-ДИОКСИХИНОЛИНА И ЊЕГОВИХ ДЕРИВАТА**

од

Ђорѓа Стефановића, Петра Прекајског и Михаила Љ. Михаиловића

Oxidation Products of 2,5-Dihydroxyquinoline and Related Compounds

by

Gjorgje Stefanović, Petar Prekajski and Mihajlo Lj. Mihailović

Страна (Page) 160, ред (line) 10 одоздо (from the end),
место (replace) 172 *ml*, треба (by) 672 *ml*.

Страна (Page) 160, ред (line) 7 одоздо (from the end),
место (replace) 328 *ml*, треба (by) 3286 *ml*.

Страна (Page) 161, ред (line) 7 одоздо (from the end),
место (replace) 7 *g*, треба (by) 6,57 *g*.

„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
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Paula Putanov</i> : Kalomel- und Sulfatelektrode in wasserfreier Essigsäure, in Pyridin, in α -Picolin, in 2,4-Lutidin und in 2,6-Lutidin	268
<i>Natalija Belegišanin</i> : Fluorescence of Cerium in Sodium Fluoride Melts....	276
<i>Aleksandar Horovic</i> and <i>Anka Jevtović</i> : Chromatographic Investigations of the Composition of „Crude Fibre“ of various Kinds of Wheat	281
<i>Slobodan Ristić</i> , <i>Stanimir Arsenijević</i> and <i>Vukica Milutinović</i> : The spectrochemical Determination of Rb and Cs in the Mineral Waters of Niška Banja	291
<i>Marija Kraččinović</i> und <i>Miro Arsenijević</i> unter Mitarbeit der Assistenten: <i>Jovanka Jovanović</i> , <i>Boris Prohaska</i> und <i>Mladen Bravar</i> : Beitrag zur Untersuchung der schädlichen Wirkung von Schwefeldioxyd auf die Vegetation in der Umgebung des Kupferbergwerkes in Bor.....	306
<i>Anton Donat</i> : Neutral Semichemical Pulp from Extracted Oak Chips	320

Comité de Rédaction:

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 (Mičović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac*
 Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 Уредништво прихватило 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.

Затлава 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1956 годину, за књигу 21 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара

а за иностранство **2.400** девизних динара, односно у инострану валуту еквивалент 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. факс 494, телефон 44-728.

Штампа Београдски графички завод — Београд

540.57
2

THE JOHN CRerar LIBRARY
MAR 10 1959

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Уредништво:
Булевар Револуције 73
Београд

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Rédaction:
73, Boulevard de la Révolution
Beograd

1 9 5 6

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

САДРЖАЈ

	Страна
<i>Satec Maks</i> : Pot do jugoslovanskega metalurškega koksa	325
<i>Божидар Пойовић</i> : Преглед радова на производњи кокса из домаћих сировина	331
<i>Олеј А. Подијани</i> : Петрографија домаћих лигнита	363
<i>Божидар Пойовић</i> и <i>Љубомир Новаковић</i> : Утицај геолошке старости, генезе и услова вештачког угљенисања на термичко разлагање угљене супстанце	395
<i>Божидар Пойовић</i> , <i>Љубомир Новаковић</i> и <i>Нада Геоздаревић</i> : Утицај вештачког угљенисања, генетског порекла и геолошке старости на хемиске особине и промене угљене материје	407
<i>Љубица Љ. Арсин</i> и <i>Најшалија О. Павловић</i> : Садржај испарљивих материја у зависности од температуре коксовања и састава минералних материја у угљу. I.	417
<i>Љубица Љ. Арсин</i> : Садржај испарљивих материја у зависности од температуре коксовања и састава минералних материја у угљу. II.	425
<i>Љубица Љ. Арсин</i> и <i>Љиљана М. Бркић</i> : О минералним материјама неких наших угљева	435
<i>Љубица Љ. Арсин</i> и <i>Борисав М. Мирковић</i> : Критички осврт на израчунавање топовости пепела из хемиске анализе	443
<i>Љубица Љ. Арсин</i> : Једна бржа метода за одређивање пепела у угљу	457
<i>Љубица Љ. Арсин</i> : Утицај проветравања пећи за сагоревање на садржај пепела у угљу	463
<i>Живан Панковић</i> и <i>Нада Геоздаревић</i> : Садржај битумена у угљу и његове особине у зависности од растварача	471
<i>Живан Панковић</i> и <i>Нада Геоздаревић</i> : Одређивање садржаја хуминских киселина у домаћим и страним угљевима	477
<i>Рајко Кавчић</i> : Кемична нагава продуктова хидрогенације гаškега премога	481
<i>Рајко Кавчић</i> : Производња кокса из домаћих лигнитов с помошћу делнега хидрирања	493
<i>Божидар Пойовић</i> и <i>Градимиr Павловић</i> : Полукокс лигнита као компонента у смешама за коксовање	501
<i>Божидар Пойовић</i> и <i>Љубомир Новаковић</i> : Оплемењивање сушењем лигнита из басена Колубара, Велење, Косово и Кичево	515
<i>Мира Мишировић</i> : Флотација угља из рудника »Ртањ« и »Јермак« домаћим и страним флотационним средствима	543
<i>Ђорђе М. Димитријевић</i> , <i>Јован С. Мишић</i> , <i>Невенка М. Ошалић</i> , <i>Милан Т. Стојсављевић</i> и <i>Бранко А. Табаковић</i> : Структурна анализа једне левдавске нафте	559
<i>Ђорђе Стефановић</i> , <i>Боривоје Терзић</i> , <i>Ана Секулић</i> и <i>Јелена Васиљевић</i> : Одређивање садржаја ароматичних угљоводоника у бензинској фракцији левдавске нафте	581
<i>Миодраг Миширашиновић</i> , <i>Ангелина Пујић</i> , <i>Анђелица Ђукановић</i> и <i>Слободанка Јермић</i> : Састав шкриљца Алексиначког басена и производа добивених пирогењем разлагањем	595

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 21 Volume

1956

Свеска 6, 7, 8, 9, 10 No

У овом петоброју штампани су радови из области угља, нафте и природног гаса, саопштени на V Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1956, које је Уређивачки одбор примио за објављивање у Гласнику хемиског друштва Београд.

Сматрали смо да је поред свих тешкоћа корисно да се ови радови објаве заједно, јер на овај начин боље долазе до изражаја постигнута нова сазнања и учињени напори на испитивању домаћих угљева и њиховог рационалног коришћења.

Београд, 15 новембра 1956 год.

Уређивачки одбор

Dans ce numéro quintuple sont publiés des travaux du domaine du charbon, du pétrole et du gaz naturel qui ont été communiqués au V Congrès des chimistes de la République Populaire de Serbie, au mois de janvier 1956, et qui ont été soumis au Comité de rédaction en fin de publication.

Nous avons estimé qu'il serait convenable de publier ces travaux ensemble, malgré maintes difficultés. Les nouvelles connaissances acquises et les efforts apportés aux investigations des charbons du pays et à leur utilisation économique deviennent de cette façon le plus manifestes.

Beograd, 15 novembre 1956

Le comité de rédaction

POT DO JUGOSLOVANSKEGA METALURŠKEGA KOKSA

od

MAKSA SAMECA

Leta 1919 je po končani prvi svetovni vojni razpadla avstro-ogrška monarhija. Ta po obliki svoje vladavine in po družabni ureditvi že dolgo časa zastarela država je tvorila ekonomsko zelo posrečeno kombinacijo industrijskih in agrarnih dežel. Z njenim razpadom nastale države, ki so bile ločene druga od druge po političnih in carinskih mejah, so se naenkrat znašle pred novimi gospodarskimi nalogami. Nekatere so podedovale bogate industrije, ostale pa so brez surovin brez zadostnih poljedelskih pridelkov, druge, kakor zlasti naša država, so ostale brez omembe vredne industrije so bile primorane kriti svoje potrebe na industrijskih produktih z uvozom. Vsakogar, ki mu je bila pri srcu blaginja našega ljudstva, je bolelo nesorazmerje med cenami uvoženih industrijskih proizvodov in cenami izvoženih surovin.

Takoj, ko je bil ustanovljen kemični institut ljubljanske univerze za prvo silo urejen, smo se lotili avtarkičnih problemov naše države. Med temi so stala vprašanja jugoslovanskih premogov v prvi vrsti. Tu moram povedati, da so v prejšnjih časih cenili vrednost premoga predvsem na podlagi kurilne vrednosti. Premog je torej pomenjal le iz davnih časov nakopičeno kalorično rezervo. Jugoslavija je razpolagala z zadostnimi količinami srednje dobrega premoga, ni pa imela kvalitetnega premoga za fabrikacijo koksa in ni imela tekočih pogonskih sredstev. Baš ta pa so postajala z rastočim razvojem motorizacije v javnem življenju in v vojski vedno večjega pomena.

Naše prve preiskave so bile zato usmerjene na vprašanje uporabnosti naših premogov za pridobivanje tekočih goriv.

Ena izmed poti, ki omogočajo dobiti iz nekaterih vrst premoga tekoča goriva je ravno omenjena pradedilacija.

Od narave premoga je odvisno ali so med hlapnimi tvarinami take, ki so uporabne, kakor tekoča pogonska sredstva in pa take, ki imajo večjo vrednost neposredno same, kakor na primer parafin. Po zelo številnih preiskavah smo dospeli do spoznanja, da je v naših premogih relativna količina hlapnih snovi in pa njihova kemična narava ravno na mejah onih vrednosti, ki so dovoljevale takrat tozadevnemu podjetju še kako rentabilnost. Več kakor polovica premogovne substance nastopa v obliki prahastega koksa, ki je

POT DO JUGOSLOVANSKEGA METALURŠKEGA KOKSA

od

MAKSA SAMECA

Leta 1919 je po končani prvi svetovni vojni razpadla avstro-ogrška monarhija. Ta po obliki svoje vladavine in po družabni ureditvi že dolgo časa zastarela država je tvorila ekonomsko zelo posrečeno kombinacijo industrijskih in agrarnih dežel. Z njenim razpadom nastale države, ki so bile ločene druga od druge po političnih in carinskih mejah, so se naenkrat znašle pred novimi gospodarskimi nalogami. Nekatere so podedovale bogate industrije, ostale pa so brez surovin brez zadostnih poljedelskih pridelkov, druge, kakor zlasti naša država, so ostale brez omembe vredne industrije so bile primorane kriti svoje potrebe na industrijskih produktih z uvozom. Vskogar, ki mu je bila pri srcu blaginja našega ljudstva, je bolelo nesorazmerje med cenami uvoženih industrijskih proizvodov in cenami izvoženih surovin.

Takoj, ko je bil ustanovljen kemični institut ljubljanske univerze za prvo silo urejen, smo se lotili avtarkičnih problemov naše države. Med temi so stala vprašanja jugoslovanskih premogov v prvi vrsti. Tu moram povedati, da so v prejšnjih časih cenili vrednost premoga predvsem na podlagi kurilne vrednosti. Premog je torej pomenjal le iz davnih časov nakopičeno kalorično rezervo. Jugoslavija je razpolagala z zadostnimi količinami srednje dobrega premoga, ni pa imela kvalitetnega premoga za fabrikacijo koksa in ni imela tekočih pogonskih sredstev. Baš ta pa so postajala z rastočim razvojem motorizacije v javnem življenju in v vojski vedno večjega pomena.

Naše prve preiskave so bile zato usmerjene na vprašanje uporabnosti naših premogov za pridobivanje tekočih goriv.

Ena izmed poti, ki omogočajo dobiti iz nekaterih vrst premoga tekoča goriva je ravno omenjena pradedilacija.

Od narave premoga je odvisno ali so med hlapnimi tvarinami take, ki so uporabne, kakor tekoča pogonska sredstva in pa take, ki imajo večjo vrednost neposredno same, kakor na primer parafin. Po zelo številnih preiskavah smo dospeli do spoznanja, da je v naših premogih relativna količina hlapnih snovi in pa njihova kemična narava ravno na mejah onih vrednosti, ki so dovoljevale takrat tozadevnemu podjetju še kako rentabilnost. Več kakor polovica premogovne substance nastopa v obliki prahastega koksa, ki je

neglede na kemizem že na podlagi fizikalnih lastnosti za metalurške svrhe neuporaben. Da pa je tak koks — imenujemo ga prakoks — za gotove druge namene zelo dobrodošel, tega takrat še nismo vedeli. Glavni del stroškov za investicije in za obrat bi torej moral nositi izkupiček iz hlapnega dela premoga. Postavili so sicer tozadevno poizkusno napravo v Velenju, vendar glede na rentabilnost ni dajala poguma za kreacijo velike industrije.

Poleg premogov ima naša država velikanske količine bituminoznega škrljavca, to je materijal, ki vsebuje poleg mineralnih snovi organske sestavine, katere je mogoče izgnati iz škrljavca z razgrevanjem približno tako, kakor izdestiliramo iz premoga pline, vodene in katranaste destilate.

Tudi temu naravnemu zakladu smo posvečali mnogo pozornosti, vendar je slično, kakor pri premogih, bogastvo škrljavcev na hlapnih organskih produktih nezadostno za ekonomično ali celo dobičkanosno obratovanje. Vsi ti zakladi so ostali takrat še neizkoriščeni in čakali da poseže po njih nova Jugoslavija.

Kakor sem že omenil, je bil glavni cilj takratnih preiskav, najti pot do tekočih goriv. Iz tega razloga smo potem, ko smo spoznali podrobnosti pradedilacije raziskovali možnost dobivati tekoča pogonska sredstva po metodi *Bergius*. Po tej ideji — imenujemo jo hidriranje — razgrevamo premog v dotiki z vodikom pod znatnim pritiskom do približno 500°. Nastalo reakcijsko maso potem destiliramo na običajen način. Uspeh je bil zelo ugoden. V obče smo dobili po tej poti devet krat toliko tekočih produktov, kakor pri običajni pradedilaciji in tudi relativna množina destilatov z nizkim vreliščem je neprimerno višja. Ker so bili rezultati dosti ugodni, smo pričeli resno misliti na inštalacijo velike naprave za hidriranje premoga in sicer tako, da bi na investicijah bila udeležena deloma država, deloma pa privatni kapital. Realizacija je zastajala na tem, da so bile naše študije izvršene na podlagi premoga iz trboveljskega bazena, ta pa leži tako blizu italijanske meje, da bi bilo bolj priporočljivo namestiti take drage naprave nekje v sredini države. Naravno, so v principu nasprotovali kreaciji take industrije tudi krogi, ki so bili zainteresirani na uvozu nafte in njenih destilatov.

Vrnili smo se zopet k študiju pradedilacije. Omenil sem že, da je prahast in pepela bogat polkoks pri pradedilaciji bolj breme, kakor pa ekonomsko pomemben produkt. V državah, v katerih se je pradedilacija vršila v industrijskih dimenzijah so skušali izrabiti polkoks kakor kurivo v posebno konstruiranih pečeh. Te peči imajo sicer prednost zelo enakomernega pogona; delajo brez dima, saj in smradu. Vendar je treba pri tej kurjavi dosti več pozornosti, kakor pa bi jo smeli pričakovati pri našem ljudstvu. Da bi pri naših prilikah dosegli za polkoks kolikor toliko usrezajoče cene, smo skušali odstraniti vsaj del pepela in polkoks potem spraviti v promet v obliki briketov. Pri poizkusih pepel vsaj delno odstraniti, smo prišli do zanimivega in važnega odkritja, da se namreč v številnih slučajih posreči to čiščenje na polkoks mnogo lažje, kakor na premogu samem

Opirali smo se na flotacijo. Pri tem postopku mešamo fino zdrobljen premog ali polkoks z vodo, dodamo malenkost takih sredstev, ki se premoga primejo in imajo lastnost tvoriti z vodo in zrakom pene. Pri upihavanju zraka in mešanju en del materiala splava v penah na površino vode; tam pene odstranimo. V njih nabrani premogovni material, je v ugodnih primerih mnogo bolj čist, kakor prvotni. Izkazalo se je, da se da polkoks zelo dobro flotirati, medtem, ko je ta operacija s takratnimi sredstvi pri premogih odpovedala. Brez dodatkov se polkoks ne da briketirati, pač pa se to posreči z dodatkom smole in primernim stiskanjem. Tako dobljeni polkoks-briketi so predstavljali odličnen kurilni material.

Prišli smo na idejo te brikete razgrevati na zelo visoke temperature (1000°), kakor se to godi v koksarnah in s tem odstraniti večino hlapnih snovi, In res . . . *dobili smo sive, trde, nekoliko zveneče brikete, ki bi bili po svojem kemizmu in po svojih kemičnih lastnostih uporabni kakor gorivo v visokih pečeh.*

Imeli smo še mnogo truda in dela. Treba je bilo najti pravo finočoo zrn v polkoks, pravo razmerje med polkoksom in smolo, pravilno predpripravljeno smolo, ustrežajoč pritisek pri briketiranju, primerno temperaturo in čas segrevanja pri drugi razkrojni destilaciji. Uspeh ni izostal. Dobili smo koksne brikete, ki bi bili po svojih fizikalnih in kemičnih lastnostih uporabni kakor gorivo v visokih pečeh.

Denarna kalkulacija stroškov za amortizacijo naprav odpisa, stroškov obratovanja in tako dalje je pokazala, da bi bil tak koks nekoliko dražji, kakor pa je bil takrat uvoženi koks, vendar bi mala zaščitna carina za uvoženi koks omogočala domači koksarni obratovati brez denarnih izgub.

Začetkom leta 1931 sem poročal takratni inspekciji zemaljske odbrane o svojih uspehih, poslal sem vzorce koks in zopet predlagal, da bi mešana družba državnega in privatnega kapitala zadevo preštudirala v polindustrijskih dimenzijah in končno ustanovila industrijo koks v naši državi. Dobil nisem nikakega odgovora. Zvedel sem pa sedaj po končani drugi svetovni vojni da je neki višji, zelo ugledni funkcionar omenjene ustanove nosil vzorce mojega koks s seboj in jih kazal raznim merodajnim krogom in privatnikom v Beogradu, kakor rezultat njegovega izuma.

Koncem leta 1931 sem poročal v Rudarskem in Topioničkem vesniku skupno z S. Radnai-em sledeče:

„Problem pridobivati metalurški koks iz jugoslovanskih premogov je ostal do danes nerešen. Kakor obče znano daje večina nam razpoložljivih vrst premoga pri razkrojni destilaciji prahast koks. Pa tudi premogi, katerih koks je več ali manj spečen za metalurgijo železa ne prihajajo v poštev, ker vsebujejo prevelike količine žvepla.

V zvezi z svojimi študijami o pomenu mineralnih komponent v rastlinskih koloidih in o izpremembi prekmolekularnih privlačnih sil z variacijo na površini molekularnih agregatov ležečih atomskih skupin preiskovali smo v našem inštitutu tudi vprašanja razpepeljevanja in koksanja naših premogov.

Ti poizkusi so dovedli do pozitivnega uspeha. Iz raznih premogov dravske banovine je mogoče po postopkih, ki so danes veleindustrijsko vpeljani, dobiti koks, ki odgovarja tudi pri metalurgiji železa stavljenim pogojem. V primer navaja analitske podatke kokska dobljena iz Hrastniškega premoga. Pepel.... 12 % Žveplo celokupno 1 do 1,3 % Žveplo vezano ... 0,3 %, Žveplo hlapno 0,1 do 1,0 % ... Trdnost 150 do 200 kg/cm².

Trdnost pri padanju: Po Westfalski metodi razpade 3,6% kokska na delce, ki so manjši od prvotnih; razpad se vrši po razpoklinah v koku. Prahu ni skoro nikakega.

Trdnost pri trenju: Po Breslauski metodi se razdrobi le 0,12% kokska. Pri transportu se koks ne upraši. Poroznost znaša 46,4%. Reaktivnost smo opredelili po metodi *Koppers* in jo primjerali z reaktivnostjo Ruhr-kokska. Naš koks daje skoro 100 krat večji plamen, kakor Ruhr-koks. Toplotni učinek 7000 do 7300 Kal/kg.

Započeto delo nadaljujemo tako v smeri veleindustrijskih poizkusov, kakor tudi upošteva druge doslej še nepreiskane premoge... ..“

Do konca druge svetovne vojne o dogodkih okoli kokska nisem čul ničesar. Med mojimi sotrudniki pri preiskavah o oplemenitenu premoga se je posebno odlikoval ing. Božo Popović. Po končani drugi svetovni vojni se sem z njim zopet srečal. Povedal mi je, da je nekaj let kasneje tudi on prišel do kokska in te koksne brikete pred komisijo uporabljal, kakor gorivo v plavžu. Rezultat je bil absolutno pozitiven; kljub temu pa so gotovi člani te komisije dali neresnično izjavo o poteku poizkusa. Ne smemo se čuditi, da je bil odpor proti vsakemu uspehu glede pridobivanja kokska iz domačega premoga velikanski; saj so zaslužili uvozniki kokska letno samo na provizijah milionske vsote!

Zemaljska odbrana je pa ne glede na to engajzirala Popovića v svojo ustanovo in mu poverila industrijske študije o predestilaciji naših premogov. V tem delokrogu je Popović imel priliko spoznati v Nemčiji, Belgiji in Angliji tozadevne naprave in je v principu zastopal isto zamisel o pomenu predestilacije premoga za našo državo, kakor sem to zastopal jaz.

Ker se je po končani drugi svetovni vojni naša državna uprava odločila ustanoviti v naši državi veliko industrijo, je postala pozorna tudi na mene in Popovića; veliko zaslugo ima zlasti ing. Dular, ker je kot pomočnik ministra za rudarstvo spravil problem domačega metalurškega kokska zopet v tek.

Z razširitvijo meje naše države proti zapadu smo pridobili nova premogovna ležišča in problem domačega kokska je bilo mogoče sedaj drugače prijeti, kot v predaprilski Jugoslaviji. S Popovićem sva se skupno lotila novih nalog in v prijateljskem sodelovanju tekom dveh let dosegla še mnogo bolj zadovoljive rezultate, kakor pa so bili mogoči s premogovnim materijalom predaprilske Jugoslavije.

Sedaj bo dobro, da za nepoučene poslušalce povem prav preprosto, kako prav za prav „klasičen“ koks nastaja. Vemo, da ni

vsak premog za to uporaben. Premog se namreč mora pri razgrevanju omehčati in po oddaji hlapnih snovi zopet strditi. Pri tem pa mora nastati zelo trda, luknjičava toda nepenasta masa, katere končni volumen ne sme biti dosti večji od prvotnega. Pravimo, da se premog med kokiranjem „speče“, rekel bi izpremeni se skozi in skozi.

Premogov s takimi lastnostnimi baš ni veliko več na razpolago, zato so povsod pričeli izdelovati metalurški koks iz mešanic premogov, ki dajejo prahasti koks in takih, ki sicer spečejo, pri tem pa svojo prostornino nabuhnejo in prehajajo v drobljivo luknjičasto maso. Na tej podlagi, se je premogovna osnova za fabrikacijo koks zelo povečala. Poleg teh fizikalnih pogojev za fabrikacijo metalurškega koks pa igrajo odločilno vlogo, še kemični pogoji. Koks namreč ne sme vsebovati večje količine pepela in žvepla.

Najini prvotni projekti so bili osnovani na naših predvojnih izkušnjah in so sloneli na dvostopnem postopku: premog... polkoks... polkoks briketi... metalurški koks. Četudi je bila ta fabrikacija glede na množino in važnost postranskih produktov absolutno mogoča, sva s Popovičem vodila preiskavo dalje in končno našla pogoje, da dobimo metalurški koks iz naših premogov v običajnem enostopnem postopku in kar je senzacionalno za svet, celo na bazi lignitov.

Najino recepturo smo kontrolirali v naših domačih plinarnah pa tudi v inozemstvu in končno so v inštitutu profesorja *Rekarja* z študijami na malem plavžu potrdili faktično uporabnost našega koks kakor gorivo v plavžu.

Če takole na kratko poročam o delu skoro desetih let, poslušalci ne bodo imeli niti približne slike o obsegu potrebnih poizkusov, o trudu in o skrbeh, ki so trajno spremljale delo. Naj navedem le en primer. Našo recepturo za fabrikacijo domačega koks smo imeli končano. Krasni vzorci koks so ležali pred nami in pristopili smo k izdelavi večje količine. Z največjo skrbnostjo smo pripravljali posamezne premoge, jih mleli in čistili. Toda čim dalj je delo teklo, čim skrbneje pripravljen je bil izhodni premog tem slabši je postajal koks in nekaj mesecev po pričetku te faze dela smo dobivali v kemičnem oziru sicer prvovrsten koks, v fizikalnem oziru pa je bil popolnoma neraben, sledili so tedni težkih skrbi, novih študij in dela; končno pa smo vendar prišli na sled novemu spoznanju: da se namreč premogi, ki jih rabimo za proizvodnjo našega koks s časom močno izpreminjajo. Potem, ko so zapustili svojo hladno podzemno skrivališče in prišli na dan in zrak, doživljajo take izpremembe, da postanejo za naše zahteve nerabni. Ko smo vse te podrobnosti spoznali, smo se naučili obvladati tudi pogoje, da pride premog iz jame v svoji prvotni kvaliteti do koksne peči.

Zavedam se, da ta moja historična skica poslušalca ne bode zadovoljila. Laika ne, ker je stvar sama na sebi pusta in se bi težko znašel med problemi in rešitvami, strokovnjaka še manj, ker bi zastonj iskal v poročilu to, kar je novega in bistvenega. Eno bode razumel, da baš tega, kar bi želel čuti in bi ga res zanimalo povedati ne smem...

Povzetek

Dan je pregled doseženih rezultatov in raziskovalnih del o možnostih dobivanja kokska iz domačih premogov.

Kemični inštitut „Boris Kidrič“
Slovenske Akademije znanosti in umetnosti
Ljubljana

ZUSAMMENFASSUNG

Der Werdegang des jugoslawischen metallurgischen Koksens

von

Maks Samec

Es wurde eine Übersicht über die erzielten Resultate und die Arbeiten an der Untersuchung einheimischer Kohlen in Bezug auf ihre Verwendbarkeit für die Kokserzeugung gegeben.

Chemisches Institut „Boris Kidrič“
der Slowenischen Akademie der Wissenschaften
und Künste
Ljubljana

Starejše publikacije

- 1) Samec M., Maidel, J., Tehnički list, 1926, 1
- 2) Samec, M., Tehnički list, 1927, 237
- 3) Samec, M., Guzelj, L., Kavčič, R., Rudarski i topionički vesnik, 1929, 62
- 4) Samec, M., Rudarski i topionički vesnik, 1929, 265
- 5) Samec, M., Rudarski i topionički vesnik, 1930, 547
- 6) Samec, M., Kolloid Zeitschrift, 1930, 96
- 7) Samec, M., Rudarski i topionički vesnik, 1931, 201
- 8) Samec, M., Radnaj, S., Rudarski i topionički vesnik, 1931, 376
- 9) Samec, M., Kolloid Zeitschrift, 1932, 22
- 10) Popovič, B., Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1953, 3
- 11) Hadži, D., Popovič, B., Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1953, 14
- 12) Popovič, B., Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1953, 15
- 13) Lavrenčič, B., Rejsner, M., Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1953, 72
- 14) Gasperini, A., Samec, M., Skledar, Š., Razprave Slov. akad. znanosti, V/4 1953, 55
- 15) Samec, M., Skledar, Š., Razprave Slov. akad. znanosti, 1953, 45
- 16) Lavrenčič, B., Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1954, 12
- 17) Hadži, D., Kavčič, R., Samec, M., Brennstoffchemie, 1954, 44
- 18) Dermelj, M., Jenčič, S., Samec, M., Vestnik slov. kem. društva, 1955, 83
- 19) Samec, M., Bull. Sci. Jugosl., 1955, 46
- 20) Popovič, B., Samec, M., Nemški patent Št. 830635 Kl 10 a Gr. 8

ПРЕГЛЕД РАДОВА НА ПРОИЗВОДЊИ КОКСА ИЗ ДОМАЋИХ СИРОВИНА

од

БОЖИДАРА ПОПОВИЋА

Са испитивањима могућности производње кокса из југословенских угљева почео сам 1928 године у лабораторији бивше Југословенске дестилације дрва д. д. у Теслићу. Као полазне сировине служили су мрки угаљ и прашина дрвеног ђумура.

Мрки угаљ

У саставу предузећа у Теслићу био је рудник мрког угља Рудопоље. Постављен је задатак, да се нађе могућност рационалнијег коришћења мрког угља из рудника Рудопоље него што је његово сагоревање под котловима. После информативних испитивања у којима је извршена хемиска анализа угља, дестилација на нижој и вишој температури, могућност чишћења, радови су обустављени. Квалитет угља као и продуката који се из овога добијају био је такав, да се нису могли очекивати повољни резултати.

Прашина дрвеног ђумура

Друга сировина за коју је требало наћи рационалну употребу била је прашина дрвеног ђумура. По хемиској анализи (садржај пепела 1,5—3%, а сумпора у траговима) прашина дрвеног ђумура претстављала је одличну сировину за производњу металуршког кокса. Трбало је само претворити је у крупне и чврсте комаде. Покушао сам да путем брикетирања прашине дрвеног ђумура добијем комаде, а путем коксовања брикета потребну чврстоћу. Систематским испитивањима у којима је проучавана најповољнија зрновитост прашине дрвеног ђумура, врста и количина везива као и притисак, добивени су позитивни резултати. Брикетирањем мешавине прашине дрвеног ђумура са 7—10% катрана из дрвета и 7—10% смоле произведене из катрана, добивен је брикет чврстоће која је потребна да се може транспортовати до пећи за коксовање, као и да може поднети загревање и трење у пећи, а да се не распадне. Коксовањем овако добивеног брикета добивен

је кокс брикет, који је по чврстоћи одговарао коксу, а по хемиском саставу је био много бољи од металуршког кокса. На тај начин добивен је кокс брикет, гориво за производњу специјалног сировог гвожђа. Опити су вршени само у лабораторији. Полуиндустриско проверавање у лабораторији добивених резултата извршено је 1934 год. у Немачкој.

Средином 1934 године сазвана је конференција у Инспекцији земаљске одбране бившег Министарства војске и морнарице на којој је испитивана могућност производње кокса из домаћих сировина. На тој конференцији су пок. др. *Сиван Ружичка* и др. *Павле Јовановић* изложили резултате испитивања која су они вршили са тимочким угљем. Брикетирањем мешавине тимочког угља са катраном и смолом и коксовањем брикета добили су они чврст кокс брикет. И ти огледи су вршени само у лабораторији и требало их је полуиндустриски проверити. После излагања резултата који су добивени са прашином дрвеног ђумура у Теслићу, решено је да се резултати који су добивени у лабораторији како са дрвеним ђумуром тако и са угљем из Тимочког басена провере полуиндустриски. Како у то доба није постојала могућност да се полуиндустриска испитивања изводе у Југославији, Инспекција земаљске одбране се споразумела са немачком фирмом *Gute Hoffnungshütte* из *Oberhausen*-а да се потребна испитивања изврше у Немачкој. Решено је да се пошаљу у *Oberhausen* потребне количине дрвеног ђумура, катрана из дрвета, смоле из катрана из дрвета и тимочког угља. Са ђумуром и тимочким угљем имале су се извршити полуиндустриске пробе под контролом комисије чији су чланови били: пок. др. *Сиван Ружичка*, пок. др. *Павле Јовановић*, др. *Duret*, професор Високе техничке школе у Берлину и *ing. Божа Појовић*.

18-ХП-1934 године одржан је први састанак комисије у *Oberhausen*-у са стручњацима фирме *Gute Hoffnungshütte* и израђен програм испитивања. Одлучено је да се прво испроба да ли се постојећи уређаји за производњу брикета из каменог угља могу употребити за производњу брикета из мешавина тимочког угља и дрвеног ђумура са смолом и катраном из дрвета. Постојећа брикетница се састојала из уређаја за мешање, уређаја за загревање мешавине и тањирасте пресе за брикетирање. Уређај за загревање је био отворен и загревање је вршено директно пламеном. Самлевено је по 5 тона тимочког угља и дрвеног ђумура, припремљена мешавина и извршени огледи брикетирања. Огледима је утврђено:

- 1) да уређај за загревање какав је у употреби за загревање мешавине каменог угља, смоле и катрана из каменог угља не одговара за загревање мешавина дрвеног ђумура са смолом и катраном из дрвета. Смола и катран из дрвета имају нижу тачку палења услед чега се мешавина пали при директном загревању пламеном.
- 2) да пресе за брикетирање каменог угља одговарају за брикетирање тимочког угља, али не одговарају за брикетирање дрвеног ђумура. Разлог овоме је велика разлика у спец. тежини дрвеног ђумура и каменог угља. Услед те разлике форма пресе се слабије

пуни дрвеним ђумуром што има за последицу нижи притисак. Са каменим и тимочким угљем добивен је у преси притисак од 200—250 *atm*, док је при употреби дрвеног ђумура овај износио свега 50—70 *atm*.

После ових огледа решено је да се испита: а) најпогоднији систем пресе за брикетирање дрвеног ђумура; б) најповољнија зрновитост тимочког угља, као и дрвеног ђумура за брикетирање и в) најповољнији однос везива (катрана и смоле).

За брикетирање дрвеног ђумура показао се као повољан систем пресе код које се притисак може повећавати без обзира на пуњење, тј. пресе код које се може притисак у току рада повећавати без обзира на количину материјала који се пресује. За огледе употребљена је хидраулична преса са притиском до 2.000 *atm*.

Најповољнија зрновитост тимочког угља за брикетирање је испод 2 *mm*, а за брикетирање дрвеног ђумура испод 1 *mm*.

Количина везива за брикетирање тимочког угља је 4% смоле и 10% катрана, а за брикетирање дрвеног ђумура 7% смоле и 10% катрана.

Брикети добивени из мешавине како тимочког угља у наведеном односу са везивом, тако и дрвеног ђумура дали су брикете довољне чврстоће да могу бити коксовани. Коксовање овако добивених брикета вршено је у лабораториској електричној пећи, у полуиндустриској пећи система *Otto* и у нормалној коксној комори. Огледи у нормалној коксној комори вршени су на тај начин, што су брикети стављани у специјалне лимене сандуке у количини од 100 *kg* и сандуци са брикетима у нормалну коксну комору. Преко сандука са брикетима унет је у комору нормални коксни угаљ. Испитивања су дала позитивне резултате. Добивени су кокс брикети, који су по чврстоћи одговарали металуршком коксу, а по хемиском саставу кокс брикети из дрвеног ђумура су били знатно бољи, док су кокс брикети из тимочког угља имали приближно исти хемиски састав као и нормални кокс.

Искоришћење при коксовању брикета из дрвеног ђумура износило је: 67,3% кокса, 4,3% катрана, 1,4% лаких угљеводоника и 27% гаса + губитак.

То су били први огледи извршени у полуиндустриском обиму за добијање кокса из домаћих сировина. Пројекат са понудом за подизање коксаре за производњу кокса из дрвеног ђумура је био израђен. Иако су резултати испитивања дали позитивне резултате није ниједан поступак искоришћен.

Други полуиндустриски оглед за производњу кокса из домаћих сировина извршен је у јануару 1935 године у *Corby*-у у Енглеској код фирме *Brassert*. У присуству исте комисије која је вршила огледе у Немачкој извршени су и огледи у Енглеској. Као сировина за производњу кокса по енглеском поступку узет је угаљ из Сењског басена, катран из дрвета добивен у дестилацији дрва у Теслићу и сулфитна лужина из фабрике целулозе, као и асфалт.

Принцип енглеског поступка за добивање кокса из угља који не коксује састојао се у коксовању мешавине угља, асфалта и лаког угља у односу 1 део угља, 1 део асфалта и 0,15 делова лаког угља. Коксовање се врши у пећима специјалне конструкције, које су загрејане на 1300°. То су 1 *m* ниске, 3 *m* широкe и 10 *m* дуге пећи. Бочни зидови су засвођени. Пећи се загревају помоћу гаса, који сагорева у каналима уграђеним у поду пећи, тако да се загревање врши одоздо. Мешавина угља, асфалта и лаког угља се загреје у посебним казанима, тако да постане течна. Тако загрејана мешавина се пумпа у пећи кроз отвор који се налази на своду пећи. Пећ се пуни мешавином до висине од 50—60 *cm*. Пуњење једне пећи траје 2 часа, а коксовање 12 часова. Температура у своду пећи после пуњења износи 450° и пење се за време коксовања до 730°. После завршеног коксовања, кокс се истискује помоћу нарочите машине у вагоне за хлађење кокса. Капацитет једне пећи је 10 *t* кокса за 24 *h*. Време коксовања је 9 часова. Гасови и паре, који се добивају при коксовању проводе се кроз хладњаке где се одвајају лаке, средње и тешке фракције. Лаке и средње фракције крекују се у посебним колонама, где се производи бензин. Тешке фракције, као и отпатци из колоне са једним делом средњег угља враћају се у процес за припрему мешавина. Количина бензина и тешких угља, као и гаса која се добива при крековању зависи од природе асфалта који се употребљава за припрему мешавине. Вишак гаса износи око 140 *m*³ на тону смеше угља и асфалта, а количина пречишћеног бензина 25—30 *kg*.

Оглед са угљем из Сењској басена

Оглед са угљем из Сењског басена вршен је у полуинду-стријској пећи капацитета 1 *t*/24 *h*. Пећ по конструкцији потпуно одговара нормалној пећи, само је у димензијама мања.

Угаљ је самлевен тако да пролази кроз сито од 80 отвора на *cm*². У мешалицу је стављено: 152 *kg* самлевеног угља, 192 *kg* самлевеног асфалта и 21 *kg* лаког угља. Лако угље је додато да би се смеша лакше пумпала. Овако припремљена смеша пумпана је у загрејану пећ и коксована. Цео ток коксовања са пуњењем трајао је 8 часова. Кад је престало развијање гасова и кад је постигнута потребна температура, кокс је истиснут и хлађен водом као што се ради у нормалним коксарима.

Добивено је:

127,2 <i>kg</i> кокса	тј. 34,80 %	на смешу
95,4 „ угља	тј. 26,14 %	„ „
45,0 „ воде	тј. 12,33 %	„ „
43,1 „ гаса	тј. 11,78 %	„ „

Губитак је износио 14,95%. Количина кокса прерачуната на угаљ износила је 83,35%, а добивено угље прерачунато на утрошено угље за припремање мешавине износило је 49,65%. Овако

висок губитак проузрокован је тиме што су саставни делови мешавине мерени при стављању у мешалицу. При пумпању мешавине у пећ извесна количина је заостала у мешалици и није могла бити измерена.

Особине полазног материјала и добивених продуката виде се из наведених анализа:

Анализа угља	Анализа асфалта	Анализа јаса	Анализа кокса
Влага 15,7 %	Сумпор 5,81 %	CO ₂ 4,1 %	Испарљиве 1,5 %
Испарљиве 37,2 %		незасићени угљовод. 18,4 %	С-везан 79,9 %
С-везан 35,8 %		CO 3,5 %	Пепео 18,6 %
Пепео 11,3 %		H ₂ 20,7 %	Сумпор 3,4 %
Сумпор 1,0 %		Засићени угљовод. 46,6 %	
		N ₂ 6,2 %	

Високи садржај пепела и сумпора у коксу долази услед високог садржаја пепела у угљу и сумпора у асфалту. Прањем угља и избором асфалта могу се ове слабе стране отклонити. Кокс је иначе по осталим особинама (чврстоћа, порозност) потпуно одговарао добром металуршком коксу.

Овај начин производње кокса давао је могућност употребе домаћих сировина само у угљу, а у везиву у оно доба не. Иако се наместо асфалта могла употребити пакура, катран из каменог угља, остаци код рафинерије нафте, катран из мрког угља, сулфитна лужина итд., ипак у оно доба нисмо у земљи имали толику производњу ових продуката, да би се са њима могао обезбедити рад коксаре. За производњу кокса по овом поступку било је потребно увести један део ових продуката за шта је био потребан знатан износ девиза. Услед тога ова могућност производње кокса није коришћена.

Иако су наведени поступци дали позитивне резултате нисам сматрао да је проблем производње кокса из домаћих угљева дефинитивно завршен. Наставио сам са испитивањима, која су имала за циљ, да се прошири сировинска база за производњу кокса употребом већег броја угљева него што је то дато испитаним поступцима. Обзиром на чињеницу, да су залихе лигнита много веће од залиха мрких и камених угљева, као и да је садржај сумпора у њима знатно нижи, почео сам са испитивањима могућности производње кокса из лигнита. Позитивни резултати коксовања брикета из дрвеног ђумура дали су правац у коме треба вршити испитивања са лигнитом. У првој фази рада требало је из лигнита добити производат сличан дрвеном ђумуру. То се постигло дестилацијом лигнита на средњој температури. Дестилацијом лигнита на температури од 800° добивени су полукокс, катран и гас. Полукокс је млевен, мешан са смолом из катрана и катраном и брикетан у преси са ниским притиском. Коксовањем брикета на вишој температури (1000°) добивен је кокс брикет. Утврђено је, да се чврстоћа кокс брикета знатно повећава, ако се мешавини која се брикетира

дода око 10% каменог угља, који јако надима. Најбољи резултати у погледу чврстоће како брикета, тако и кокс брикета добивени су са мешавином која се састојала из: 82% полукокса, 7% смоле, 1% катрана и 10% каменог угља. Производња брикета из мешавине наведеног састава, као и њихово коксовање вршено је у лабораторији без икакве тешкоће. Чврстоћа брикета била је већа него што је било потребно да брикет поднесе механичко оптерећење приликом транспорта и дестилације у пећи. Исто тако чврстоћа кокс брикета била је равна чврстоћи доброг металуршког кокса. Микум + 40 износио је око 80%. Међутим, ово су били резултати лабораториског испитивања. Индустриско проверавање резултата у лабораторији добивених вршено је у јулу месецу 1939 год. у Печују.

Да би се утврдила вредност поступка производње кокс брикета Дирекција бившег Југословенског челика је склопила споразум са немачком фирмом Didier Werke A. G. из Берлина за извођење полуиндустриских огледа. Фирма Didier Werke је предложила да се огледи изврше у Печују у Мађарској. Коксару у Печују је изградила фирма Didier за коксовање печујског угља. Коксара се састојала из батерије вертикалних комора са полу-континуираним радом и постројења за кондензацију. Решено је да се предлог фирме Didier прими и одређено да се за огледе употреби лигнит из рудника Креке, а камени угаљ из рудника Ртањ. Контрола огледа поверена је аутору.

Полуиндустриски огледи у коксару Печуј

Према израђеном програму требало је лигнит из рудника Крека осушити, дестилисати на средњој температури, добивени полукокс здробити, помешати са каменим угљем, смолом и катраном и брикет коксовати. У ту сврху упућено је у јуну месецу 1939 год. 700 t лигнита из рудника Крека. Лигнит је прво сушен у сушници у Варпалоти у аутоклавима по *Fleisner*-у. Сушени лигнит, који је садржавао око 15% влаге, превезен је у коксару у Печују, где је дестилисан на средњој температури. Дестилација је вршена у коксним коморама. Добивени полукокс је самлевен на крупноћу испод 2 mm, помешан са 10% каменог угља, 7% смоле и 1% катрана и брикетан у преси на ваљке у којој су произвођени брикети из печујског угља. Брикетисање смеше наведеног састава је ишло у нормалној преси на ваљке без икакве тешкоће. Брикетница је била удаљена око 2 km од коксаре, тако да је брикете требало превозити у вагонима до коксаре. За време манипулације превоза, истовара у дубоке бункере, транспорта у бункере на пећима, као и пуњење пећи брикети се нису распадали. Показало се, да је могуће добити брикете потребне чврстоће из мешавине полукокса из лигнита, каменог угља, смоле и катрана у наведеној сразмери у обичној преси на ваљке у којој се добивају брикети из каменог угља са везивом.

Произведени брикети су коксовани у коксним пећима са полу-континуираним радом. Добивени кокс брикети су потпуно

одговарали оним који су добивени у лабораторији. Чврстоћа кокс брикета је била добра. Микум + 40 био је преко 80%. На тај начин је индустријским огледима потврђена вредност лабораториских испитивања. Огледи су завршени у току јула 1939 год. Циљ испитивања је био, да се утврди, да ли је индустријски могуће добити кокс брикет задовољавајуће чврстоће. Није се водило рачуна о хемиском саставу кокс брикета. Кокс брикет је садржавао 18—20% пепела и 1,8—2,2% сумпора. Овако висок садржај пепела у коксу проузрокован је високим садржајем пепела у лигниту Крека. Лигнит који је употребљен за производњу кокс брикета није претходно чишћен. Висок садржај сумпора долазио је из каменог угља Ртањ. Чишћењем лигнита Крека могао се пепео у кокс брикету снизити на уобичајену садржину. Исто тако садржај сумпора у коксу смањењем удела угља Ртањ и заменом овог неким другим каменим угљем могао се одржати у границама нормалног кокса, јер је садржај сумпора у полукоксу лигнита Крека испод 1%.

Огледи у високој пећи у Варешу

Иако кокс брикети произведени у коксари у Печују по садржини пепела и сумпора нису одговарали нормалном коксу, упућени су у Жељезару Вареш, да се са њима изврше огледи у високој пећи. Огледи су извршени у току месеца августа и септембра 1939 год. Раду су присуствовали поред стручњака Југословенског челика, бивше Инспекције земаљске одбране и стручњаци фирме Brassert и Didier Werke. Количина од 120 t кокс брикета није била довољна да се добију оптимални услови за рад у високој пећи са кокс брикетом. Да би се избегле незгоде прелазило се постепено на употребу кокс брикета у засипу. Почело се са мешавином од 90% кокса и 10% кокс брикета. Постепено је количина кокс брикета повећавана, а кокса смањивана, док се није дошло на употребу самог кокс брикета. Оваквим радом, а услед мале количине кокс брикета пећ је радила само 24 h са кокс брикетом без нормалног кокса. За време рада показале су се извесне тешкоће у пећи. Страни стручњаци су били мишљења, да те тешкоће произилазе из високог садржаја пепела и сумпора. Стручњаци фирме Brassert гарантовали су да ће се са кокс брикетом моћи нормално радити у високим пећима. Потребно је само снизити сумпор и пепео у њему. Са стране југословенског стручњака захтевано је од фирме Didier Werke да изврши испитивања могућности снижења пепела у полукоксу, тако да овај у кокс брикету не износи више од 12%. Исто тако захтевано је да се да други облик брикетима. Одређено је да се ова испитивања врше са лигнитом Колубара, чија ће производна цена бити нижа од производне цене лигнита Крека, јер постоји могућност производње површинским откопом. Достављене су веће количине лигнита Колубара фирми Didier Werke са којима је ова извршила у Немачкој испитивања могућности смањења пепела. Извршена су лабораториска, а после полуиндустријска испитивања. Најбољи резултати су добивени путем ваздушне сепарације полукокса. Утврђено је, да се ваздушном сепарацијом

полукокса из лигнита Колубара може добити 65—70% полукокса са садржајем пепела испод 10%. Пошто је овај резултат сматран као позитиван затражено је од фирме Didier Werke да изради предпројекат са детаљном понудом за коксару капацитета 200.000 t кокс брикета годишње на бази колубарског лигнита, са инсталацијама за производњу толуола, бензола и дизел уља. Бивше Министарство шума и рудника одредило је стручну комисију, чији је члан био и аутор, која ће прегледати понуду и дати своје примедбе. Стављене примедбе фирма је узела у обзир и у допунама од 7 фебруара и 5 јуна 1940 године, као и елаборатом од 18 октобра дала коначан предлог.

Савет земаљске одбране је на седници од 26 септембра 1940 год. донео решење: »Да се подигне фабрика кокса на бази нашег лигнита и то у басену Колубаре, недалеко од Лазаревца, годишњег капацитета 200.000 t кокс брикета«. После овог решења стручна комисија је сачинила уговор за испоруку коксаре.

Према понуди фирме Didier Werke и елаборатима стручне комисије инвестиције за коксару са постројењима за дестилацију катрана, као и добивање чистог бензола и толуола износиле би 288,300.000.— дин. У коксари би се производило годишње 145.000 тона кокс брикета за металургију, 44.000 тона кокс брикета за индустрију, 4.125 тона бензола, 13.570 тона дизел уља, 1.254 тона смоле и 77,800.000 m³ гаса.

Уговор, који је израђен и на који је, после преговора, дала сагласност фирма Didier Werke, није ступио на снагу услед захтева бившег Министарства финансија, да се фиксира курс немачке марке према динару са даном потписа уговора и да тај курс важи за цело време плаћања рата, које се према уговору имало вршити у току од 2,5 године. Овакав услов је фирма могла узети само по одобрењу Немачке владе. Преговоре око овог услова прекинуо је рат. На тај начин ни ова могућност за производњу кокса из домаћих сировина није искоришћена.

После ослобођења предложио сам да се настави са радовима на подизању коксаре. Израђен је предпројекат за подизање коксаре у Колубарском басену за производњу кокс брикета, као што је то било намеравано пре рата. Паралелно са овим започео сам крајем 1945 год. са лабораториским испитивањима, која су имала за циљ, да се поступак за производњу кокса поједностави искључењем процеса брикетирања. Знатно повећање чврстине кокс брикета додатком каменог угља, који јако надима, довело ме је на идеју, да извршим огледе коксовања мешавина без брикетирања у којима ће бити повећана количина коксног угља. Како се у то доба располагало са врло оскудном опремом у лабораторији, ограничени су огледи на пробе коксовања у платинском лончићу. Извршена су испитивања мешавина свих врста наших угљева, чије су залихе веће, тако да би могли доћи у обзир за производњу кокса.

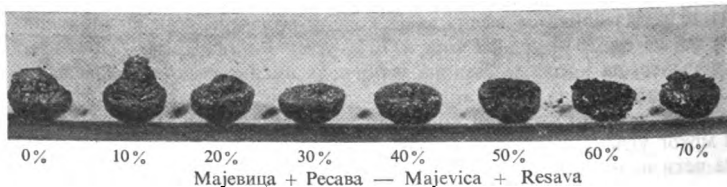
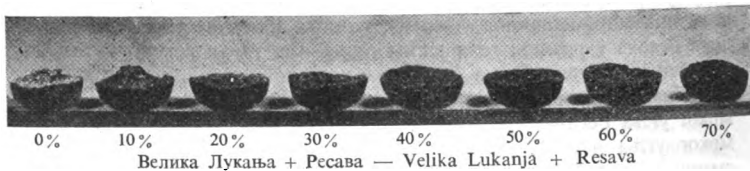
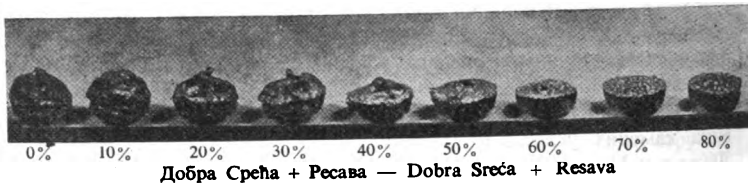
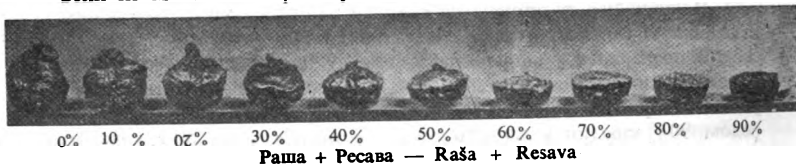
Као носиоци коксних особина узети су камени угљеви из рудника: Раша, Мајевица, Стражба, Ртањ, Добра Срећа, Јарандо, Велика Лукања и Рановац.

Од мрких угљева испитани су угљеви из рудника: Какањ, Бреза, Ресава, Лашко и Загорје, а од лигнита Колубара, Крека и Велење. За мешавине је употребљиван и полукокс из лигнита који је произведен на температурама 380°, 550° и 800°.

Испитивања су вршена на следећи начин: сваки од наведених камених угљева коксован је у платинском лончићу прво сам за себе, а после тога у мешавинама које су припремане из каменог угља и мрких угљева, каменог угља и сушених лигнита и каменог угља и полукокса из лигнита. Мешавине су припремане следећим редом: 90% коксног угља и 10% угља који не коксује; 80% коксног угља и 20% угља који не коксује итд. Смањивана је количина коксног угља, а повећавана количина угља који не коксује све док је добиван у платинском лончићу спечен колачић. Мањи број у платинском лончићу добивених коксних колачића је приказан на сликама.

На слици 1 приказани су коксни колачићи добивени из мешавина камених угљева из рудника Раша, Добра Срећа, Велика Лукања и Мајевица са мрким угљем из рудника Ресава. У првом реду су приказани коксни колачићи добивени коксовањем у платинском лончићу мешавина угља из рудника Раша са угљем из рудника Ресава у разним тежинским односима. Први коксни колачић добивен је из угља Раша без примесе мрког угља; други колачић је добивен из смеше која је садржавала 90% угља Раша и 10% мрког угља Ресава; трећи из мешавине од 80% угља Раша и 20% мрког угља итд. Количина мрког угља Ресава је повећавана у смеси све до 90%, а сразмерно количина угља Раша смањивана до 10%. Из слике се види, да је коксни колачић који је добивен из смеше од 30% угља Раша и 70% угља Ресава добар. Претпоставља се, да је ова мешавина у погледу висине садржаја каменог угља гранична за добивање кокса потребне чврстоће. У другом реду приказани су коксни колачићи из каменог угља Добра Срећа и мрког угља Ресава. Припрема мешавине и коксовање је вршено на исти начин као и у случају мешавине угља Раша. Упоредњем коксних колачића добивених из мешавина угља Раша и Ресава и Добра Срећа и Ресава у истим тежинским уделима показује, да су коксни колачићи из мешавине са Добром Срећом нешто слабији него они из мешавине са Рашом, нарочито ако количина мрког угља у мешавини прелази 50%. Опажа се да се мора употребити нешто већа количина угља Добра Срећа у мешавини са мрким угљем од угља Раша да би се добио коксни колачић исте чврстоће. Коксном колачићу, који је добивен из мешавине од 30% угља Раша и 70% угља Ресава одговара коксни колачић добивен из мешавине са 40% угља Добра Срећа и 60% угља Ресава. У трећем реду су приказани коксни колачићи добивени из мешавине каменог угља Мајевица са мрким угљем Ресава на исти начин, као и напред описани. Карактеристично је за коксни угљ Мајевица да је коксни колачић из мешавине са 10% инертног угља или полукокса, чврћи од коксног колачића добивеног из чистог угља. Из упоређења коксних колачића види се, да је потребно 70% каменог угља Мајевица у мешавини са мрким угљем Ресава,

да би се добио коксни колачић исте чврстоће као што су они који су добивени коксовањем мешавина са 40% угља Добра Срећа и 30% угља Раша. У четвртном реду дати су коксни колачићи добивени из мешавине мрког угља Ресава са каменим угљем Велика



Слика 1 Abb.

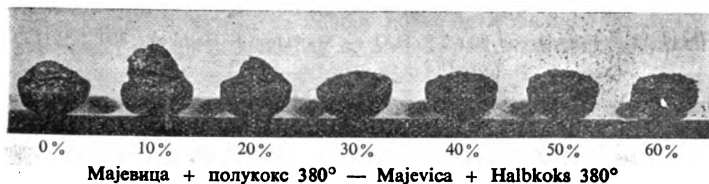
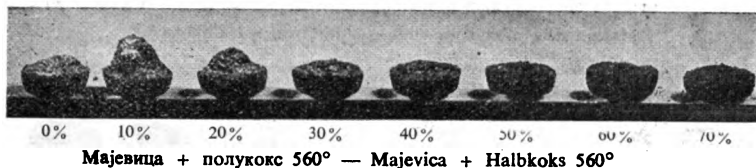
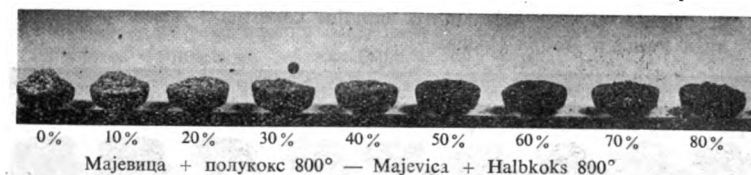
Коксни колачићи добивени коксовањем мешавина камених угљева и мрког угља у платинском лончићу

Tiegelkoksrückstände die durch die Verkokung von Mischungen der Steinkohle und Hartbraunkohle in verschiedenen Verhältnissen im Platintiegel erhalten wurden

Лукања. Ова врста каменог угља не подноси већи додатак од 10% мрког угља Ресава, да би коксни колачић имао још задовољавајућу чврстоћу.

На слици 2 приказани су коксни колачићи добивени од каменог угља Мајевица са полукоксом из лигнита Колубара. Мешавина је коксована у платинском лончићу као и оне раније описане. Полукокс је добивен дестилацијом лигнита Колубара на температури 380°, 550° и 800°. Упоредом коксних колачића добивених из мешавина каменог угља Мајевица са полукоксом произведеним на разним температурама види се, да се најбољи резултати добијају са полукоксом добивеним на 560°. Мешавине каменог угља

са полукоксом произведеним на 560° дају коксне колачиће исте чврстоће као што је имају коксни колачићи добивени из мешавине истог коксног угља и мрког угља у једнаким уделима коксног угља.



Слика 2 Abb.

Коксни колачићи добивени у платинском лончићу коксовањем мешавина каменог угља Мајевица са полукоксом из лигнита произведеном на температурама 380° , 560° и 800°

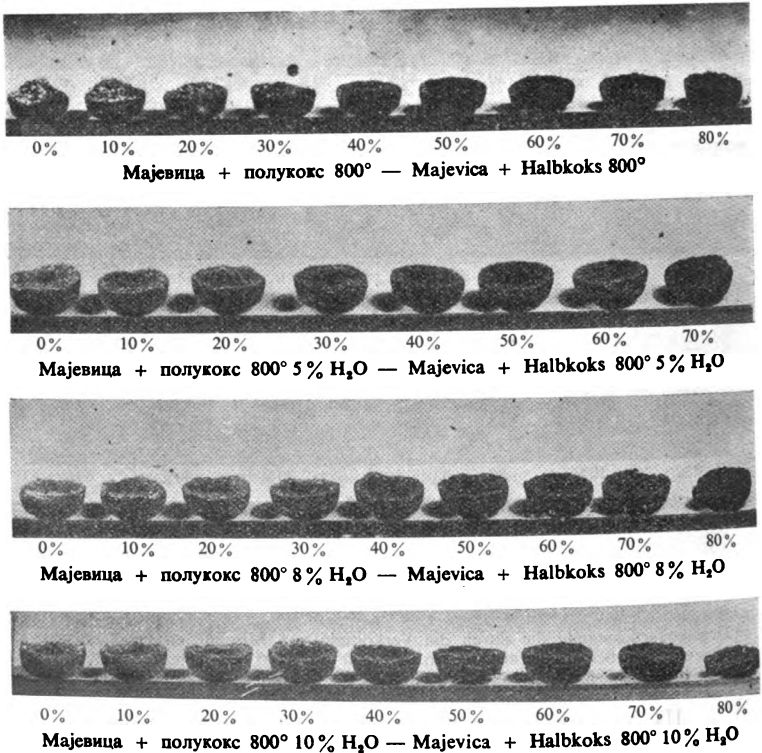
Tiegelkoksrückstände die durch die Verkokung von Mischungen der Steinkohle Maievica und bei Temperaturen von 380° , 560° und 800° erzeugten Schmelkoksen in verschiedenen Mengenverhältnissen im Platintiegel erhalten wurden

На слици 3 види се уплив влаге на чврстоћу коксних колачића добивених из мешавина угља Мајевица са полукоксом из лигнита Колубара произведеног на 800° . Види се да са порастом влаге у мешавини опада чврстоћа коксних колачића.

На сликама је приказан само један мали број коксних колачића добивен из мешавина.

Оваквим начином испитивања утврђено је, да коксујући камени угљеви имају различите особине везивања инертних угљева. Угљеви, који при загревању јако надимају примају већу количину угљева који не коксују. Обзиром на коксујуће особине, а према томе и на способност везивања некоксујућих угљева, сврстали смо наше коксне угљеве у следећи ред: Раша, Добра Срећа, Јарандо, Мајевица, Ртањ, Велика Лукања, Рановац и Стражба. Најбоље резултате у мешавинама дају угљеви Раша и Добра Срећа, који се међусобно мало разликују, а имају врло велику моћ везивања. После ових долази угаљ из рудника Јарандо са знатно нижом

моћи везивања. Угљеви из рудника Мајевица, Ртањ, Велика Лукања, Рановац и Стражба имају ниску, приближно исту моћ везивања. Међутим, ови угљеви коксовани сами без примесе некоксујућих угљева дају много чвршћи кокс него угљеви из рудника Раша и Добра Срећа.



Слика 3 Abb.

Коксни колачићи добивени у платинском лончићу коксовањем мешавина каменог угља Мајевица са полукоксом из лигнита произведеним на температури од 800°. Мешавине су припремане без воде, са 5%, 8% и 10% воде. Tiegelkoksrückstände die durch die Verkokung von Mischungen der Steinkohle Maievica und bei 800° erzeugten Schwelkoks im Platintiegel erhalten wurden. Die Mischungen wurden ohne Wasser, mit 5%, 8% und 10% Wasser bereitet.

Исто тако је утврђено, да мрки угљеви дају у мешавини са коксујућим угљевима бољи кокс него сушени лигнити. Међу мрким угљевима не постоји велика разлика. Одваја се једино угаљ из рудника Какањ, који даје у мешавини најбоље резултате. Мрки угљеви из других рудника дају приближно исте резултате у погледу чврстоће кокса.

Полукок из лигнита даје у мешавини приближно исте резултате као и мрки угаљ. Утврђено је, међутим, да температура на којој се производи полукок игра улогу у погледу чврстоће коксног колачића. Полукок из лигнита Колубара добивен на температури од 560° даје у мешавини боље резултате него полукок из истог лигнита добивен на температурама 380° и 800° .

Друга испитивања која би дала слику могућности коксовања мешавина, нису вршена. Још ни данас не постоје методе испитивања мешавина угља на основу чијих резултата би се могло са сигурношћу закључити какав ће се кокс добити у индустриској производњи.

На основу ових резултата закључио сам да се из мешавине која се састоји из 30—35% каменог угља Раша и 70—65% мрког угља или полукокса из лигнита, може добити кокс чврстоће која ће омогућити његову употребу у високим пећима. Предложио сам да се приступи припремним радовима за подизање коксаре на основи употребе мешавине наших угљева. Стручњаци, како домаћи тако и страни, који су у то време радили у бившем Министарству рударства, сматрали су да је предлог преурањен. Да би добио више података на основу којих ћу моћи потврдити претпоставке, предложио сам да се изврше полуиндустриски огледи у плинари у Новом Саду, што је прихваћено.

Полуиндустриски огледи у плинари у Новом Саду

После завршених лабораториских огледа израдио сам програм полуиндустриских огледа који би се имали извршити у плинари у Новом Саду, са циљем проверавања лабораториских резултата и испитивања могућности њихове примене у индустриском размеру. План испитивања сам предложио руководству бившег Министарства рударства ФНРЈ, које га је одобрило и огледи су почели 26 септембра 1946 године, а завршени 23 јануара 1947 године.

За испитивања у плинари у Новом Саду употребљени су следећи угљеви:

- 1) Камени угљеви из рудника: Јарандо, Ртањ, Подвис, Добра Срећа, Српски Балкан, Велика Лукања, Јерма, Рановац, Раша 6 слој, 7 слој и горња креда, Мајевица и Стражба.
- 2) Мрки угљеви: из рудника Врдник, Ресава, Равна Река, Сењски рудник, Бановићи, Какањ, Трбовље и Лашко.
- 3) Лигнити из рудника: Крека, Колубара и Велење.

Од свих врста угљева који су достављени плинари узете су средње пробе на којима су извршене техничке анализе.

Резултати анализа дати су у табlici 1.

У Новом Саду су вршена паралелно лабораториска и полуиндустрииска испитивања.

Таблица 1 Tabelle

Анализе узорака угљева са којима се вршени полуиндустриски огледи
у пливари у Новом Саду

Analysen von Kohlen mit welchen die halbindustriellen Versuche im
Gaswerk Novi Sad durchgeführt wurden

Угаљ Kohle	Укупна влага % Gesamt- Feuchtigkeit	Пенео % Asche	Укупан сумпор % Gesamt- Schwefel	Кокс % Koks	Испарљиве % Flücht. Best.	Врста угља Art der Kohle
Kreka	35,19	7,55	1,16	33,32	31,49	ЛИГНИТ—Lignit
Velenje xylyt	48,71	0,85	1,06	20,65	30,64	„
Kolubara	36,59	9,55	0,64	33,80	29,61	„
Vrdnik	16,48	6,90	0,38	49,37	34,16	„
Resava - Bare	19,77	8,88	1,29	45,46	34,77	МРКИ —
Ravna Reka	19,32	7,15	0,43	47,06	33,77	Браункохле
Senjski rudnik	13,55	6,98	0,98	50,87	35,57	„
Banovići	17,23	13,03	1,42	50,69	32,26	„
Trbovlje	23,30	7,07	1,82	42,76	33,94	„
Laško	16,98	7,18	0,71	45,50	37,52	„
Kakanj	9,80	32,50	2,49	63,90	36,10	„
Jarando	2,48	21,33	6,40	71,34	25,88	камени —
Rtanj	2,46	31,70	6,91	85,91	11,63	Steinkohle
Tresibaba Podvis	13,12	21,50	7,25	63,18	23,70	„
Velika Lukanja I	3,15	24,85	1,42	71,07	25,78	„
Velika Lukanja II	3,92	21,26	3,86	69,72	26,36	„
Dobra Sreća	2,13	13,51	5,27	65,80	32,07	„
Srpski Balkan sitan — Kleinkohle	13,92	19,03	—	70,10	29,90	„
Srpski Balkan	2,62	12,65	3,51	88,98	8,40	„
Srpski Balkan kru- pan — Stückkohle	2,29	12,99	2,52	65,93	32,74	„
Poljski ugalj	2,97	9,85	1,11	68,07	28,96	„
Ranovac	0,47	40,41	—	—	—	„
Raša sloj 6	0,75	19,80	7,13	58,12	41,13	„
Raša „ 7	0,49	13,50	8,11	57,27	42,23	„
Raša gornja kreda	0,74	13,61	9,14	55,20	44,06	„
Jerma Sukovo	0,45	19,14	2,64	88,85	11,15	„

Лабораториска испитивања

Управа Института за пољопривредна испитивања Нови Сад
ставила је на расположење потребне просторије и апарате за лабо-
раториска испитивања. У лабораторији су анализирани узорци угља,

као и узорци готових продуката, вршене пробе чишћења угљева, као и коксовање мешавина у платинском лончићу.

Опегли чишћења угља

Могућност чишћења угља испитивана је у трихлоретилену различитих специфичних тежина и то: 1,35; 1,400 и 1,468. На тај начин добивене су 4 фракције угља. Циљ ових испитивања је био само да се утврди количина угља са ниским садржајем пепела који је употребљив за производњу кокса.

У табелици 2 дати су резултати чишћења угља.

Као што се из табелице 2 види већина испитиваних угљева даје одвајањем на спец. теж. 1,35 фракције са ниским садржајем пепела у довољно високим приносима. Садржај пепела према томе у нашим угљевима не чини препреку за њихову употребу за производњу кокса. Садржај сумпора у чистим фракцијама код већине угљева прелази дозвољену границу. Из тога разлога се, уколико се жели производња кокса из домаћих угљева, мора рачунати са повишеним садржајем сумпора у коксу.

Опегли коксовања у илаинском лончићу

Из чистих фракција угљева припремане су мешавине и коксоване у платинском лончићу. За разлику од проба вршених у лабораторији бившег Министарства рударства, употребљавано је по 10 g мешавине.

Извршено је испитивање са око 100 разних мешавина.

Резултати 39 карактеристичнијих мешавина дати су у табелици 3.

У табелици 3 наведени су: састав мешавине која је коксована у платинском лончићу, особине кокса тј. изглед и чврстоћа и проценат кокса на мешавину. Резултати потврђују потпуно закључке донете на основу проба извршених у лабораторији Министарства рударства.

Полуиндустријски опегли

Плинера у Новом Саду располагала је са батеријом вертикалних комора за производњу гаса система Didier и једном батеријом лежећих реторти система Pintsch. Капацитет вертикалне коморе износио је 900 kg угља, а лежеће реторте 150 kg. Температура у вертикалним коморама достигала је до 950°, а у лежећим ретортама до 1.050°.

Опегли у вертикалној комори

Коксовање у вертикалним коморама је вршено на тај начин, што је припремљена мешавина угљева стављена у тежини од 10 kg, у лимену кутију. Капак кутије био је избушен, тако да су настали гасови могли да одилазе. Приликом пуњења коморе

Таблица 3 Tabelle

Преглед резултата добивених коксовањем мешавина у платинском лончићу по 10 гр
 Übersicht der Resultate die durch Verkokung von Kohlenmischungen im Platintiegel mit 10 g Mischung erhalten wurden

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffheiten	% кокса Koks
1.	Пољски угаљ 40% Polnische Kohle Српски Балкан 10% Srpski Balkan Сењски — Senjski 20% Прашина из кокса пољског угаља 30% Koksstaub aus der polnischen Kohle	доста чврст али на површини није стоп- љен, запремина се смањује Ziemlich fest aber an der Oberfläche nicht geschmolzen, Volu- men vermindert	69
2.	Пољски угаљ 50% Polnische Kohle Српски Балкан 10% Srpski Balkan Сењски — Senjski 20% Врдњик — Vrdnik 20%	слаб, праши се, запре- мина се смањује schlecht, staubig, Volumen vermindert	65
3.	Пољски угаљ 30% Polnische Kohle Вел. Лук. — Vel. Luk. 20% Срп. Балк. — Srp. Balk. 10% Сењски — Senjski 20% Прашина од кокса 20% пољ. угаља Koksstaub aus der polnischen Kohle	чврст, стопљен, на по- вршини бољи од оног под 1 fest, an der Oberfläche geschmolzen, besser als der Koks unter 1	73
4.	Пољски угаљ 50% Polnische Kohle Пол. кокс Ресава 50% Schwelkoks aus Rezava Kohle	чврст и стопљен на површини fest und geschmolzen an der Oberfläche	78
5.	Вел. Лук. — Vel. Luk. 20% Д. Срећа — Dobra Sreća 10% Велење п. к. 70% Velenje Schwelkoks	мек, праши се, лепи се weich, staubig, k'ebt	72
6.	Вел. Лук. — Vel. Luk. 20% Добра срећа 20% Dobra Sreća Срп. Балкан 10% Srpski Balkan Велење п. к. 50% Velenje Schwelkoks	мек, али стопљен лепи на лончићу weich aber geschmolzen	77

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffenheit	% кокса Koks
7.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа Dobra Sreća 20% Велење п. к. Velenje Schwelkoks 60%	стопљен, нешто чврш- ћи него онај под 5, лепи се. Geschmolzen, etwas fester als der Koks unter 5, klebt	79
8.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Доб. Срећа — Dobra Sreća 10% Срп. Балкан — Srp. Balkan 10% Велење п. к. Velenje Schwelkoks 60%	распада се zerfällt	75
9.	Добра Срећа Dobra Sreća 30% Срп. Балкан — Srp. Balkan 20% Сењски рудник Senjski 20% Велење п. к. Velenje Schwelkoks 30%	добар, чврст gut, fest	74,5
10.	Доб. Срећа — Dobra Sreća 30% Срп. Балкан — Srp. Balk. 20% Сењски рудник Senjski 20% Ресава п. к. Resava Schwelkoks 30%	стопљен, чврст geschmolzen, fest	75
11.	Јарандо — Jarando 30% Срп. Балк. — Srp. Balk. 20% Сењски рудник Senjski 20% Ресава п. к. Resava Schwelkoks 30%	стопљен, нешто мекши од оног под 10 geschmolzen aber weicher als der Koks unter 10	77
12.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа Dobra Sreća 10% Сењски рудник Senjski 20% Ресава п. к. Resava Schwelkoks 50%	добар, чврст gut, fest	76
13.	В. Лукања — V. Lukanja 30% Добра Срећа Dobra Sreća 20% Врдник п. к. Vrdnik Schwelkoks 50%	врло добар, чврст, стопљен sehr gut, fest, geschmolzen	77

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffenheit	% кокс Koks
14.	Добра Срећа 30% Dobra Sreća Српски Балкан 20% Srpski Balkan Сењски рудник 20% Senjski Крека пол. к. 30% Kreka Schwelkoks	чврст, спечен fest, geschmolzen	71
15.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Ресава пол. к. 70% Resava Schwelkoks	чврст, спечен fest, geschmolzen	85
16.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Српски Балкан 20% Srpski Balkan Ресава пол. к. 50% Resava Schwelkoks	чврст, али слабији од оног под 15 fest, aber etwas schlechter als der Koks unter 15	83
17.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Српски Балкан 10% Srpski Balkan Врдник пол. к. 60% Vrdnik Schwelkoks	добар, чврст gut, fest	87
18.	Добра Срећа 10% Dobra Sreća В. Лукања — V. Lukanja 10% Јарандо — Jarando 10% Ртањ — Rtanj 10% Срп. Балк. — Srp. Balk. 10% Сењски рудник 20% Senjski Ресава п. к. 30% Resava Schwelkoks	чврст, на површини, делимично стопљен fest, an der Oberfläche teilweise geschmolzen	72
19.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа 20% Dobra Sreća Српски Балкан 10% Srpski Balkan Ресава п. к. 50% Resava Schwelkoks	чврст, стопљен fest, geschmolzen	80

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffenheit	% кокс Koks
20.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра срећа 20% Dobra Sreća Крека п. к. 60% Kreka Schwelkoks	чврст, стопљен на по- вршини fest, an der Oberfläche geschmolzen	78
21.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Српски Балкан 10% Srpski Balkan Крека п. к. 60% Kreka Schwelkoks	чврст, нешто слабији него под 20 fest, etwas schlechter als der Koks unter 20	
22.	В. Лукања — V. Lukanja 30% Српски Балкан 20% Srpski Balkan Сењски рудник 20% Senjski Крека п. к. 30% Kreka Schwelkoks	слаб — schlecht	77
23.	В. Лукања — V. Lukanja 10% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Јарандо — Jarando 10% Срп. Балк. — Srp. Balk. 10% Сењски р. — Senjski 10% Ресава п. к. 50% Resava Schwelkoks	дробн се — bröckelig	80
24.	В. Лукања — V. Lukanfa 30% Добра Срећа 10% Dobra Sreća Срп. Балк. — Srp. Balk. 10% Велење п. к. 20% Velenje Schwelkoks Врдник п. к. 30% Vrdnik Schwelkoks	мек — weich	81
25.	В. Лукања — V. Lukanja 20% Добра Срећа — Dobra Sreća 15% Срп. Балк. — Srp. Balk. 15% Врдник п. к. 50% Vrdnik Schwelkoks	добар, чврст gut, fest	87
26.	Добра Срећа 30% Dobra Sreća „Тито“ 60% Бановићи пол.к. „Тито“ Banovići Schwelkoks	стопљен, чврст geschmolzen, fest	80

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffenheit	% кокса Koks
27.	Добра Срећа Dobra Sreća 40% „Тито“ Бановићи „Tito“ Banovići 60%	стољен али нешто мекши од оног под 26 geschmolzen aber etwas weicher als der Koks unter 26	58
28.	Добра Срећа Dobra Sreća 30% „Тито“ Бановићи пол. к. „Tito“ 70% Banovići Schwelkoks	добар, стољен gut, geschmolzen	81
29.	Добра Срећа Dobra Sreća 40% „Тито“ Бановићи пол. к. „Tito“ 30% Banovići Schwelkoks Крека пол. к. Kreka Schwelkoks 30%	добар, стољен gut, geschmolzen	76
30.	Добра Срећа Dobra Sreća 20% катран из лигнита Teer aus Lignit 5% „Тито“ Бановићи пол. к. „Tito“ 75% Banovići Schwelkoks	дробн се brückelig	80
31.	Добра Срећа Dobra Sreća 20% катран из лигнита Teer aus Lignit 10% „Тито“ Бановићи пол. к. Tito-Banovići Schwelkoks 70%	бољи него под 30, али joш није довољно чврст besser als der Koks unter 30, aber noch nicht ge- nügend fest	77
32.	Добра Срећа Dobra Sreća 25% катран из лигнита Teer aus Lignit 10% „Тито“ Бановићи пол. к. Tito-Banovići Schwelkoks 65%	врло добар, потпуно стољен, чврст sehr gut, ganz geschmolzen, fest	72
33.	Добра Срећа Dobra Sreća 30% катран из лигнита Teer aus Lignit 5% „Тито“ Бановићи пол. к. Tito-Banovići Schwelkoks 65%	потпуно стољен, чврст ganz geschmolzen, fest	76

Број L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaffenheit	% кокса Koks
34.	Добра Срећа 30% Dobra Sreća Јерма — Јерма 10% „Тито“ Бановићи пол.к. 60% Tito-Banovići Schwelkoks	чврст, стопљен fest, geschmolzen	79
35.	Добра Срећа 28% Dobra Sreća катран из лигнита 8% Teer aus Lignit „Тито“ Бановићи 40% Tito-Banovići Крека п. к. 24% Kreka Schwelkoks	стопљен, надима geschmolzen, bläht	59
36.	Раша — Раша 30% Tito-Banovići пол. к. 70% Tito-Banovići Schwelkoks	стопљен, чврст geschmolzen, fest	76
37.	Раша — Раша 40% Трбовље — Trbovlje 40% Лашко — Laško 20%	добар, стопљен, јако порозан gut, geschmolzen, sehr porös	55
38.	Раша — Раша 30% Какањ — Kakanj 35% Крека — Kreka 35%	добар, стопљен gut, geschmolzen	52
30.	Раша — Раша 30% Крека — Kreka 70%	мекши од оног под 40 weicher als der Koks unter 40	53
40.	Раша — Раша 35% Крека пол. к. 65% Kreka Schwelkoks	стопљен, добар gut, geschmolzen	75

плинским угљем стављена је и лимена кутија са мешавином заједно са овим у комору. Коксовање је трајало 9 часова после чега је кутија са коксом вађена.

Један део резултата добивених коксовањем мешавина у вертикалној комори у лименој кутији дат је у табlici 4.

Високи садржај пепела у коксу проузрокован је високим садржајем пепела у угљу. За пробе је употребљаван нечишћен угаљ. Услед ниске температуре у комори садржај испарљивих материја је знатно виши него што је у нормалном коксу. Ипак су се резултати добивени овим пробама кретали у границама резултата добивених у платинском лончићу. Запажен је велики уплив температуре на којој се кокс производи.

Таблица 4 Tabelle

Преглед резултата добивених коксован-ем мешавина
припремљених у лименој кутији и коксованих у
вертикалној комори

Übersicht der Resultate die durch die Verkokung von
Kohlenmischungen in 10 kg Blechdosen erhalten wurden.
Die Verkokungen von Kohlenmischungen in Blechdosen
wurden in Vertikalgaskammeröfen durchgeführt

Број - L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaf- fenheit	Кокс % Koks %	пепео % Asche %	сумпор Schwefel %	испарљ. % Flücht. Best.	Време коксо- вања Verkokungs- dauer	Темпер. у каналу коморе °C Kammer-Kanal Temp.
1	В. Лукања 20 % V. Lukanja	слаб schlecht	70	17,86	2,92	10,72	8 h	950
	Добра Срећа 10 % Dobra Sreca							
	Срп. Балкан 30 % Srp. Balkan							
	Сењски р. 20 % Senjski							
2	Врднић 20 % Vrdnik	чврст али трошан, не надима fest, aber bröcklig nicht gebläht	80	18,30	2,65	9,65	9 h	900
	В. Лукања 10 % V. Lukanja							
	Добра Срећа 20 % Dobra Sreca							
	Срп. Балкан 20 % Srp. Balkan							
3	Врднић п. к. Vrdnik Schwelkoks 50 %	чврст бољи од оног под 1 fest, besser als der Koks unter 1	80	19,36	2,55	8,11	9 h	950
	В. Лукања 20 % V. Lukanja							
	Добра Срећа 20 % Dobra Sreca							
	Срп. Балкан 10 % Srp. Balkan							
4	Врднић п. к. Vrdnik Schwelkoks 50 %	чврст, врло добар, не надима fest, sehr gut, nicht gebläht	80	22,40	3,07	8,20	9 h	950
	В. Лукања 20 % V. Lukanja							
	Добра Срећа 30 % Dobra Sreca							
	Ресава п. к. Resava Schwelkoks 50 %							

Број - L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaf- fenheit	Кокс % Koks %	пепео % Asche %	Сумпор Schwefel %	испарљ. % Flücht. Best.	Време коксо- вања Verkokungs- dauer	Темпер. коксера °C Kammer-Kanal Temp.
5	В. Лукања 20 % V. Lukanja Добра Срећа 20 % Dobra sreća Срп. Балкан 25 % Srp. Balkan Сењски р. 15 % Senjski Врдњик 20 % Vrdnik	чврст, добар, сма- њује се запремина fest, gut, vermindert das Volumen	70	17,68	2,74	9,01	9 h	900
6	В. Лукања 20 % V. Lukanja Добра Срећа 20 % Dobra sreća Срп. Балкан 25 % Srp. Balkan Сењски 10 % Senjski Врдњик 10 % Vrdnik Кокс прашни- на из пољског угља 15 % Koksstaub aus polnischer Kohle	нешто мекши од оног под 5 etwas weicher als der Koks unter 5	76	16,04	2,60	5,40	9 h	900
7	В. Лукања 20 % V. Lukanja Добра Срећа 15 % Dobra sreća Срп. Балкан 10 % Srp. Balkan Врди. п. к. 30 % Vrdnik Schwelkoks Вељење п. к. 15 % Velenje Schwelkoks Крека п. к. 10 % Kreka Schwelkoks	троши се, мек weich	80				9 h	900
8	В. Лукања 20 % V. Lukanja Добра Срећа 15 % Dobra sreća Срп. Балкан 10 % Srp. Balkan Врди. п. к. 55 % Vrdnik Schwelkoks	чврст, не мења се запре- мина fest, Volu- men wird nicht geändert	80	17,30	1,86	6,84	9 h	950

Број - L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Kokabeschaf- fenheit	Кокс % Koks %	пепео % Asche	сумпор % Schwefel %	испарљ. % Flücht. Best.	Време коксо- вања Verkokungs- dauer	Темпер. у коксу Коксер-Канал Temper.
9	В. Лукања 20 % V. Lukaња Добра Срећа 15 % Dobra Sreća Срп. Балкан 15 % Srp. Balkan Ресава п. к. 50 % Resava Schwelkoks	чврст, не мења за- премину fest, Volu- men wird nicht geändert	80	18,35	2,29	5,90	9 h	995
10	Добра Срећа 30 % Dobra Sreća Срп. Балкан 20 % Srp. Balkan Севски 20 % Senjski Врдник п. к. 30 % Vrdnik Schwelkoks	чврст, смањује запремину fest, Volu- men ver- mindert sich	74	16,16	2,26	5,96	9 h	950
11	В. Лукања 20 % V. Lukaња Добра Срећа 15 % Dobra Sreća Срп. Балкан 10 % Srp. Balkan Крека п. к. 55 % Kreka Schwelkoks	чврст, притисак на стране fest, treibt	78	17,20	2,21	9,61	9 h	950
12	Добра Срећа 30 % Dobra Sreća Срп. Балкан 20 % Srp. Balkan Севски 20 % Senjski Крека п. к. 30 % Kreka Schwelkoks	чврст, смањ. запремину fest, Volu- men ver- mindert sich	75	16,50	2,82	7,20	9 h	950
13	Добра Срећа 40 % Dobra Sreća Тито-Бановићи пол. к. 60 % Tito-Banovići Schwelkoks	чврст, не мења се запремина fest, Volumen wird nicht geändert	80	20,92	2,69	7,00	9 h	950
14	Добра Срећа 30 % Dobra Sreća Тито-Бановићи пол. к. 70 % Tito-Banovići Schwelkoks	чврст, не мења запремину fest, Volumen wird nicht geändert	82	22,50	2,25	8,10	9 h	900

Број - L. Nr.	Састав мешавине Zusammensetzung der Mischung	Особине кокса Koksbeschaf- fenheit	Кокс	пепео	сумпор	испарљ.	Време коксо- вања Verkokungs- dauer	Темпер. у каналу коксера °C Kammer-Kanal Temp.
			% Koks	% Asche	% Schwefel	% Flücht. Best.		
15	Добра Срећа 40 % Dobra Sreća Тито-Бановићи пол. к. 30 % Tito-Banovići Schwelkoks Крека п. к. 30 % Kreka Schwelkoks	чврст, смањује се запремина fest, Volum- en ver- mindert sich	80	17,34	2,50	9,30	9 h	900
16	Раша—Раša 30 % Kreka Kreka 70 %	чврст, порозан смањује запр. fest, porös, Vo- lumen vermin- dert sich	56	14,5	3,56	5,65	9 h	950
17	Раша—Раša 30 % Какањ 35 % Kakanj Крека 35 % Kreka	чвршћи него под 16 fester als der Koks unter 16	58	17,55	3,30	5,85	9 h	950
18	Раша—Раša 30 % Крека п. к. 65 % Kreka Schwelkoks	чврст, стопљен fest, geschmolzen	75	11,50	3,20	4,80	9 h	950
19	Раша—Раša 40 % Велење п. к. 60 % Velenje Schwelkoks	слабји од оног под 18 schlechter als der Koks unter 18	72	10,30	3,56	5,20	9 h	950
20	Мајевица 50 % Majevisa Крека п. к. 50 % Kreka Schwelkoks	мек, праши се weich, staubig	71					
21	Јасеница 50 % Jasenica Крека пол. к. 50 % Kreka Schwelkoks	мек, праши се weich, staubig	70					

Огледи у реторџи

Огледи у реторџама су вршени на тај начин, што је у реторџе сипано 100—150 kg мешавине и мешавина коксована. Време коксовања било је 20 часова. После завршеног коксовања кокс је вађен из реторџе и хлађен поливањем водом.

Резултати добивени огледима у реторџи изложени су у табелици 5.

Таблица 5 Tabelle

Преглед резултата добивених коксовањем мешавина у тежини од 100 — 150 kg у реторти

Übersicht der Resultate die durch Verkokung von 100 — 150 kg Kohlenmischungen erhalten wurden. Die Verkokungen von Kohlenmischungen wurden in der Retorte System Pintsch durchgeführt

Red. Broj L. Nr.	Мешавина Mischung	Пепео % Asche %	Супор % Schwefel %	Испар. Flücht. % Best.	Темп. °C Temp.	Време кокс. Verkokungs- dauer	Кол. Угља Kohlen- Menge	Примедба Bemerkung
1	Добра срећа Dobra sreća 30% Врдињк п. к. Vrdnik Schwelk. 30% Равна Река п. к. Ravna Reka Schwelkoks 40%	15,34	1,64	0,48	1050	20 h	20 kg	кокс добар, чврст Koks gut, fest
2	Добра срећа Dobra sreća 35% Колубара п. к. непраи 65% Kolubara Schwel- Koks nicht gewaschen	20,06	2,45	0,59	1050	20 h	100 kg	кокс добар, чврст и ако шта мешав. на темп. 950° није дала чврст кокс gut, fest, obwohl bei der Verkokung der- selben Mischung bei der Temp. 950° bröcklicher Koks erhalten wurde
3	Вел. Лукања Vel. Lukanja 35% Тито-Бановићи п. к. непраи 65% Tito-Banovići Schwel- Koks nicht gewaschen	26,50	1,75	3,26	950	20 h	100 kg	трошан bröcklig
4	Рања — Раја 40% Велење п. к. Velenje Schwel- Koks 60%	10,56	3,35	1,20	1050	20 h	150 kg	кокс добар, чврст али порознији од оног под 5 Koks gut, fest, aber etwas poröser als der unter 5
5	Рања — Раја 35% Велење п. к. Velenje Schwel- Koks 60%	10,20	3,0	1,50	1050	20 h	150 kg	кокс добар, чврст Koks gut, fest
6	Мајевина Majevica	25,8	3,2	0,85	1050	20 h	100 kg	врло добар sehr gut
7	Јасеница Jasenica	24,56	2,60	0,65	1050		150 kg	врло добар, чврст sehr gut, fest
8	Мајевина Majevica 50% Колубара п. к. Kolubara Schwelkoks 50%						150 kg	кокс трошан bröcklig
9	Јасеница Jasenica 50% Колубара п. к. Kolubara Schwelkoks 50%						150 kg	кокс трошан bröcklig

У реторти је било могуће постићи за 100° вишу температуру него у вертикалној комори. Колику улогу игра разлика од 100° види се из резултата у табlici 5. Под 5/2 коксована је мешавина

од 35% угља Добра Срећа са 65% п. к. Колубара на 1050°. Под 5/3 коксована је мешавина са истом количином угља Добра Срећа у истој реторти, али на 950°. У првом случају добивен је добар кокс, док је у другом случају добивен трошан кокс.

Полуиндустриски огледи у плинари у Новом Саду су потпуно потврдили исправност претпоставки донетих на основи проба у платинском лончићу. Овим огледима је утврђено:

1) да угаљ из рудника Раша има најјачу моћ везивања и да је најбољи за коксовање у мешавинама. После овога долази угаљ из рудника Добра Срећа. Остали наши камени угљеви имају знатно слабију моћ везивања;

2) да је количина од 30% угља Раша, односно 35% угља Добра Срећа довољна да коксована у мешавини са мрким угљем или мрким угљем и сушеним лигнитом да чврст кокс;

3) да се заменом једне врсте мрког угља другом у мешавини не мења знатно чврстоћа кокса;

4) да сушени лигнит у мешавини даје слабије резултате него мрки угаљ;

5) да полукокс у мешавини даје боље резултате него сушени лигнит;

6) да је температура од 950° у комори недовољна да би се могао добити чврст кокс из мешавине;

7) да плински угаљ увезен из Пољске, који је употребљавала плинара у Новом Саду, даје у мешавини слабије резултате него угљеви Раша и Добра Срећа.

Сматрао сам да су резултати који су добијени лабораторијским и полуиндустриским испитивањем довољни, да би се могли дати основни подаци за израду понуда за постројења за производњу кокса. Као основну мешавину за производњу кокса узео сам смешу од 1/3 угља из рудника Раша, 1/3 угља из рудника Какањ и 1/3 сушеног лигнита из рудника Крека. Ова је мешавина узета као основна, ради одређивања конструкције и капацитета појединих постројења у коксари. Предвиђено је, да ће кокс из овакве мешавине у погледу чврстоће одговарати за употребу у високим пећима. Међутим, кокс добивен из овакве мешавине садржао би 3,2—3,5% сумпора. Обзиром на чињеницу, да је главни носилац сумпора у мешавини угаљ Раша и да се овај може у извесном проценту или потпуно заменити коксујућим угљем домаћег или страног порекла са ниским садржајем сумпора, није сматран садржај сумпора као битан проблем. Оно што је основно и што је давало могућности за употребу наших угљева у производњи кокса је чињеница, да се за мешавине могу употребити мрки угаљ, сушени лигнит или полукокс из лигнита у знатним износима.

Мешавина 1 : 1 : 1 је узета као основна и из разлога што она даје кокс из већ познатих и истражених домаћих угљева по квалитету употребљив за обојену металургију, као и разне друге гране индустрије, а за црну металургију, с обзиром на сумпор и

још неиспитане могућности, употребљив је само као додатак страном коксу. Осим тога, у одговарајућој коксари за коксовање овакве мешавине моћи ће се производити кокс, како из обичног коксног угља, тако и из разних мешавина. Према томе, ризик подизања коксаре на основу података добивених из мешавине 1 : 1 : 1 био је само у томе, што ће се за производњу кокса за црну металургију морати увозити један део страног угља, уколико буде садржај сумпора од 3,2—3,5% у коксу стварао непремостиву запреку за употребу у високим пећима. Количина страног угља би у том случају била одређена коксујућим особинама тог угља и висином сумпора у коксу.

На основу резултата добивених испитивањем мешавине 1 : 1 : 1 у лабораторији дати су подаци и услови којима мора одговарати коксара у којој ће се моћи коксовати оваква мешавина. Од фирми, које су подносиле понуде тражено је:

- 1) да предвиде у саставу коксаре постројење за дробљење угља, у коме ће се моћи дробити угаљ на крупноћу испод 2 *mm*;
- 2) да предвиде сушницу за сушење лигнита у стању лебдења;
- 3) да предвиде уређај за хомогено мешање 4 врсте угљева;
- 4) да грејање комора буде предвиђено тако, да се у комори може постићи температура од 1.250°;
- 5) да уређај за кондензацију течних продуката и испирање гаса буде капацитета за прераду мешавина са 35—40% испарљивих материја;
- 6) да буде предвиђен уређај за одвајање сумпорводоника из гаса.

После дискусије са стручњацима бивше Генералне дирекције црне металургије решено је, да се траже понуде за две коксаре. Једна коксара годишњег капацитета 450.000 тона угља, да се подигне у Лукавцу, а друга годишњег капацитета 900.000 тона угља у Зеници.

Истовремено је решено да се контролишу резултати огледа у плинари у Љубљани. Огледи се имају вршити под контролом проф. *М. Самеца*, а по програму који сам предложио. У првој половини 1947 г. одржан је састанак у бившем Министарству рударства на коме је проф. *Самец* упознат са досадашњим испитивањима као и са програмом испитивања која треба извршити у циљу проверавања досадашњих резултата. Професор *Самец* се сложио са предложеним програмом. Средином 1947 год. се почело са испитивањима која су трајала до краја 1948 године. Детаљни резултати ових испитивања се налазе код проф. *Самеца* у Институту »Борис Кидрич« у Љубљани. Резултати испитивања, који су изведени још на широј основи него у плинари у Новом Саду дали су исте резултате, као и испитивања у плинари у Новом Саду. У току испитивања стигле су и понуде страних фирми. За коксару у Лукавцу вршила је избор понуде комисија бившег Министарства рударства, а за коксару у Зеници комисија бившег Министарства спољне трговине. Коксара у Лукавцу завршена је крајем

1952 године и у месецу новембру пуштена у рад. Постројења за чишћење лигнита била су готова тек средином 1953 године, тако да је коксара морала почети са производњом кокса из страног угља. Од средине 1953 године и у току 1954 год. вршена су индустриска испитивања производње кокса из домаћих угљева. Резултати ових испитивања су детаљно изложени у неколико засебних саопштења. Овде истичем да су индустриска испитивања у коксари Лукавац дала потпуно исте резултате, као и испитивања у плинарама и лабораторији.

На тај начин дат је поступак за производњу кокса из мешавине угљева састављене из угљева који сваки за себе коксован не даје употребљив кокс, чиме је дата могућност проширења сировинске базе за производњу кокса.

Производња кокса из лигнита

Производњу кокса из мешавина на описани начин нисам сматрао као дефинитивно решење проблема. Квалитет и количина наших камених угљева које треба мешати за производњу кокса не могу се сматрати задовољавајућим. Из тога разлога почео сам још у 1947 години са лабораториским испитивањима која су имала за циљ, да се камени угаљ потпуно изостави из мешавина и да се омогући производња кокса из лигнита. За испитивања су узети лигнити из рудника Крека и Колубара. Лигнит је куван у аутоклаву са 10—12%-ним раствором алкалихидроксида под притиском од 20 атмосфера. Добивен је раствор који је одвојен од талога и неутрализован сумпорном киселином. При неутрализацији добива се чврст производ који се филтрира и испере водом. Тако добивени производ има изглед каменог угља. Коксован у платинском лончићу даје коксни кољач врло сличан оном који се на исти начин добива из угља Раша. На тај начин добивен је из лигнита производ који може да служи као везиво место коксног угља. Мешавина овог продукта са сушеним лигнитом, полукоksom из лигнита или са мрким угљем коксована даје чврст кокс. Предност овако добивеног кокса над оним који се добива из мешавина са каменим угљем Раша је у томе што садржи много мање сумпора.

У 1947 год. и 1948 год. извршена су само информативна испитивања којима је утврђено да се овим поступком може из лигнита Креке и Колубаре добити производ који се може употребити као везиво у мешавинама за производњу кокса. Извршена су само испитивања, колико је било потребно да се вредност поступка провери и добију подаци потребни за патентирање поступка. Поступак је патентиран 1949 год. и патент заштићен у већини европских земаља (1).

Оптимални услови поступка нису испитивани и научно објашњавање тока реакције није давано све до оснивања Института за угаљ крајем 1950 год. Од тога времена врше се систематска испитивања која имају за циљ утврђивање оптималних услова

рада за добивање жељеног продукта, као и испитивања која ће објаснити ток реакције и хемиски састав насталог продукта. Како се ради о компликованим органским једињењима научна испитивања ће трајати дуго времена док се не добију сви елементи за утврђивање хемиског састава насталих продуката. У припреми су и полуиндустриска испитивања која имају за циљ да провере употребљивост поступка у индустријским размерама.

Спровођењем овог поступка у индустријским сразмерама даће се могућност производње кокса без каменог угља, што ће имати већу важност за нашу привреду од поступка за добивање кокса из мешавина.

И з в о г

Дат је преглед лабораториских, полуиндустриских и индустријских испитивања која су имала за циљ да утврде могућност производње кокса из домаћих сировина.

Утврђено је да се брикетирањем дрвеног ђумура са катраном и смолом и коксовањем тако добивених брикета добива добар кокс брикет. На исти начин може се добити и кокс брикет из тимочког угља. Кокс брикет добивен како из дрвеног ђумура, тако и из тимочког угља по физичким и хемиским особинама одговара металуршком коксу.

Кокс брикет се може добити и коксовањем брикета који се производи брикетирањем мешавина полукокса, смоле, катрана и каменог угља који коксује. Индустриски оглед извршен је са мешавином која се састојала из 82% полукокса, 10% угља који коксује, 7% смоле из катрана, који је добивен дестилацијом лигнита и 1% катрана. Хемиски састав овако добивеног кокс брикета зависи од хемиског састава полукокса и каменог угља који се употребљавају за производњу брикета.

Кокс се може добити и из мешавина камених угљева који имају висок степен надимања и мрких угљева и сушених лигнита, коксовањем у уобичајеним коксним пећима. Место сушеног лигнита може се употребити, са бољим резултатима, полукокс из лигнита. Количина мрких угљева и сушеног лигнита, односно полукокса зависи углавном од особина каменог угља, а у мањој мери од особина мрког угља односно полукокса. Температура на којој се добива полукокс утиче у извесној мери на чврстоћу кокса и према томе и на количину полукокса који се може примешати.

Наместо коксног угља може се у мешавини употребити и производат који се добива из неких лигнита по описаном поступку. На тај начин може се добити кокс само из лигнита. Један део лигнита се у том случају третира по описаном поступку и добивени производат се меша са полукоксом који се добива из другог дела лигнита. Коксовањем мешавине на уобичајени начин добива се кокс.

ZUSAMMENFASSUNG

Übersicht über die Arbeiten an der Kokserzeugung aus einheimischen Rohstoffen

von

Božidar Popović

Die Untersuchungen, die in der Zeit vom 1928 bis 1947 in den Laboratorien in Teslić und Beograd, bei der Gutehoffnungshütte in Oberhausen, im Gaswerk Novi Sad, sowie in der Kokerei Pecs durchgeführt wurden, mit dem Zweck aus jugoslavischen Kohlen Koks zu erzeugen, haben zu verschiedenen erfolgreichen Verfahren geführt.

Es wurde festgestellt, dass man durch Brikettieren einer Mischung aus Holzkohle, Holzteer und Holzteerpech und Verkokung erhaltener Brikette gute Koks brikette erhalten kann. Durch dasselbe Verfahren kann man gute Koks brikette auch aus Timokkohle bekommen.

Gute Koks brikette kann man auch durch Verkokung von aus Lignitschwelkoks erhaltenen Briketten erzeugen. Mit Lignitkoks briketten wurde ein Hochofenversuch in Vareš gemacht.

Guten Koks kann man auch durch Verkokung von Mischungen aus gut backenden Steinkohlen, Hartbraunkohlen, getrockneten Ligniten oder Schwelkoks aus Ligniten erhalten.

Die Menge von Hartbraunkohlen und Ligniten ist abhängig von dem Backvermögen der Steinkohle.

Die Menge des Schwelkoks hängt ausserdem noch von der Temperatur bei welcher der Schwelkoks erzeugt ist, ab.

Gut backende Steinkohle in der Mischung kann durch das Produkt, das man aus dem Lignit nach dem beschriebenen Verfahren erzeugen kann ersetzt werden. In diesem Falle kann man aus dem Lignit Koks ohne Steinkohle erzeugen, indem man eine gewisse Menge von Lignit nach diesem Verfahren bearbeitet, und das erhaltene Produkt mit dem Schwelkoks aus dem Lignit mischt und verkockt.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 2. August 1956

Литература

- 1) Патент у Зап. Немачкој бр. 913.767 из 1950 год.; бр. 830.635 из 1949 год.

ПЕТРОГРАФИЈА ДОМАЊИХ ЛИГНИТА

- I. Петрографија лигнита из Косовског угљеног басена
- II. Петрографија лигнита из Кичевског угљеног басена
- III. Петрографија лигнита из Неготинског угљеног басена

од

ОЉЕГА А. ПОДГАЈНОГ

Брзи развој привреде и индустрије изискује повећање производње продуката веће калоричне вредности, нарочито кокса. Светске залихе коксног угља у наглом су опадању и стога се данас кокс производи из меша, при чему се чине велики напори, а нарочито у нашој земљи, да се максимално искористе и млађи угљеви. Постојеће велике залихе домаћих млађих угљева неминовно нас упућују на свестрано испитивање њиховог састава и особина у циљу изналажења најрационалнијег начина употребе. У овоме правцу Институт за угаљ већ је вршио испитивања неких домаћих лигнита. Потстакнути позитивним резултатима петрографске анализе камених угљева, одлучили смо да на овај начин испитамо и наше најмлађе угљеве. Главни проблем био је израда такве квантитативне петрографске анализе, која би у главним цртама омогућила упоређивање са резултатима физичких, хемиских, технолошких и сл. испитивања. У овом саопштењу приказујемо наше прве радове, из којих се види у којој мери и на који начин смо решили овај задатак.

Треба имати у виду да се петрографско испитивање млађих угљева, а нарочито лигнита, налази у свету у својој почетној фази развоја и стога смо морали по многим питањима да се ослонимо на сопствено искуство. У нашем раду, највише са намером да избегнемо употребу оскудних и различитих страних термина, применили смо неке нове термине, чије смо детаљно тумачење већ дали на другом месту (7). Овде само напомињемо да м о л е н претставља хетерогени петрографски састојак изграђен од различитог хумусног детритуса, док је л у ц е н хомогени петрографски састојак који је постао од мање (ксиле) или јаче (геле) гелизованог дрвенастог ткива.

Потребно је нагласити да смо били принуђени, због специфичне природе испитиваног материјала, да извршимо мале измене код уобичајене квантитативне петрографске анализе, односно да код интегрисања у самосталне компоненте урачунамо само оне које су биле величине изнад 100 μ , из разлога што је густина испитиване угљене супстанце мања него код камених угљева. Важније мацералије као резинит, хумусни гел и угљевити глинац посебно су обрачунате и то у односу на осталу чисту угљену масу. Квантитативна анализа приказује волуметриске вредности појединих састојака, јер су наша испитивања њихових специфичних тежина још у току.

I. ПЕТРОГРАФИЈА ЛИГНИТА ИЗ КОСОВСКОГ УГЉЕНОГ БАСЕНА

Материјал за ова испитивања узет је из 12 бушотина и 3 средње пробе из јама Косово и Крушевац. Тежина угља из бушотина износила је око 3.300 kg док из јама око 900 kg. Пошто је временски и материјално било немогуће да се изврши детаљна петрографска анализа сваке бушотине, ми смо, у циљу добијања средњег петрографског састава целог угља, користили средње пробе и инструктивне примерке. Стога је из сваке бушотине испитано само по 4—5 препарата.

Геолошки састав угљене серије

Косовски угљени басен несумњиво спада у наше највеће угљене басене. Има динарски правац пружања. Дужина му је око 80 km, док је ширина преко 10 km. Тек у новије време започето је са обимнијим геолошким испитивањима овог басена, стога су и објављени радови по овом питању малобројни.

Из новијег рада *М. Ашанацковића* (4, стр. 239) видимо да још није утврђена ближа геолошка старост овог угљеног басена, али су скоро сви досадашњи аутори седиментну серију овог басена одредили као плиоценску.

П. С. Павловић (1), чији су радови много допринели детаљнијем упознавању фауне косовског терцијера, сматра да су се ове наслаге стварале у веома ослађеном басену «ако не чак и у слатководном».

Сматра се да је угљена серија, о којој засада не постоје детаљнији подаци, развијена у највећем делу басена. Према подацима које је дао *К. Јенко* (2), угљена серија се простире на терену од око 40 km дужине и око 10 km ширине. У нееродованим областима моћност угљене серије износи и преко 50 метара.

Угљена серија је састављена од читавог низа угљених слојева, који су раздвојени прослојцима јаловине (најчешће глином). По *М. Ашанацковићу* (4, стр. 232) ови прослојци у оквиру читаве серије не заузимају више од 10—15 % њене целокупне моћности. По

истом аутору (4, стр. 231) подину угљене серије чини сиво-зелена глина, док повлату сива глина, која је местимично скоро потпуно еродована, те у овом случају леже преко угља квартарне наслаге.

На основу калоричне вредности и садржаја јаловине *Ц. Б. Фориан* (3) је издвојио пет зона у угљеној серији, од којих IV и V (највише) садрже најквалитетнији угаљ.

Макроскојско испитивање

Већ на први поглед јасно је видљива дрвенаста структура фосилног дрвета које се налази у овоме угљу. Стога овај угаљ спада у типичне лигните.

Боја му варира од отворено мрке до затворено мрке. Са губитком влаге угаљ постаје приметно светлији, а утолико јаче, уколико има већи проценат минералних примеса. Често се уочавају комади угља који садрже фина сочива, прослојке и импрегнације минералних материја, које сушењем добијају светлије боје, често скоро белу. Овакви комади маркантно се издвајају на гомили угља. На порцеланској плочици огреб је светло мрке боје.

Прелом је најчешће неправилан и туп, ређе, када има дрвенастог угља, он је ивераст. На прелому често се лако уочава дрвенаста структура.

У свежем стању угаљ задржава облик комада и често се може лако сећи ножем. Стајањем на ваздуху постаје тврђи, распадајући се у ситније комаде и то обично дуж честих јалових прослојака и сочива.

Једна од макроскопских карактеристика овог угља јесте да главну масу чини барски угаљ који садржи прослојке дрвенастог. Овај последњи најчешће је заступљен чврстим и жилавим комадима, док ређе мекшим жуто-мрке боје који су настали у процесу ветрења. Фузен, јако изразита петрографска компонента овог угља, најчешће прати дрвенасте партије и местимично је нагомилан у приличним количинама.

Пошто не располажемо хемиским анализама средње пробе косовског лигнита, које би приказале средњи хемиски састав овог угља, излажмо техничке анализе* угља из 2 карактеристичне бушотине (табл. 1, 2), као и одговарајуће анализе пепела угља (табл. 3, 4).

Јаловина је врло карактеристична за овај угаљ. Она је заступљена у виду честих прослојака и сочива различите дебљине, која ретко прелази 15 *cm*. Јаловина је глиновите и карбонатне природе. Глиновита сочива су различите боје, од сиво-зелене до црне, и обично су дебља од карбонатних. Карбонатна сочива су растреситија, најчешће бело-сиве боје и интимније прирасла уз органску масу.

* Све хемиске анализе су урађене у Аналитичком одељењу Института за угаљ, Београд.

Таблица 1 Tabelle

Техничка анализа угља из бушотине бр. J-XXVI, асортиман 100—20 mm
 Immediatanalyse der Kohle aus dem Bohrloch Nr. J-XXVI, Korngrösse 100—20 mm

	Са укупном влажом % Mit Gesamt- wasser	Сув на ваздуху % Lufttrocken	На чисту угљ. супст. % waf.
Влага (Wasser)	50,0	14,94	—
Пепео (Asche)	12,24	20,67	—
S-укупан (Gesamtschwefel)	0,74	1,26	—
S-везан (S in der Asche)	0,59	1,02	—
S-сагорљив (S verbrennbar)	0,15	0,24	0,37
Кокс (Koks)	27,83	47,34	41,42
C-везан (C-fix)	15,59	26,67	41,42
Испарљиве материје (F. V.)	22,17	37,72	58,58
Сагорљиве материје (B. S.)	37,76	64,39	100,00
Кал. вредност одређена у кало- риметру kcal/kg			
доња (unterer Heizwert)	1939	3718	—
горња (oberer Heizwert)	2350	3997	6210

Таблица 2 Tabelle

Техничка анализа угља из бушотине бр. K-XXIV, асортиман 100—20 mm
 Immediatanalyse der Kohle aus dem Bohrloch Nr. K-XXIV, Korngrösse 100—20 mm

	Са укупном влажом % Mit Gesamt- wasser	Сув на ваздуху % Lufttrocken	На чисту угљ. супст. % waf.
Влага (Wasser)	50,6	24,96	—
Пепео (Asche)	14,79	22,20	—
S-укупан (Gesamtschwefel)	0,78	1,16	—
S-везан (S in der Asche)	0,68	1,01	—
S-сагорљив (S verbrennbar)	0,10	0,15	0,28
Кокс (Koks)	28,15	42,26	37,95
C-везан (C-fix)	13,36	20,06	37,95
Испарљиве материје (F. V.)	21,85	32,80	62,05
Сагорљиве материје (B. S.)	35,21	52,86	100,00
Кал. вредност одређена у кало- риметру kcal/kg			
доња (unterer Heizwert)	1676	2816	—
горња (oberer Heizwert)	2070	3107	5878

Из целокупне количине угља макроскопски смо издвојили 6 различитих примерака јаловине и то:

Примерак бр. 1 — Боја светло смеђа, са приметном дрвенастом структуром. Енергично реагује са HCl. Трошан је. Спец. теж. 1,94.

Примерак бр. 2 — Боја сива са местимично светлијим партијама. Земљастог хабитуса и трошан. Проткан је црним жилицама вегеталног порекла и ситнијим делићима фузена. Спец. теж. 1,76.

Примерак бр. 3 — Боја тамно сива до црна. Трошан је и густо проткан фосилним карбонатним љуштурицама. Спец. теж. 1,62.

Примерак бр. 4 — Беле боје са малим уделом свих партија. Примерак има ситнозрнасту структуру и врло је трошан. Местимично садржи карбонатне љуштурце. Спец. теж. 1,78.

Примерак бр. 5 — Боја светло смеђа (иста као код примерка бр. 1). Без структуре је и трошан. Садржи местимично беличасте минералне групаије величине око 3 *mm*. Спец. теж. 1,75.

Примерак бр. 6 — Боја зеленкасто-сива до црна. Глиновитога хабитуса. Не реагује са *HCl*. Спец. теж. 1,80.

Ови примерци јаловине били су и микроскопски испитани. Резултате ових испитивања изнећемо у даљем тексту.

Таблица 3 *Tabelle*

Анализа пепела угља из бушотине бр. J-XXVI,
асортиман 100—20 *mm*

Aschenanalyse der Kohle aus dem Bohrloch
J-XXVI, Korngrösse 100—20 *mm*

	%
<i>SiO</i> ₂	31,24
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	10,22
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	11,88
<i>CaO</i>	27,35
<i>MgO</i>	2,70
<i>SO</i> ₃	12,42
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	трагови Spuren
Тачка топивости пепела Aschenschmelzpunkt	1200°

Таблица 4 *Tabelle*

Анализа пепела угља из бушотине бр. K-XXIV,
асортиман 100—20 *mm*

Aschenanalyse der Kohle aus dem Bohrloch Nr.
K-XXIV, Korngrösse 100—20 *mm*

	%
<i>SiO</i> ₂	27,72
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	11,02
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	12,58
<i>CaO</i>	35,30
<i>MgO</i>	2,48
<i>SO</i> ₃	9,35
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	трагови Spuren
Тачка топивости пепела Aschenschmelzpunkt	1265°

Хемиска анализа пепела растресите карбонатне супстанце, која се често јавља у виду потпуно белих превлака по површини комада угља, дала је следеће резултате:

Таблица 5 *Tabelle*

<i>% SiO</i> ₂ <i>%</i>	<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>%</i>	<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>%</i>	<i>CaO</i> <i>%</i>	<i>MgO</i> <i>%</i>	<i>Na</i> ₂ <i>O</i> + <i>K</i> ₂ <i>O</i> <i>%</i>	<i>SO</i> ₃ <i>%</i>
0,90	1,97	0,93	90,0	0,18	1,29	0,65

Као што се види ова минерална материја саграђена је углавном од $CaCO_3$, кога прате једињења Fe , Na и K . Из тога се изводи закључак, који се доказује и микроскопским испитивањем, да се ту ради о сингенетском пепелу.

Минералшко испитивање

Микроскопско испитивање горе описаних 6 примерака јаловине извршио је минералог *З. Максимовић*, асистент Геолошког института »Јован Жујовић«. Резултати овог испитивања су следећи:

Примерак бр. 1 — Препарат показује јасно изражену слојевиту грађу, оријентисану угљевиту супстанцу мрке боје која је местимично јаче или слабије концентрисана. Угљевита супстанца је прожета дуж оријентације влакана ситнозрном карбонатном материјом. Карбонатна материја се на неким местима јавља у виду нешто већих зрна (око $0,05\text{ mm}$) паралелно оријентисаних. У појединим деловима препарата карбонатна материја преовлађује над органском супстанцом.

Примерак бр. 2 — Код овог препарата не запажа се пругасто оријентисана угљевита материја, али је минералшко састав углавном исти као код препарата бр. 1. Поред карбоната, који је главни минералшко састојак, запажају се местимично врло ситнозрни неодредљиви агрегати једног минерала са сивим поларизационим бојама. Калцијумкарбонат се најчешће јавља у криптокристаластој форми или у виду ситнозрних агрегата који прожимају органску материју. Запажени су трагови глиновите супстанце и кварца.

Примерак бр. 3 — Минералшко састав је исти као код претходна два препарата. Виде се многобројни пресеци фосилних карбонатних љуштурица, запажају се и крупнији агрегати карбоната и већа индивидуализована зрна (до $0,3\text{ mm}$). Утврђена су врло ретко зрна кварца и веома мало глиновитих примеса. Целокупна маса јако је импрегнисана угљевитом супстанцом.

Примерак бр. 4 — Цео препарат је заправо концентрација беле ситнозрне карбонатне масе, у којој има и већих зрнаца пречника $0,3\text{ mm}$. У једном делу препарата виде се пресеци фосилних калцијумкарбонатних љуштурица, са веома slabим траговима глиновите супстанце.

Примерак бр. 5 — Минералшко састав овог препарата је исти као и код претходних, само што је калцијумкарбонатна маса светло-смеђа, са местимично белим концентрацијама. Местимично се виде жилице угљевите супстанце.

Примерак бр. 6 — Цела маса препарата је глиновита супстанца, са усамљеним зрнима кварца. Маса је енергично импрегнисана тамним угљевитим материјама. На неколико места уочене су групације калцијумкарбоната у криптокристаластој форми. На препарату су констатовани местимично, као и код осталих препарата, неодредљиви агрегати једног минерала са сивим поларизационим бојама.

Микроскопско испитивање угља

Резултати овог испитивања приказани су у табlici 6, где је истакнута само основна петрографска карактеристика угља из сваке бушотине.

Главну угљену масу у скоро свим препаратима чини молен састављен од различитог прозачног хумусног детритуса, где се запажају следећи микросастојци: делићи ксилена, кутикуле, смолна телаща, ситни делићи: фузинита, кора, усамљени склероцијуми и минералне материје (сл. 1). У овом молену често се јављају самосталне ксиленске партије, које су местимично претворене у

Таблица 6 Tabelle

Кратак преглед микроскопског испитивања
Kurze Übersicht der kohlenpetrographischen Zusammenstzung

Бушотина Bohrloch	Локалност Lokalität	Основна петрографска карактеристика Petrographische Grundcharakteristik
Ž — XXIX	Добри Дуб Dobri Dub	<p>Помешани молен са ксиленовим прослојцима. Садржи импрегнације карбонатне супстанце и делиће фузинита. Угљевити глинац садржи љуштурице од гастеропода (сл. 8).</p> <p>Misch-Molit mit Xylitstreifen. Enthält Karbonatimprägnationen und Fusinitteilchen. Der Brandschiefer enthält Fragmente von Gasteropoden.</p>
Ž — XXX	Добро Село Dobro Selo	<p>Молен у коме преовлађују кутикуле (сл. 1). Садржи прослојке ксилена и гелена. Јаловина је импрегнирана угљевитим материјама. Има доста фузинита.</p> <p>Molit mit überwiegenden Kutikulen. (Abb. 1). Enthält Xylit- und Gelitstreifen. Die Berge ist mit Kohlenstoffen imprägniert. Enthält ziemlich Fusinit.</p>
K — XXV	Ветерни Брег Veterni Breg	<p>У молену преовлађује фузенизирани ксилен (сл. 3), који местимично садржи минералне материје. Добар део молена јако је нечист. Има доста фузинита и резинита.</p> <p>Im Molit überwiegt fusenierter Xylit (Abb. 3) welcher sporadisch Mineralsubstanzen enthält. Ein bedeutender Teil des Molits ist sehr unrein. Enthält ziemlich Fusinit und Resinit.</p>
J — XXVI	Горње Добрево Gornje Dobrevo	<p>Молен од помешаног хумусног детритуса, у коме има доста кутикула, прослојака ксилена и гелена. Минералних материја има веома мало, али је угаљ захваћен процесом оксидације.</p> <p>Molit aus gemischtem Humus-Detritus, welcher ziemlich Kutikulen, Xylit- und Gelitstreifen enthält. Enthält sehr wenig Mineralbestandteile, jedoch ist die Kohle vom Oxydationsprozess erfasst.</p>
J — XXV	Добри Дуб Dobri Dub	<p>Врло нечист помешани молен (сл. 6) са алохтоним знацима. Садржи јаке прослојке гелена и сочива фузинита.</p> <p>Sehr unreiner Misch-Molit (Abb. 6) mit allochtonen Anzeichen. Enthält starke Gelit- und Fusinit-Linsen.</p>
K — XXIV	Вреоце Vreose	<p>Јачи прослојци ксилена и гелена у помешаном молену. Има и склеротијума. Ксилен је захваћен процесом оксидације и фузенизацијом.</p> <p>Bedeutende Xylit- und Gelitstreifen im gemischten Misch-Molit. Enthält auch Sklerotinit. Der Xylit ist vom Prozess der Oxydation und Fusenisierung erfasst.</p>

Бушотина Bohrloch	Локалност Lokalität	Основна петрографска карактеристика Petrographische Grundcharakteristik
D — XXXIII	Лесковчић — Ракица	Молен од помешаног хумусног детритуса у коме има доста финих кутикула. Садржи и већу количину смолних телашаца. Има ксилена и фузинита.
	Leskovčić — Rakita	Molit aus gemischtem Humusdetritus, enthaltend bedeutend feine Kutikulen. Enthält auch eine bedeutende Menge Harzkörperchen, desgleichen Xylit und Fusinit.
G — XXXIII	Сибовац — Међане	Молен са врло ситним помешаним хумусним детритусом и ксиленом. Садржи глиновиту импрегнацију. Постоје видни знаци алохтоног порекла. Има и фузинита.
	Sibovac — Medjane	Molit vermischt mit sehr feinem Humusdetritus und Xylit. Enthält Tonimprägung. Sichtbare Anzeichen des alochtonen Ursprungs. Enthält auch Fusinit.
G — XXXI	Грабовац	Помешани молен садржи јаке прослојке ксилена и гелена (сл. 2) који местимично има нешто јачи проценат смолних телашаца. Глиновита супстанца често је помешана са угљевитом (сл. 7). Има нешто кварца.
	Grabovac	Misch-Molit enthält starke Xylit- und Gelitstreifen (Abb. 2) welcher stellenweise einen etwas höheren Prozent der Harzkörperchen enthält. Die Tonsubstanz ist öfter mit Kohlensubstanz vermenget (Abb. 7). Enthält auch ein wenig Quartz.
Dj — XXVIII	Велики Белачевац	Молен са већим садржајем ксилена и кутикула. Има прослојака гелена. Угљена материја је необично компактна, са веома мало фузинита и без икаквих трагова оксидације.
	Veliki Belačevac	Molit mit bedeutendem Anteil von Xylit und Kutikulen. Enthält auch Gelitstreifen. Die Kohlensubstanz ist ganz besonders kompakt, mit sehr wenig Fusinit und ohne irgendwelcher Spur von Oxydation.
Dj — XXVII	Помазатин	Поред помешаног молена има доста гелена. У молену су запажене различите врсте склеротијума, као и сочива фузинита.
	Pomazatin	Nebst Misch-Molit, enthält auch ziemlich Gelit. Im Molit wurden verschiedene Arten von Sklerotium, desgleichen Linsen von Fusinit, gesichtigt.
E — XXVII	Помазатин	Помешани молен са прослојцима ксилена. Израито присуство глиновите и карбонатне супстанце. Велики проценат фузинита (сл. 4).
	Pomazatin	Misch-Molit mit Xylitstreifen. Ausgeprägtes Vorhandensein von Ton- und Karbonatsubstanzen. Hoher Prozent von Fusinit (Abb. 4).

Бушотина Bohrloch	Локалност Lokalität	Основна петрографска карактеристика Petrographische Grundcharakteristik
Јама КОСОВО I J I ревиr — радилиште 71	KOSOVO I J I Revier — Arbeitsst. 71	<p>Помешани молен са већим бројем ксиленових прослојака. Запажена су веома мала сочива карбонатне и глиновите супстанце. Фузинит у сочивима и усамљеним делићима.</p> <p>Misch-Molit mit einer bedeutenden Anzahl von Xylitstreifen. Es wurden ganz kleine Linsen von Karbonat- und Tonsubstanz gesichtet. Fusinit in Linsen und vereinzelt Teilchen.</p>
Јама КОСОВО I Радилиште Водозбир (доњи слој)	KOSOVO I Arbeitsst. Vodozbir untere Schicht	<p>Молен састављен од ситног хумусног детритуса у коме су честа смолна телашца. Има доста ксилена. Фузинит јако иситњен. Постоје знаци алохтоног порекла. Минералне материје слабо су заступљене.</p> <p>Molit zusammengesetzt aus sehr kleinen Teilchen von Humusdetritus, beinhaltend öfters Harzkörperchen. Enthält ziemlich Xylit. Sehr f inkrügniger Fusinit. Anzeichen der alochtonen Abstammung sind vorhanden. Mineralsubstanzen kommen nur selten vor.</p>
Јама КРУШЕВАЦ J I ревиr — радилиште 23	KRUŠEVAC J I Revier — Arbeitsst. 23	<p>Молен од помешаног детритуса, налик на претходни. Кутикуле су таласасто убране. Има ксилена. Фузинит је енергично минерализован. Преовлађује глиновита супстанца.</p> <p>Molit aus gemischtem Detritus, ähnlich dem vorherstehenden. Kutikulen sind gewellt. Enthält bedeutend Xylit. Der Fusinit ist intensiv mineralisiert. Überwiegend Tonsubstanz.</p>

гелен (сл. 2). Није редак случај да су ксиленске партије прилично разорене процесом оксидације, а у вези са тим и енергично фузе-
низиране (сл. 3).

Као трећа петрографска компонента заступљен је фузинит (сл. 4) и то углавном у виду сочива, док ређе у мањим одломцима када је алохтоног порекла. На више места је овај фузинит сасвим измењен и деформисан услед јаке минерализације (сл. 5).

Сви микросастојци молена у већини случајева имају хоризонтални узајамни распоред, те се раван седиментације лако уочава. Ређе се запажа и неправилан узајамни распоред и то нешто ситнијих микросастојака, што указује на алохтоно порекло поменутог материјала. Поред тога чак и неки склеродијуми су деформисани.

У вези са органским остацима и минералне материје показују извесну законитост. На препаратима у којима је јасно наглашена раван седиментације јављају се минералне материје у виду јасних прослојака и сочива, док у другом случају, који указује на алохтоно порекло, оне су таласасто убране или неправилно помешане са угљеном материјом. Под микроскопом јасно су уочене примесе глиновите супстанце, али ипак чешће су fine импрегнације карбонатних материја (сл. 6). Местимично су ове импрегнације веома интензивне, тако да граде угљевити лапорац и глинац (сл. 7).

Квантитативном петрографском анализом испитиваног угла установљен је следећи процентуалан однос петрографских састојака и микросастојака (без минералних материја):

Таблица 7 Tabelle

Бушотина Bohrloch	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
Ž — XXIV	66,7	23,9	9,4
Ž — XXX	56,9	28,8	14,3
K — XXV	61,6	26,7	11,7
J — XXVI	55,2	38,0	6,8
J — XXV	55,9	36,1	8,0
K — XXIV	48,7	40,8	10,5
D — XXXIII	67,0	26,9	6,1
G — XXXIII	73,1	20,5	6,4
G — XXXI	49,6	40,0	10,4
Dj — XXVIII	61,2	36,1	2,7
Dj — XXVII	67,6	24,0	8,4
E — XXVII	60,3	25,4	14,3
Јама Косово I Bohrloch Kosovo I	58,4	33,4	8,2
Јама Косово Bohrloch Kosovo	63,3	31,7	5,0
Јама Крушевац Bohrloch Kruševac	63,5	28,2	8,3
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	60,6	30,7	8,7
Средњи садржај хумусног гела Durchschn. Gehalt an Humusgel	—	2,8 запр. %	— Vol. %
Средњи садржај резинита Durchschn. Gehalt an Resinit	—	5,3 запр. %	— Vol. %
Средњи садржај угљевитог глинца Durchschn. Gehalt am Brandschiefer	—	18,4 запр. %	— Vol. %

Закључак

Из свега досад реченог следи, да је угаљ из Косовског угљеног басена типичан лигнит и то прелазног барског типа који се одликује високим садржајем влаге и пепела.

По свом петрографском саставу овај је угаљ помешани молен који је израђен од следећих микросастојака: делића ксилена, смолних телашаца, хумусног гела, ситних делића фузинита, разних склероцијума, полена и егзина микроспора.

Молен садржи прослојке или сочива луцена који је у већини случајева сачувао своју ксиленску структуру, те је претстављен ксиленом. Ређе је он претстављен геленом. Поред тога молен садржи изванштан проценат резинита и хумусног гела. Последњи је најчешће заступљен у виду телашаца неправилног облика.

Четврту петрографску компоненту претставља фузен, који је заступљен у приличној количини. Сочива фузена довољно су честа у молену и то са своје стране још више повећава ионако високи проценат пепела.

Угаљ је несумњиво аутохтоног порекла, са местимичним јачим алохтоним појавама, које су већином локалног карактера и углавном су везане за премештање органске масе *in situ*, најчешће услед наглијих промена у висини воденог покривача. Мишљења смо, да је овај угаљ лимничког типа.

Петрографски састав угља потврђује претпоставку да је дебљина воденог покривача била углавном мала, а да је висок ниво био повремен и краткотрајан. Слично се дешавало и са већ формираном угљеном серијом, при чему је услед тање повлате или еродоване, дошло до местимично јаке оксидације угљене материје (оксидисани и фузенизирани ксилен!). Овај је процес доцније несумњиво био потпомогнут и радијалном тектоником која је констатована геолошким испитивањима.

По питању флоре која је учествовала у образовању овог угља, верујемо да је главним делом припадала листопадним и нижим биљним врстама, док је мањи део био заступљен четинарским врстама (ксилен са већим садржајем смолних телашаца).

Посебно треба нагласити јаче присуство сингенетске минерализације и то карбонатне, која се јавља у виду импрегнација, сочива и прослојака. Ове минералне примесе претстављају биљни пепео, док су остале биле донесене ветром и водом још у току образовања угљене серије. Присуство биљног пепела може се често и слободним оком установити.

Макроскопским и микроскопским испитивањима, као и хемиским анализама пепела угља, несумњиво је доказано да су минералне материје овог угља у првом реду претстављене карбонатима калцијума и да је глиновита супстанца слабије заступљена. Испитиваних 6 примерака јаловине уствари се свде на два: први је претстављен карбонатном супстанцом и оксидисаним карбонатизованим угљем, а други глином. Ове супстанце граде угљевити лапорац и глинац, чија је средња заступљеност у испитиваном угљу износила 18,4%. Примерак бр. 1 претставља оксидисани угаљ, који у односу на остале има највећу специфичну тежину (1,94) при калоричној вредности од око 660 kcal/kg на 50% влаге.

Квалитет чисте угљене материје доста је добар, нарочито због јаче заступљености дрвенастог угља, али је јако погоршан енергичном минерализацијом, високим садржајем фузена и појавама оксидације. Микроскопским испитивањем установљено је да је оксидација далеко јаче захватила овај угљен, него што то изгледа на први поглед. Примерак бр. 1 лепо илуструје ову појаву која је супротна угљенизацији и иде за тим да смањи проценат органске материје и угљеника, а да повећа садржај минералних материја.

На крају можемо још једном да нагласимо да скоро све околности иду на уштрб квалитета овог угља. Низак степен угљенизације, молеска маса која је често богата минералним материјама, а поготову у овом случају, затим често сочива фузена, појаве оксидације, високи проценат влаге и јака сингенетска минерализација коју је немогуће издвојити, дају слабу петрографску

оцену овом угљу и самим тим умањују могућности у погледу најрационалнијег искоришћења ове сировине и добијања продуката веће калоричне вредности.

II. ПЕТРОГРАФИЈА ЛИГНИТА ИЗ КИЧЕВСКОГ УГЉЕНОГ БАСЕНА

За петрографско испитивање угља из Кичевског угљеног басена, на чијем се терену налази рудник »Осломеј«, коришћене су следеће средње пробе угља:

проба бр. 1 — »горњи угљени слој«, из окна у експлоатацији;

проба бр. 2 — из окна бр. 1;

проба бр. 3 — из окна бр. 4;

проба бр. 4 — »горњи и доњи угљени слој«, из окна у експлоатацији.

Из сваког окна, према предвиђеном плану рада, били су одабрани инструктивни примерци и узете средње пробе. Од овог материјала било је урађено 45 микроскопских препарата. Сем тога, у циљу допуне испитивања минералних материја, урађена су 4 минералозна препарата од сивог агрегата који се јавља по прслинама у угљу. Резултате микроскопског испитивања угља нисмо уопштили, као код петрографске анализе угља из Косовског басена, пошто је овде урађено мање препарата, а поред тога сматрали смо за потребно да јасније истакнемо богате и интересантне флористичке остатке које садржи овај угаљ.

Геолошки састав уљене серије

Подаци о геолошком саставу Кичевског угљеног басена веома су оскудни, јер је у питању ново-откривено налазиште. Ипак, из закључка рада *Н. Панџића* и *В. Николића* (6), видимо да је у доба стварања ове угљене серије била развијена »бујна вегетација на веома влажном тлу око језера и бара«.

Овај влажни период са богатом вегетацијом која је била састављена од четинарских (*Taxodium*, *Sequoia* и др.) и листопадних врста (*Alnus*, *Salix* и др.), пада по *Н. Панџићу* у време **с р е д њ е г п л и о ц е н а**. По геологу *Н. Измаилову* (6), повлату и подину угљене серије чине »сиве чоколадасто-црне глине«, док моћност серије језерских наслага износи око 160 т.

Макроскопско испитивање

Угаљ из Кичевског угљеног басена типичан је лигнит, са очуванам биљним остацима, међу којима се најчешће запажају многобројни остаци и отисци лишћа. Боје је светле до тамно мрке. Огреб на порцеланској плочици је мрк. Угаљ је крт и углавном плочастог прелома, на коме се јасно виде танки прослојци са дрвенастом структуром и светлије боје. Стајањем на ваздуху брзо губи влагу и распада се.

У самом угљу нису запажене fine минералне импрегнације, али зато није редак случај да поједини комади угља имају тање или дебље (до 1,5 *ст*) превлаке по површини или у прслинама од растреситог кристаластог светло-сивог агрегата у коме се лако запажа осетан проценат лисуна и кварца. Поред овог уочени су и поједини комади угља са сивом глином.

Средња слика о квалитету овог угља добија се из хемиских анализа средње пробе угља, као и његовог пепела (табл. 8, 9).

Таблица 8 *Тabelle*

Техничка анализа угља из »горњег и доњег угљеног слоја« окна у експлоатацији.
Средња проба — асортиман 100—0 *mm*
Immediatanalyse der Kohle aus »oberem und unterem Kohlenflöz«, Schacht in
Exploation. Durchschnittsprobe — Korngrösse 100—0 *mm*

	Са укупном влажом % Mit Gesamt- wasser	Сув на ваздуху % Lufttrocken	На чисту угљ. супст. % waf.
Влага (Wasser)	56,43	14,23	—
Пепео (Asche)	8,37	16,47	—
S-укупан (Gesamtschwefel)	0,41	0,82	—
S-везан (S in der Asche)	0,25	0,50	—
S-сагорљив (S verbrennbar)	0,16	0,32	0,46
Кокс (Koks)	22,38	44,05	39,80
C-везан (C-fix)	14,01	27,58	39,80
Испарљиве мат. (F. B.)	21,19	41,72	60,20
Сагорљиве мат. (B. S.)	35,20	69,30	100,00
Калорична вредност одређена у калориметру <i>kcal/kg</i> доња (unterer Heizwert)	1748	4024	5929
горња (oberer Heizwert)	2195	4323	6237

Таблица 9 *Tabelle*

Анализа пепела угља из »горњег и доњег угљеног слоја« окна у експлоатацији.
Средња проба — асортиман 100—0 *mm*
Aschenanalyse der Kohle aus »oberem und unterem Kohlenflöz«, Schacht in Explo-
ation. Durchschnittsprobe — Korngrösse 100—0 *mm*

	%
SiO_2	43,90
Fe_2O_3	10,16
Al_2O_3	26,04
CaO	8,80
MgO	3,31
SO_3	6,51
P_2O_5	траг. Sp.
Тачка топивости пепела Aschenschmelzpunkt	1270°

Минералшко испитивање

Микроскопским испитивањем минералшких препарата, које је извршио Г. Делеон — минералог Савезног геолошког завод, установљено је присуство следећих минерала:

1) *Кварц* — у здробљеним зрнима неправилног облика, која су често назубљена. Величина зрна варира од неколико μ до макс. 0,34 *mm*. Просечан садржај кварца износи преко 75%. Многа зрна садрже »неправилно распоређене црне тачкасте инклузије или ређе ситан циркон«.

2) *Фелдспат* — има га знатно мање од кварца, а приближно је подједнаких димензија. Зрна су прилично замућена и испуњена продуктима претварања. Ређе могу да се запазе и близне индивидуе.

3) *Хлорит* — најзаступљенији после кварца. Јавља се у лискама величине до 0,2 *mm*. Очигледно је »да је овај хлорит настао још у примарном лежишту трансформацијом биотита, чији се остаци још могу констатовати«.

4) *Биотит* — заостале лиске овог минерала очуване су прилично ретко и показују »знатан степен распадања и претварања у непровидну гвожђевиту материју«.

5) *Мусковит* — јавља се у лискама чији облик и величина одговарају описаном биотиту.

6) *Циркон* — очуван је још у карактеристичним игличастим призматичним облицима, код којих обично нису сачуване терминалне пљосни. Ређе се јавља у неправилно заобљеним индивидуама. Величина им се најчешће креће око 0,1 *mm*.

7) *Епидот* — ређе од осталих.

8) *Апатит* — најређи од свих наведених минерала. Јавља се у индивидуама које никад нису веће од неколико десетина микрона.

Микроскопско испитивање уља

Окно у експлоатацији »јорњи ујени слој« (проба бр. 1)

Препарати бр. 1 и 2

У првом препарату угљена маса, иначе прилично прозачна, највише је изграђена од кутикула, поред којих има доста смолних телашаца, спорополенига и нешто склероцијума. Поред тога постоје два сочива кислена (до 0,8 *mm* дебљине), код кога се структура веома слабо назире. У другом препарату делићи и сочива кислена, као и веома добро очуване кутикуле, главни су микросастојци молена. Од споредних микросастојака највише има спорангија (сл. 9). На једном месту постоји очувана јако маркантна вегетална структура (вероватно кора) у виду подвојених овалних тела, са изразито крупним ћелијама (сл. 10).

Од минералних материја уочено је у оба препарата по неколико зрнаца кварца (0,03 — 0,1 *mm*).

Препарати бр. 3 и 4

Основна угљена маса ових препарата претстављена је јако ситним хумусним детритусом (сл. 11) у коме су главни микросастојци делићи и сочива кислена (2,0 \times 1,0 *mm*) код кога се веома слабо назире структура. Већи део менутих сочива чини кора. Кутикуле и остали микросастојци слабо су заступљени, док се нарочито истичу разноврсни склероцијуми (сл. 12).

У првом препарату минералне материје нису запажене, док је у другом уочено једно зрно кварца (0,06 *mm*) и присуство глиновите супстанце.

Препарати бр. 5 и 6

Већи део препарата чини молен састављен од јако ситног хумусног детритуса, са местимично већим делићима и сочивима кислена. За разлику од претходних препарата, овде је кора веома слабо заступљена, али зато сва претворена у фузинит. Споредни микросастојци: кутикуле, смолна телашца и спорополениг.

Од минералних материја запажено је неколико врло малих сочива (max. $1,3 \times 0,3 \text{ mm}$) глиновите супстанце и неколико зрнаца кварца.

Препарат бр. 7

Већи део препарата чини угљена материја са веома ситним микростајцима, међу којима се налазе и већи делићи ксилена (без коре) и кутикула. Фузинит, који несумњиво потиче од коре, јавља се у виду усамљених делића (обично величине $0,3 \times 0,08 \text{ mm}$). Смолна телашца се јављају у виду сочива (најчешће $12,0 \times 2,0 \text{ mm}$) и уствари претстављају остатак јако измењеног смолног ксилена. Уочено је присуство глиновите супстанце.

Препарат бр. 8

Ово је прави ксиленов молен, са многобројним сочивима (нарочито једно вел. $13,0 \times 3,0 \text{ mm}$) и делићима ксилена. Многа сочива садрже кору, која је најчешће фузенизирана. Остали микростајци: кутикуле, смолна телашца, склероцијуми и спорангије.

Минералне материје нису запажене.

Квантитативном петрографском анализом ових препарата, из пробе бр. 1, добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 10 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
1	90,5	8,5	1,0
2	96,1	3,1	0,8
3	94,8	3,0	2,2
4	95,6	4,4	—
5	93,5	4,3	2,2
6	97,6	1,6	0,8
7	95,1	4,7	0,2
8	94,5	5,5	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	94,7	4,4	0,9

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 2,8 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 5,3 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 18,4 запр. % — Vol. %

Окно бр. 1 (проба бр. 2)

Препарати бр. 9 и 10

Основна угљена маса, иначе прилично прозрачна, изграђена је највише од ксилених делића. На више места уочавају се попречни пресеци (сочива) стабљика, који су често усквирени кором (сл. 13). Затим по процентуалној заступљености долазе смолна телашца, спорополенит, кутикуле и склероцијуми.

Ово је прави ксиленов молен, који сем тога садржи самосталне прослојке врло прозирних ксилених партија у виду гелена (сл. 14) и то најчешће вел. $2,5 \times 0,5 \text{ mm}$. На више места уочени су остаци спорангија. Најзад запажено је неколико малих зрнаца кварца, вел. до $0,03 \text{ mm}$.

Прейараша бр. 11 и 12

У овим препаратима ксиленски делићи су веома ретки. Садржај кутикула је већи у односу на претходна два препарата и уствари оне су главни микросастојци молена. Остали микросастојци слабије су заступљени и то: смолна телашца, спорополенит, склероцијуми. Други препарат садржи слабо прозрачан прослојак дебљине 4,5 *mm*, са већим садржајем жутих спорангија, углавном деформисаних (сл. 15). Минералне материје нису запажене.

Прейараш бр. 13

И овај препарат претставља молена, само су овде микросастојци делићи и сочива ксилена. Споредни су: делићи кутикула и смолна телашца. Минералне материје нису запажене.

Прейараша бр. 14, 17 и 18

У овим препаратима скоро нема ксиленских делића, већ су главни састојци тање и дебље кутикуле, поред којих се јављају усамљена смолна телашца (обично вел. до 0,1 *mm*). Најзад постоји спорополенит, али у веома малом проценту. Склероцијуми су запажени у сва три препарата, док спорангије само у бр. 14 и 17. Фузинит у преп. бр. 14 није примећен. Минералне материје нису уочене.

Прейараш бр. 15

Овде молена садржи већу количину ксилена и то већном у виду прослојака, од којих један прелази дебљину од 1,5 *mm*. Сем тога постоје три веће групе смолних телашца (вел. до 1,0 *mm*). Микроспора скоро нема, док су кутикуле прилично заступљене и то у виду танких и дугих трака. Кора је највећим делом фузенизирана. Од минералних материја уочена су три зрна кварца (0,08 *mm*).

Прейараш бр. 16

Највећи део угљене материје испуњен је егзинама полена и микроспора, поред којих има доста и различитог склероцијума (сл. 12). Постоје три ксилена прослојака (до 1,0 *mm*), док једно сочиво садржи много смолних телашца. Има нешто фузинита, који потиче од коре. Минералне материје нису запажене.

Прейараша бр. 19 и 20

Прозрачна угљена маса има неколико веома малих ксиленских прослојака са јасно израженом кором, а у другом препарату и већи број попречних пресека стабљика (сочива ксилена). Поред тога уочене су многобројне пуњије кутикуле, полени, егзини микроспора и јако усамљена смолна телашца. Уочљивих минералних материја нема.

Прейараш бр. 21

Прави кутикулин молена са веома лепо очуваним кутикулама (сл. 16), поред којих се местимично запајају мала сочива (дебљ. до 0,2 *mm*) ксилена са кором. Смолних телашца има веома мало и она се углавном налазе у прозрачном ксиленском прослојку (деб. 0,7 *mm*). Скоро половину препарата чини слабије прозрачан прослојак (шир. око 8,0 *mm*) са густо расејаним спорангијама (вел. 0,2 *mm*) и смолним телашцима. Смолна телашца су углавном у виду сочива (0,6 × 1,0 *mm*). Минералне материје нису запажене.

Прейараш бр. 22

Главни микросастојци у овом препарату јесу делићи и сочива ксилена са таном кором. Поред ових има и кутикула, затим у далеко мањем проценту полена, микроспора и нарочито лепо одржаних склероцијума. Једина смолна телашца налазе се у једном прозрачном ксиленском прослојку (дебљ. 1,0 *mm*). У овоме препарату, као и у скоро свим осталим, има хумусног гела.

Од минералних материја уочено је неколико врло малих зрна кварца (испод 0,02 *mm*).

Прейараш бр. 23

Светло мрка угљена маса густо је испуњена врло ситним хумусним детритусом, у коме се местимично уочавају и већи делићи ксилена, као и кутикула.

Поред тога има полена, склероцијума и спорангија. Запажено је неколико хумусних остатака (ризиди?), чија врста није била објашњена. Један део препарата који садржи нешто веће делове кутикула има већи прослојак ксилена (дебљ. 3,0 *mm*) са лепо очуваном структуром. Запажено је неколико зрнаца кварца међу којима је највеће вел. од 0,1 *mm*.

Квантитативном петрографском анализом ових препарата, из пробе бр. 2, добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 11 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
9	85,7	12,0	2,3
10	90,9	9,1	—
11	93,4	5,0	1,5
12	90,9	8,1	1,0
13	91,8	8,2	—
14	93,4	6,6	—
15	91,0	8,0	1,0
16	87,9	10,4	1,7
17	91,1	8,4	0,5
18	94,6	5,1	0,3
19	96,7	3,3	—
20	94,5	4,3	1,2
21	90,7	8,6	0,7
22	91,6	8,4	—
23	94,0	5,0	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	92,0	7,3	0,7

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 2,6 запр. % Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 10,7 запр. % Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 4,2 запр. % Vol. %

Окно бр. 4 (проба бр. 3)

Прейрај бр. 24

Главна угљена маса изграђена је од врло ситног хумусног детритуса у коме се запајају и већи делићи ксилена и кутикула. Трећина препарата садржи већи проценат смолних телашаца. Овде има и фузинита који се јавља у виду малих сочива (вел. 1,3 × 0,2 *mm*).

Од минералних материја уочено је неколико малих сочива (најчешће 2,5 × 0,5 *mm*) глиновите супстанце и неколико усамљених зрнаца кварца (0,1 *mm*).

Прейрај бр. 25

У овоме препарату молен садржи већи проценат него обично смолних телашаца (сл. 17), док су главни микросастојци делићи и сочива ксилена. Предни су полен, микроспоре, делићи кутикула и склероцијуми. И овде постоји слабије прозрачан прослојак (деб. 4,2 *mm*) као и код препарата бр. 21, са већим садржајем неравномерно расејаних спорангија. Поред ових у мањој мери заступљене су кутикуле и смолна телашца. Запажено је неколико зрнаца кварца.

Прейарайи бр. 26 и 27

Овде је такође у питању молен, који је изграђен од прослојака и сочива ксилена. Поред овога заступљене су кутикуле и кора. Смолних телашаца има веома мало. Уочено је неколико усамљених спорангија. У другом препарату једну половину чини врло прозрачни прослојак са смољним телашцима (смољни гелен — сл. 18). Минералне материје нису запажене.

Прейарайи бр. 28, 29 и 30

Кутикуле и смолна телашца главни су микросастојци прозрачног молена, поред којих има неколико малих сочива ксилена. Овај молен садржи и два прозрачна прослојака ксилена (један дебљ. 3,5 *mm*, други 1,0 *mm*), са лепо очуваном ксилеском структуром и већим садржајем смолних телашаца. У другом препарату има највише прослојака и сочива ксилена (испод 0,1 *mm*), при чему је ксилен захваћен процесом оксидације, а сва кора претворена у фузинит (сл. 19). У трећем препарату има нешто више смолних телашаца. Минералне материје нису уочене.

Прейарайи бр. 31 и 32

И овде су делићи и сочива ксилена главни микросастојци, али су пражени поред кутикула и већим процентом спорополениста. Нарочито је велики пролеват фузензираног ткива. Постоји неколико малих сочива фузинита (1,5×0,3 *mm*) и већи број расејаних малих делића. Најзад запажен је већи број спорангија. Од минералних материја уочено је неколико зрнаца кварца (до 0,1 *mm*).

Прейарай бр. 33

Главна прозрачна моленска маса, која је испуњена веома ситним и различитим хумусним детритусом, садржи прослојак врло прозрачног смолног гелена (дебљ. 1,6 *mm*). Веома се ретко запајају већи комадићи коре и сочива ксилена. Смолних телашаца има прилично. Нарочито се истиче нека специјална вегетална структура са богатим садржајем резинита (сл. 20). И овде има неколико зрнаца кварца (0,04 *mm*).

Прейарай бр. 34

Главну масу претставља молен који садржи и приличан проценат смолних телашаца, кутикула и коре. Овај молен садржи јачи прослојак ксилена (дебљ. 3,0 *mm*) са веома лепо очуваним ћелијама, који нагло прелази у сличан прослојак само са слабије очуваном структуром (гелен), а великим садржајем смолних телашаца. Местимично постоје попречни пресеци лишћа, са очуваним мезофилијумом (сл. 17). У молену се налази и једно веће прозрачно сочиво ксилена (вел. 13,5×1,0 *mm*), са веома ситним смолним телашцима.

Прейарайи бр. 35, 36 и 37

Сав молен је изграђен од прослојака и сочива ксилена. Поред тога се у мањем проценту налазе делићи кутикула и смолна телашца. Има фузензиране коре. У сасвим малом проценту заступљене су спорангије и склероцијуми. У другом препарату постоји сочиво гелена, док се у трећем ксилен јавља у многобројним сочивима (од 0,5 до 4,0 *mm* деб.) са добро очуваном кором. У првом препарату нису запажене минералне материје. Други садржи неколико зрнаца кварца, док је у трећем запажено сочиво глиновите супстанце (вел. 4,0×0,5 *mm*).

Прейарай бр. 38

Основна угљена маса густо је испуњена делићима и сочивима ксилена са кором. Затим се местимично запајају делићи кутикула и смолна телашца. Сви микросастојци имају строго хоризонталан распоред, а исти је случај и у многим претходним препаратима (раван седиментације јасно је изражена). Овај препарат садржи исте специфичне вегеталне остатке као и препарат бр. 23, само већих димензија (2,5×0,7 *mm*). Уочено је неколико зрнаца кварца (0,04 *mm*).

Квантитативном петрографском анализом ових препарата, из проб: бр. 3, добијен је следећи процентуални садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 12 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
24	90,4	7,6	2,0
25	87,3	12,7	—
26	91,2	8,0	0,8
27	87,4	12,0	0,6
28	80,0	20,0	—
29	86,7	10,8	2,5
30	84,9	13,3	1,8
31	88,5	7,3	4,3
32	93,8	3,5	2,7
33	91,3	8,2	0,5
34	78,2	21,8	—
35	94,2	3,9	1,9
36	93,6	6,4	—
37	95,5	4,0	0,5
38	93,5	6,0	0,5
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	89,1	9,7	1,2

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 4,0 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 8,6 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 7,8 запр. % — Vol. %

Окно у експлоатацији »јорњи и доњи уљени слој« (цроба бр. 4)

Прејарај бр. 39

Делићи и сочива ксилена, кутикула и смолна телашца главни су микро-састојци овог ксиленовог молена. Остали микро-састојци заступљени су у веома малом проценту. Међу њима треба да се помену веома мала сочива фузенизи-ране коре и лепо очувани склероцијуми (вел. до 0,1 *mm*). Од минералних ма-терија уочено је неколико сочива глиновите супстанце (вел. 0,3×0,1 *mm*).

Прејарај бр. 40

Ксиленов молен са сочивима ксилена и дебљом кором, која је фузени-зирана. Затим има кутикула. Међу осталим микро-састојцима, који су веома слабо заступљени, истичу се склероцијуми. Минералне материје нису запажене.

Прејарај бр. 41, 42 и 43

Главни микро-састојци су веома танки делићи ксилена (већином испод 0,05 *mm*) који иду дужином препарата у виду прослојака. Затим долазе кути-куле и смолна телашца. Поред склероцијума има и неколико спорангија. Од минералних материја уочено је присуство глиновите супстанце у виду нај-финије импрегнације и неколико зрнаца кварца.

Прејарај бр. 44

И овде су дуги и танки делићи ксилена са кором главни микро-састојци, прилично прозрачног молена. Споредне су кутикуле и смолна телашца. Овде постоји иста специфична вегетална структура као код преп. бр. 33. Минералне материје нису запажене.

Прејарај бр. 45

Главни микро-састојци прозрачне угљене масе јесу делићи ксилена, а затим долазе кутикуле. Постоји прослојак гелена, са много смолних тела-

шаца. Од спореднијих састојака највише има спорангија. Минералне материје нису уочене.

Квантитативном петрографском анализом описаних препарата из пробе бр. 4, добијен је следећи садржај петрографских компонента (без минералних материја):

Таблица 13 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
39	96,0	4,0	—
40	91,9	7,8	0,3
41	95,3	4,7	—
42	96,7	3,3	—
43	99,7	—	0,3
44	98,7	1,0	0,3
45	97,0	3,0	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	96,5	3,4	0,1

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 8,2 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 7,3 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 9,8 запр. % — Vol. %

Крајњи обрачун квантитативне петрографске анализе свих препарата из проба бр. 1, 2, 3 и 4, приказан је у табlici 14.

Таблица 14 *Tabelle*

Проба бр. Probe Nr.	Угаљ из Kohle aus	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
1	Окно у експлоатацији Schacht in Exploation.			
2	Окно бр. 1 Schacht Nr. 1	94,7	4,4	0,9
3	Окно бр. 4 Schacht Nr. 4	92,0	7,3	0,7
4	Окно у експлоатацији Schacht in Exploation.	89,1	9,7	1,2
	Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	96,5	3,4	0,1
		93,1	6,2	0,7

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 5,3 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 8,1 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 9,3 запр. % — Vol. %

Закључак

Из макроскопског испитивања 4 средње пробе угља из Кичевског угљеног басена и микроскопске квалитативно-квантитативне петрографске анализе, изводимо закључак да је у питању типичан лигнит и то чисто барског типа. Местимично угаљ садржи прослојке са очуваном дрвенастом структуром, који су најчешће дебљине 2—3 *cm*.

Из препарата се види да главну масу чини довољно прозачни хумусни детритус који је највише заступљен делићима и сочивима ксилена. Значи, то је прави ксиленов молен који поред ксилена садржи следеће микросастојке: кутикуле, кору, смолна телаца, спорангије, полен и приличну количину разноврсних склероцијума. Другу петрографску компоненту претставља луген, који је најчешће састављен од танких прослојака гелена, ређе ксилена.

Угаљ је врло интересантан по свом ниском садржају флуора, што је несумњиво резултат слабог учешћа дрвенстих биљака код образовања угљене масе. Макроскопски фузен није био запажен, док његов проценат у квантитативној анализи нема практичног значаја. Ово је врло повољна околност која осетно умањује проценат пепела.

За ксилен је карактеристично да је главни његов део скоро безструктуран (гелен). То је свакако у првом реду резултат процеса угљенизације, али је зато овај процес био јако потпомогнут околношћу што грб биљне материје потиче од једногодишњих биљака и уопште нежнијих биљних делова. Из овога закључујемо да је целулоза имала значајну улогу при образовању ове угљене материје.

Очуваност вегеталних остатака, а нарочито правилни попречни пресеци стабљика (сочива ксилена) потврђују аутохтоно порекло овог угља, који је сем тога несумњиво лимничког порекла. Веома ретки алохтони знаци, претстављају само локалне појаве.

Са гледишта палеоботанике овај угаљ је интересантан по многобројним и разноврсним биљним врстама. Информативни радови које смо вршили на мацерацији показали су да овај угаљ садржи веће количине разноврсног поленовог праха и то веома добро очуваног. Уверени смо, да резултати поленанализе, као и анализе хоризоната са спорангијама, могу одлично да послуже код објашњења постанка овог угља, као и за тачну паралелизацију угљених слојева и прецизније геолошко картирање угљене серије.

Сматрамо да резултати изнети у табл. 14, обзиром на велики број испитиваних препарата, могу да послуже као сигуран ослонац код одговарајућих прорачуна и радова. Добијени однос петрографских састојака у овоме угљу не може се опенити као најпожељнији, али је чињеница да овај угаљ има низ веома позитивних особина. Неповољна околност код овог угља, поред тога што је ниског степена угљенизације, јесте та, што је он чисто барског типа и са минималним садржајем дрвенастог угља. Насупрот томе, добре особине овог угља јесу:

- 1 — низак садржај минералних материја и угљевитог глинца, услед чега угаљ има релативно мало пепела (16,5 %, на сув угаљ);
- 2 — приличан проценат битуминозних материја, углавном резинита (смолна телашца, спорангије);
- 3 — практично сасвим безначајан садржај фузена (0,7 запр. %);
- 4 — енергична гелизација ксилена;
- 5 — минималан садржај пирита, што се позитивно одражава на укупан сумпор (0,82%).

Пошто је угаљ ниског степена угљенизације он даје изнад 50% испарљивих материја. Већи део сумпора несумњиво је органског порекла, нарочито с обзиром на минералошку анализу.

Угљена материја је углавном необично чиста. Највећи део минералних материја јавља се у виду инфилтрација (глина, кварц) што указује на њихово епигенетско порекло. Мањи део минералних материја (карбонатна супстанца) несумњиво је сингенетског порекла. Последња је углавном хемиски везана за органску компоненту и стога је њено издвајање немогуће.

Нешто је боља ситуација са епигенетским минералним материјама, чији већи део није хемиски везан за угљену масу, нарочито поменути сиви агрегат, и стога се њихов удео може смањити механичким средствима. Из минералошке анализе сивог агрегата можемо закључити, нарочито из облика и величине зрна, да се ради о фином песку који је транспортован са невеликог растојања. У погледу пирита напомињемо да смо само у траговима уочили његово присуство и стога он нема практичног значаја.

Главна карактеристика овог угља јесте низак степен угљенизације, осредња садржај пепела и висок проценат влаге. Ово јако умањује радиус и разноврсност употребе овог угља. Ипак; треба нарочито истакнути да у поређењу са осталим нашим млађим лигнитима, овај поред далеко чистије угљене материје има и приличан проценат резинита. Ово је објашњење његове нешто веће калоричне вредности у односу на угаљ из Косовског и Неготинског угљеног басена (табл. 1, 8 и 15).

III. ПЕТРОГРАФИЈА ЛИГНИТА ИЗ НЕГОТИНСКОГ УГЉЕНОГ БАСЕНА

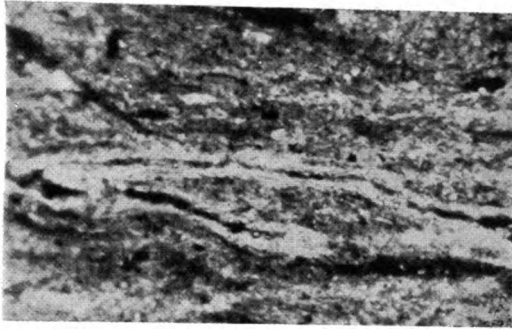
За ово испитивање коришћена је проба угља узета по профилу угљеног слоја («шлиц-проба») из истражног окна код Неготина на Вардару. Ова је проба обухватила део профила угљеног слоја од 13,27 до 20,02 метра, док је укупна њена тежина износила око 800 kg и била је намењена претходном физичко-хемиском испитивању.

Геолошки састав угљене серије

О геолошком саставу угљене серије код Неготина на Вардару засада не постоје дефинитивни подаци, јер су истраживачки радови још у почетној фази. По усменом саопштењу *А. Чипана*,

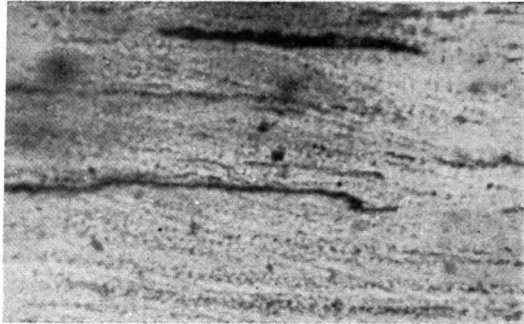
Слика 1 Abb.

Помешани молен. У средини кутикула са мезофилијумом.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Vermischter Molit. In der Mitte Kutikula mit vergeltem Mesophyll. Dünnschliff, 175 ×



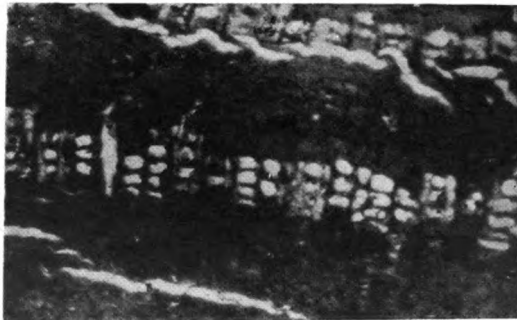
Слика 2 Abb.

Гелизирани ксилин (гелен).
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Xylit stark vergelt (Gelit).
Dünnschliff, 75 ×



Слика 3 Abb.

Фузенизирани ксилен.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Xylit stark fusenisiert
Dünnschliff, 75 ×





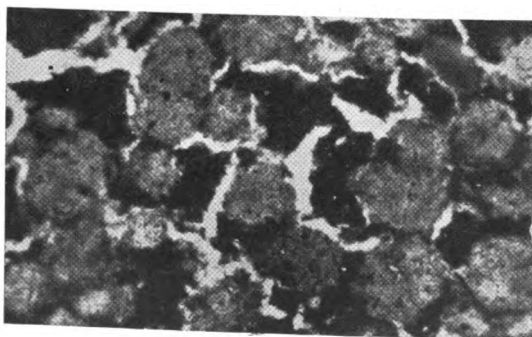
Слика 4 Abb.

Карактеристични изглед
фузинита.

Проп. светл. – Пов. 75 ×

Karakteristisches Aus-
sehen des Fusinitis.

Dünnschliff, 75 ×

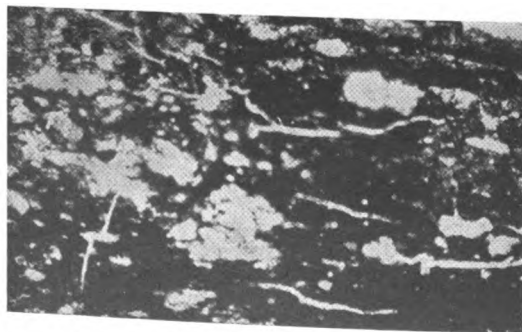


Слика 5 Abb.

Фузинит јако деформи-
сан и испуњен глино-
витом супстањом.

Проп. светл. – Пов. 75 ×

Fusinit stark deformiert
und durch Ton minerali-
siert. Dünnschliff, 75 ×



Слика 6 Abb.

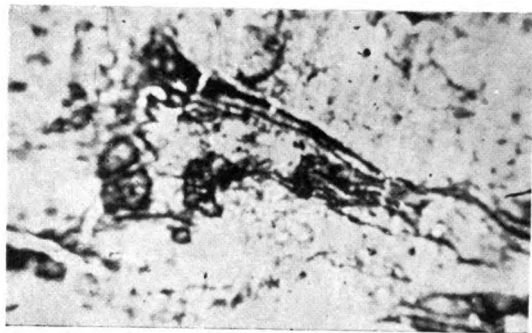
Молен са ситнозрном
карбонатном импрегна-
цијом.

Проп. светл. – Пов. 125 ×

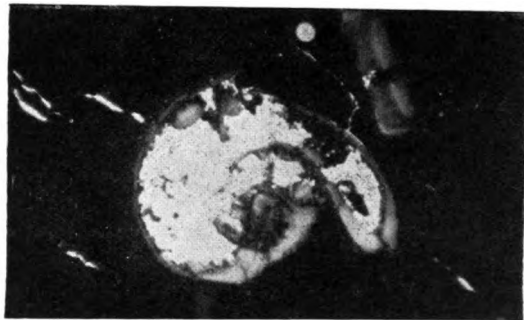
Molit mit feinkörniger
karbonatischer Impräg-
nation.

Dünnschliff, 125 ×

Слика 7 Abb.
Угљевити глинац.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Brandschiefer.
Dünnschliff, 75 ×

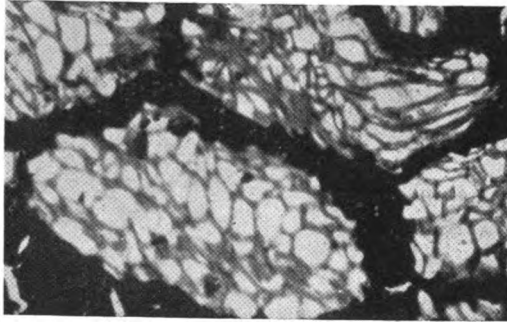


Слика 8 Abb.
Фаунистички остаци у
угљевитом глињу.
Проп. светл. – Пов. 30 ×
Faunistische Reste im
Brandschiefer.
Dünnschliff, 30 ×

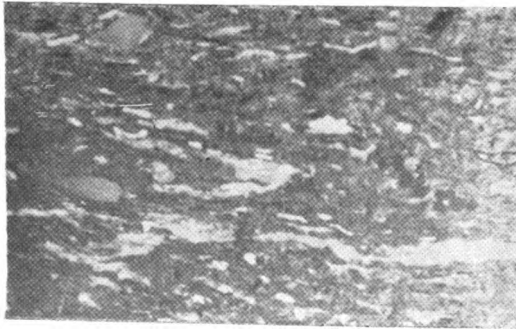


Слика 9 Abb.
Добро очувана
спорангија.
Проп. светл. - Пов. 100 ×
Sporangium, gut erhalten.
Dünnschliff, 100 ×

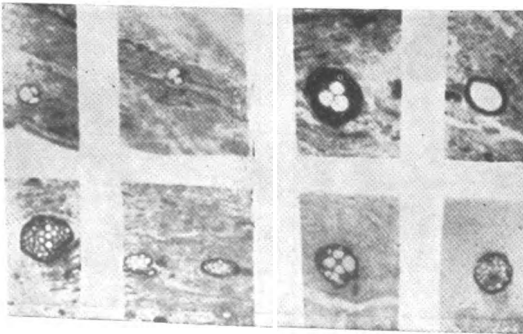




Слика 10 Abb.
 Неодређена вегетална
 структура (кора?).
 Проп. светл. – Поп. 75 ×
 Schwammige Zellstruktu-
 ren unbekannter Herkunft
 (Korkgewebe?).
 Dünnschliff, 75 ×



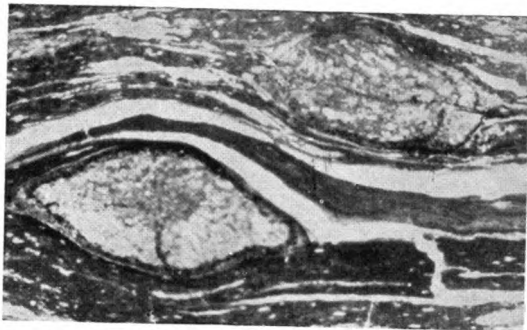
Слика 11 Abb.
 Моли са ситним хумус-
 ним детритусом.
 Проп. светл. – Пов. 75 ×
 Molit mit feinem humosen
 Detritus.
 Dünnschliff, 75 ×



Слика 12 Abb.
 Разне врсте склероти-
 јума.
 Проп. светл. – Пов. 120 ×
 Verschiedene Sklerotien.
 Dünnschliff, 120 ×

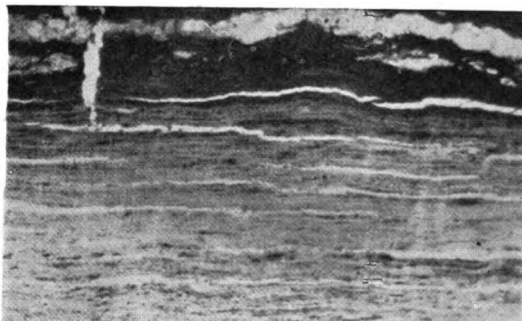
Слика 13 Abb.

Карактеристична
»сочива« ксилена
у молену.
Проп. светл. – Пов. 40 ×
Zahlreiche »Linsen« des
Xylis im Molit (Quer-
schnitt des Holzgewebes).
Dünnschliff, 40 ×



Слика 14 Abb.

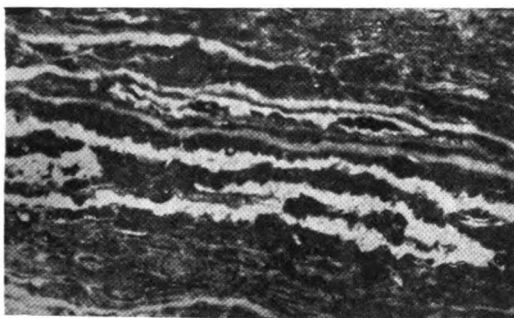
Гелен. У горњем делу
кора са суберином.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Gelit. Oben Kork
mit Suberin.
Dünnschliff, 75 ×



Слика 15 Abb.

Група деформисаних
спорангија.
Проп. светл. – Пов. 50 ×
Ansammlung von Spo-
rangiumteilchen.
Dünnschliff, 50 ×





Слика 16 Abb.

Кутикуле у молену.
Проп. светл. - Пов. 120 ×

Kutikulen (Blätter-
packung) im Molit.
Dünnschliff, 120 ×

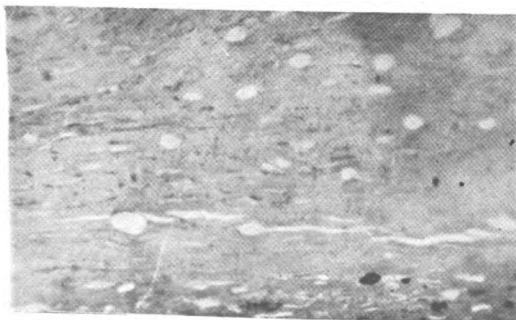


Слика 17 Abb.

Смолна телаща у мо-
лену.

Проп. светл. - Пов. 75 ×

Molit mit Resinitkörner
Dünnschliff, 75 ×



Слика 18 Abb.

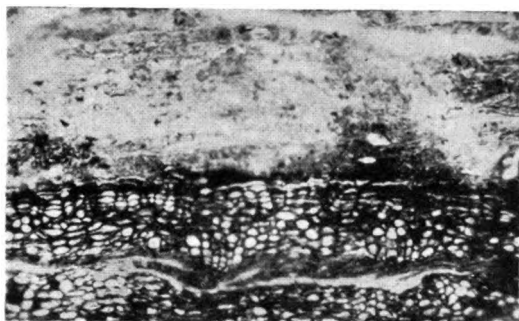
Гелен са смолним
телащима

Проп. светл. - Пов. 40 ×

Gelit mit Resinitkörner.
Dünnschliff, 40 ×

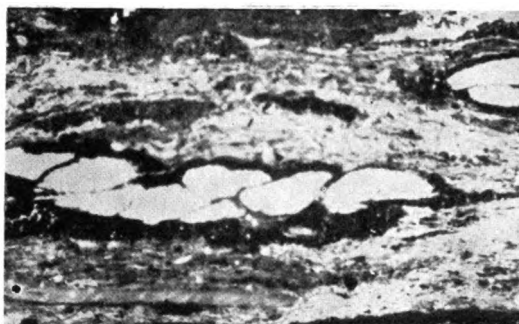
Слика 19 Abb.

Карактеристични изглед
фузена насталог од коре.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Karakteristisches Aus-
sehen des Fusinits, gebil-
det von Korkgewebe.
Dünnschliff, 75 ×



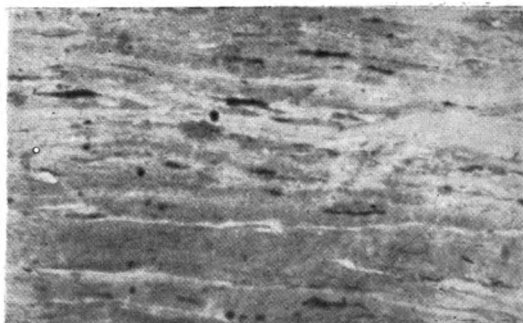
Слика 20 Abb.

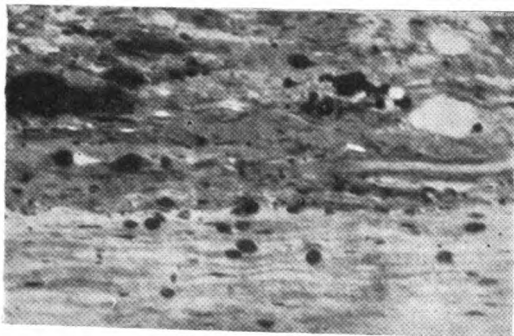
Специфичне ћелије бо-
гате резинитом.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Spezifische Zellgewebe mit
höherem Resinitgehalt.
Dünnschliff, 75 ×



Слика 21 Abb.

Моле са кутикулама и
гелизираним ксјленом.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Molit mit Kutikulen und
vergelten Xylitstreifen.
Dünnschliff, 75 ×





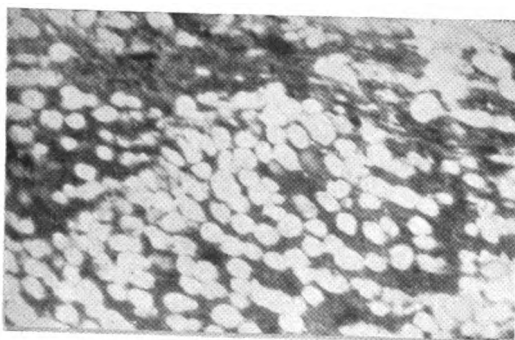
Слика 22 Abb.

Ксиленов прослојак (доле)
и помешани молен (горе),
са конкрецијама маркасита
(црно).

Проп. светл. — Пов. 75 ×

Хылитстрејфен (унтен)
и вермисхтер Молит (обен),
мит Маркаситконкретии
(схварз).

Дүннсхлифф, 75 ×



Слика 23 Abb.

Већа група смолних тела-
шаца.

Проп. светл. — Пов. 120 ×

Ансамлунг вон Ресинит-
көрнхен.

Дүннсхлифф, 120 ×



Слика 24 Abb.

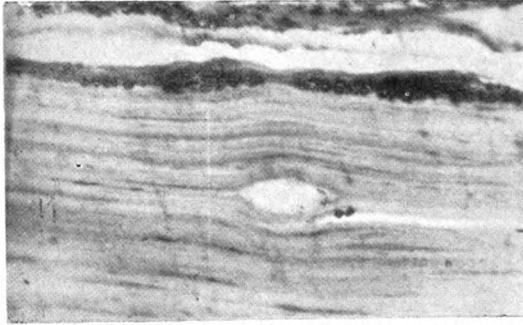
Прослојак полу-ксилена.
Проп. светл. — Пов. 75 ×

Халбхылитстрејфен.

Дүннсхлифф, 75 ×

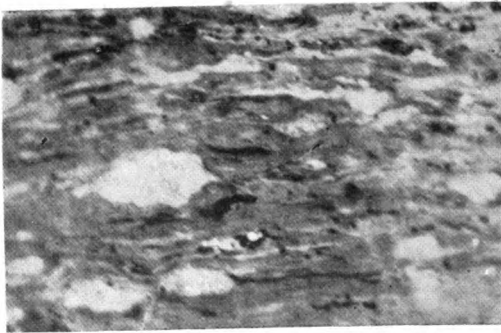
Слика 25 Abb.

Прослојак гелена са
карбонатном импрегна-
цијом.
Проп. светл. – Пов. $75 \times$
Gelit mit karbonatischer
Imprägnation (in der Mitte)
Dünnschliff, $75 \times$



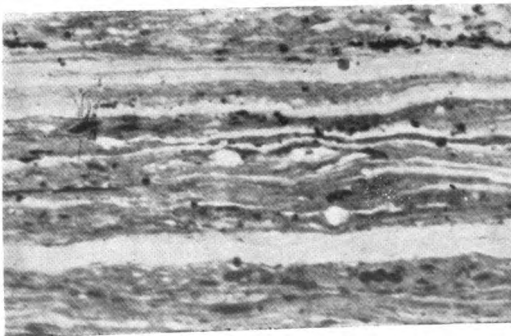
Слика 26 Abb.

Глијовита супстанца у
молену.
Проп. светл. – Пов. $75 \times$
Tonkörnchen (weiss) im
Molit.
Dünnschliff, $75 \times$



Слика 27 Abb.

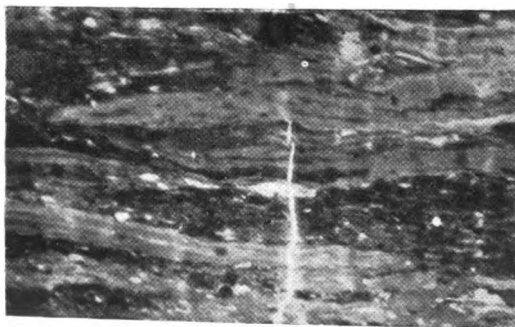
Молен са прослојцима
полу-ксилена, кутикула-
ма и маркаситом (црно)
Проп. светл. – Пов. $75 \times$
Molit mit Halbxylistrei-
fen, Kutikulen und Mar-
kasit (schwarz).
Dünnschliff, $75 \times$





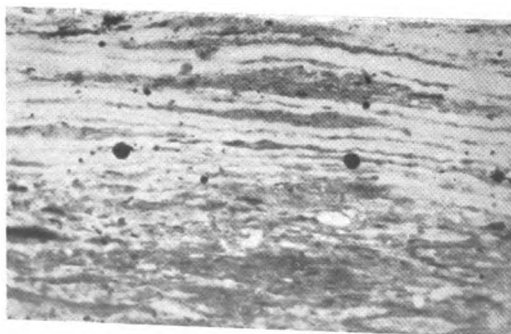
Слика 28 Abb.

Јака минерализација
молена.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Molit stark mineralisiert.
Dünnschliff, 75 ×



Слика 29 Abb.

Сочива и прослојци кси-
лена у молену.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Xylitstreifen und Linsen
im Molit.
Dünnschliff, 75 ×



Слика 30 Abb.

Фине кутикуле са очу-
ваним мезофилијумом.
Проп. светл. – Пов. 75 ×
Feine Kutikulen mit gut
erhaltenem Mesophyll.
Dünnschliff, 75 ×

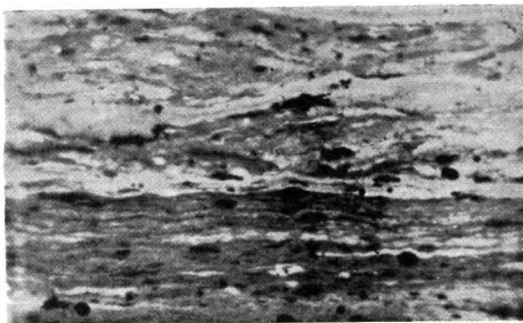
Слика 31 Атв.

Молен са кутикулама,
ксияленом и марказитом
(црно).

Проп. светл. – Пов. 75 ×

Molit mit Kutikulen,
Xylitstreifen und Mar-
kazit (schwarz).

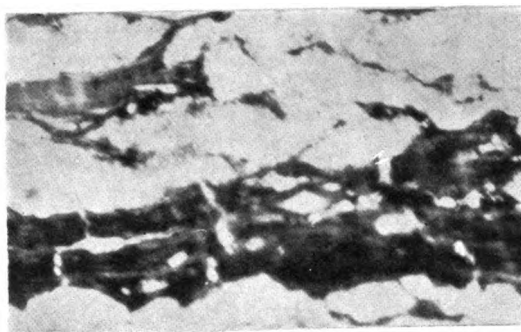
Dünnschliff, 75 ×



Слика 32 Abb.

Угљевити глинац.
Проп. светл. – Пов. 75 ×

Brandschiefer.
Dünnschliff, 75 ×



геолога Геолошког завода НРМ, угљени басен лежи у пространој благој синклинали и досада је дубинским бушењем утврђен само један угљени слој, као и прилично велике резерве угља. На основу претходних микропалеонтолошких испитивања *P. Томић-Ђођо* (5) угљена серија несумњиво припада неогену и то највероватније п л и о ц е н у .

Макроскојско испитивање

Већ се на први поглед види да је у питању нешто старији лигнит и то чисто барског типа. Угаљ садржи местимично прослојке дрвенастог угља, најчешће дебљине од 2,0—5,0 *cm*.

Прелом угља је плочаст. Изразита му је особина да се листасто цепа по равни седиментације. Боја му је тамно-мрка, а на порцеланској плочици оставља траг мрке боје.

Са губитком влаге на површини угља стварају се прелине које проузрокују његово распадне. Угаљ је јако прорастао са јаловином и по површини многих комада угља запажају се танки слојеви глине. Поред ове уочене су и жице влакнастог гипса, дебљине до 2,0 *cm*.

Проба бр. 2 има специфичан садржај јаловине, као и састав исте. Угаљ често садржи мала сочива, светло-мрке боје, која реагују са *HCl*. Величина истих најчешће се креће од 0,3—1,0 *cm*. Ова сочива често се концентришу и на тај начин граде праве прослојке у угљу. Посебну пажњу привукло је присуство честих жица гипса, као и мале појаве хлорита.

Квалитет угља види се из техничке анализе средње пробе, која је дата у табл. 15.

Таблица 15 *Tabelle*

Средња проба угља, асортиман 100—0 *mm*
Durchschnittsprobe der Kohle, Korngröße 100—0 *mm*

	Са укупном влажом % Mit Gesamt- wasser	Сув на ваздуху % Lufttrocken	На чисту угљ. супст. % waf.
Влага (Wasser)	31,4	16,45	—
Пепео (Asche)	31,2	38,02	—
S-укупан (ges. Schwefel)	1,49	1,81	—
S-везан (S in der Asche)	0,94	1,14	—
S-сагорљив (S verbrennbar)	0,55	0,67	1,47
Кокс (Koks)	42,25	55,11	37,54
C-везан (C-fix)	14,03	17,09	37,54
Испарљиве материје (F. V.)	23,35	28,44	62,46
Сагорљиве материје (B. S.)	37,38	45,53	100,00
Калор. вред. одређена у калори- метру <i>kcal/kg</i>			
доња (unterer Heizwert)	2065	2647	6028
горња (oberer Heizwert)	2362	2877	6319

Сем ове била је урађена и анализа пепела истог угља (табл. 16).

Таблица 16 Tabelle

Анализа пепела угља, средња проба, асортиман 100—0 mm
 Aschenanalyse der Kohle, Durchschnittsprobe, Korngrösse 100—0 mm

	%
SiO_2	43,76
Fe_2O_3	9,26
Al_2O_3	20,00
CaO	9,79
MgO	6,22
SO_3	7,99
TiO_2	0,64
P_2O_5	трагови — Spuren
Тачка топивости пепела Aschenschmelzpunkt	1240°

Из целокупне количине угља била су издвојена два макроскопски карактеристична типа јаловине и то:

бр. 1 — светло-мрка. Енергично реагује са HCl и садржи мрка или црна сочива од органске супстанце. Ова сочива скоро увек имају беле пеглице;

бр. 2 — основна маса је сива, глиновитог хабитуса. Такође местимично садржи тамно-мрке органске остатке. Реакција на HCl негативна. Овај је тип јаловине најчешћи.

Хемиске анализе ових јаловина дале су следеће резултате у процентима:

Таблица 17 Tabelle

Јаловина бр. Berge Nr.	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5
1	14,03	6,55	6,00	60,84	1,74	6,69	траг. Sp.
2	54,97	6,47	27,03	1,85	3,49	0,14	„

Значи да је јаловина бр. 1 претстављена карбонатним творевинама, а јаловина бр. 2 глиновитим.

Микроскојско испитивање угља

Прејарашки бр. 1 и 2 (проба бр. 1)

Основна угљена маса густо је испуњена већим и мањим деловима финих кутикула (пореклом од лишћа и младих гранчица), затим у мањој мери смолним телашцима и делићима младих стабљика (сл. 21). Кора је веома слабо заступљена. Фузинит није запажен. Склероцијума је запажено само неколико комада. Местимично се јављају танки прослојци ксилена (најшири 3,0 mm) који увек садржи смолна телашца и једва приметну кору. Веома ретко овај ксилен прелази у гелен.

У одбијеној светлости од минералних материја уочене су честе конкреције маркасита у виду округлих телашца, величине од 3—30 μ . Сем тога запажено је неколико зрнаца кварца (20—30 μ).

Прейарай бр. 3/1

Овде је заступљен исти молен, као и у претходним препаратима, само има две специфичности: има појачан проценат смолних телашаца (вел. око 0,1 mm) и један његов део (око 25%) веома је фино импрегнисан карбонатном супстанцом. Има више самосталних прослојака гелена, док фузинита нема ни трага.

Запажено је неколико зрнаца кварца (вел. око 0,16 mm) и то у микро-прслинама угља.

Прейарай бр. 4/1

Типичан молен, само су кутикуле јако проређене, те је састављен од различитог испитеног хумусног детритуса. Раван седиментације јасно је изражена. Прозрачност као код осталих, довољно је јасна. Постоји неколико самосталних прослојака ксилена (сл. 22). Фузинит није запажен.

Од минералних материја постоје већ поменуће честе импрегнације маркасита, које су углавном везане за ксилен.

Квантитативном петрографском анализом препарата од бр. 1—4 (проба бр. 1) добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 18 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
1	96,8	3,2	—
2	92,3	7,7	—
3	95,7	4,3	—
4	98,0	2,0	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	95,7	4,3	—

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 9,2 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 3,0 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 27,5 запр. % — Vol. %

Прейарай бр. 5/ Проба бр. 2

Јасно се истичу fine кутикуле у молени, поред којих има доста и смолних телашаца (сл. 23), која насупрот у ксилени уопште нису запажена (сл. 24, 25). Фузинит није уочен, док од минералних материја постоји слабије присуство fine импрегнације маркасита.

Прейарай бр. 6/2

Главну масу молена чине врло измењени ксилен и кутикуле. Молен је енергично импрегниран глиновитом супстанцом, док ређе и карбонатном. Ове супстанце се јављају у виду малих сочива и нису поштеделе ни гелен (сл. 25), који се јавља у виду дебљег прослојка (2,0 mm) и без смолних телашаца. Фузинит није запажен. Значајно је присуство веће количине глиновите супстанце, која је скоро сав молен густо испунила у виду врло малих сочива, најчешће вел. $0,1 \times 0,08$ mm (сл. 26) градећи на тај начин угљевити гливац.

Прейрај бр. 7/2

Молен састављен од помешаног хумусног детритуса, где местимично преовлађују делићи ксилена или fine кутикуле. Уствари скоро увек су заступљени веома фине делови полу-ксилена код којег је кора веома тавка (сл. 27). И овде ксилен садржи жута смолна телашца. Постоје прозачни прослојци гелена, такође без икаквих смолних телашца. У самом молену запажају се груписана или усамљена смолна телашца. Трећина молена импрегнирана је у виду прослојка глиновитом супстанцом (сл. 28), на исти начин као и код препарата бр. 6/2, али поред тога веома мала сочива постоје и по целој маси молена. Маркасит је и овде заступљен у виду местимичних конкреција, које се налазе углавном у ксилену.

Прейрај бр. 8/2

У молену, чију основу чине ситни једнолични хумусни делићи, проређено се јављају јако издужена сочива и фине прослојци ксилена, са веома слабо очуваном структуром (сл. 29). Местимично има и финих кутикула. Има три већа сочива ксилена (највеће $3,6 \times 0,8 \text{ mm}$), која садрже већу количину смолних телашца. Од минералних материја запажено је значајно присуство карбонатне супстанце.

Квантитативном петрографском анализом препарата од бр. 5—8, из пробе бр. 2, добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 19 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
5	96,5	3,5	—
6	88,0	12,0	—
7	91,0	9,0	—
8	94,5	5,5	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	92,5	7,5	—

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 17,8 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 8,4 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 10,2 запр. % — Vol. %

Прейрај бр. 9, 10 и 11/Проба бр. 3

У свим препаратима заступљен је молен, у коме су ситни хумусни делићи сведени на најмању меру, тако да су углавном претстављени финим кутикулама, уједно са танким тракама гелена (сл. 30). Местимично се уочавају ситна смолна телашца. Импрегниције маркасита јасно одскачу од органске масе. Осим тога има глиновите супстанце и пар зрнаца кварца.

Прейрај бр. 12/3

И овде је у питању молен, који је изграђен од ситног једноличног хумусног детритуса, где се истичу нарочито кутикуле, фине делићи ксилена и смолна телашца. Један тањ прослојак ксилена садржи већу количину нешто крупнијих смолних телашца, док су ситнија расејана по целој маси молена. Угљена супстанца да не садржи и овде овалне црне конкреције маркасита (вел. $0,03 \text{ mm}$) била би кристално прозачна и чиста.

Квантитативном петрографском анализом препарата од бр. 9—12, из пробе бр. 3, добијен је следећи процентуални садржај петрографских састојака (без минералних материја):

Таблица 20 *Tabelle*

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
9	99,5	0,5	—
10	97,8	2,2	—
11	95,9	4,1	—
12	98,4	1,6	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	97,9	2,1	—

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 6,9 запр. % — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 2,2 запр. % — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глинца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 33,5 запр. % — Vol. %

Препарат бр. 13/ Проба бр. 4

Главни микросастојци овог молена јесу фине дуге кутикуле, местимично веома густо збијене и утопљене у основну масу, која је састављена од гелизованог хумусног детритуса. Постоји мали прослојак ксилена без смолних телашаца.

Минералне материје јаче су заступљене и то у виду многобројних ситних сочива глиновите супстанце и ретких импрегнација пирита — маркасита.

Препарат бр. 14/4

У молену, који је изграђен од различитог хумусног детритуса, процентуално највише су заступљене фине кутикуле. Местимично се запажају измењени остаци гранича и финих биљних делова. Постоји прослојак ксилена, који садржи уместо смолних телашаца већу количину ситних конкреција маркасита (сл. 37). Од осталих минералних материја уочено је неколико врло малих зрнаца кварца.

Препарат бр. 15/4

Исто молен, као и претходни, само има нешто више делића ксилена. Цела маса је енергично импрегнирана глиновитом супстанцом. Постоје многобројна сочива ове супстанце која својом концентрацијом ствара прави угљевити глинец (сл. 32). Запажена су и већа зрна кварца (0,1 mm).

Препарат бр. 16/4

Овде главну масу чини гелизовани хумусни детритус, изграђен углавном од делића кутикула и финих прослојака полу-ксилена. Правог ксилена нема. Као и код претходног препарата постоји енергична глиновита минерализација.

Квантитативном петрографском анализом препарата од бр. 13—16, из пробе бр. 4, добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 21 Tabelle

Препарат бр. Präparat Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
13	99,5	0,5	—
14	98,8	1,2	—
15	100,0	—	—
16	99,7	0,3	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	99,5	0,5	—

Средњи садржај хумусног гела
Durchschn. Gehalt an Humusgel — 3,7 запр. — Vol. %

Средњи садржај резинита
Durchschn. Gehalt an Resinit — 2,4 запр. — Vol. %

Средњи садржај угљевитог глињца
Durchschn. Gehalt an Brandschiefer — 54,8 запр. — Vol. %

Из крајњег обрачуна квантитативне петрографске анализе препарата из свих проба угља, добијен је следећи процентуалан садржај петрографских компонената (без минералних материја):

Таблица 22 Tabelle

Проба бр. Probe Nr.	Молен Molit	Луцен Lucit	Фузинит Fusinit
1	95,7	4,3	—
2	92,5	7,5	—
3	97,9	2,1	—
4	99,5	0,5	—
Средњи запр. % Durchschn. Vol. %	96,4	3,6	—

З а к љ у ч а к

На основу извршене петрографске анализе угља из истражног окна код Неготина на Вардару, види се да је у питању лигнит и то чисто барског типа. Угаљ има изразиту шкриљавост и тракаст је.

По петрографском саставу то је кутикулин молен, који је изграђен процентуално највише од финих кутикула. Затим долазе фини прослојци ксилена и смолна телашца, која или чине саставни део ксилена или су расејана по молену. Најзад запажени су и усамљени склероцијуми. Полена има врло мало.

Треба нагласити да добар део одређеног ксилена претставља полу-ксилен, који потиче од једногодишњих и зельстих биљака. Карактеристично је за ксилен да ретко садржи смолна телашца, док се често наместо ових јављају округле конкреције маркасита, које су несумњиво сингенетског порекла.

Фузен уопште није запажен, како макроскопски тако и микроскопски. Ово је нормално, с обзиром да су праве дрвенасте биљке биле слабо заступљене код образовања овог угља.

Спелероцијуми су били веома ретко запажени, што верујемо да је случајност, јер обично овај тип угља садржи већи проценат.

Квантитативна петрографска анализа је показала да овај угљак садржи малу количину резинита, од кога јако зависи квалитет сваког угља. Основна угљена материја прилично је квалитетна самим тим што је састављена највише од кутикула и осетног процента гелизиране биљне материје. Недостатак резинита не може да надокнади ксилен, јер га има мало и слабијег је квалитета. Горњи делови угљеног слоја (пробе бр. 1 и 2, односно до 16,65 метара) показују изразито бољи квалитет — како по садржају луцена, тако и по садржају резинита и хумусног гела. Квалитет угља очигледно опада са дубином и упоредо расте његова минерализација, тако да проба бр. 4 већим делом претставља угљевити глинац.

Угљак је несумњиво аутохтоног порекла и то лимничког типа, на што указује мирна и правилна стратификација гелизираних микросастојака.

Утврђено је да минералне материје у овоме угљу:

1 — потичу из самих биљака (сингенетска карбонатна супстанца и марказит);

2 — биле су донесене још у току стварања угља (рано епигенетска глиновита супстанца и кварц);

3 — биле су убачене кроз прелине и пукотине у већ формирану угљену масу (епигенетска глиновита супстанца, кварц, гипс и др).

Најзначајнија је минерализација која је извршена још у току формирања угљеног слоја.

Епигенетска минерализација не претставља нерешив проблем и сигурно је да се добрим делом може издвојити.

Сингенетску и већи део рано епигенетске минерализације немогуће је издвојити јер су хемиски везане за угљену материју. Биљни пепео сам по себи је недељив од угљене материје (углавном карбонатне природе), као и fine импрегнације глине и марказита. Доминирајућа глиновита супстанца праћена је индивидуалисаним зрнима кварца (око 0,03 *mm*) и она даје пепелу овог угља кисели карактер. Овоме треба додати местимично интензивне импрегнације марказита, што се негативно одражава на садржај сумпора (табл. 15).

Жице влакнастог гипса секундарног су порекла и по старости спадају међу најмлађе епигенетске творевине. Исти је случај и са ретким појавама хлорита.

Квалитет чисте угљене супстанце (посматране без минералних материја) очигледно је бољи него код угља из Косовског и Кичевског басена. Ово донекле показују и хемиске анализе, као и

највећа калорична вредност на чисту угљену супстанцу. Ову позитивну особину јако кварц енергична минерализација која од овог угља добрим делом гради угљевити глинац. Код оваквог стања, могућности за рационално коришћење ове сировине своде се на минимум. Најзад треба имати у виду да су приказани резултати најгоре могући, јер испитиване пробе угља потичу са обода угљеног басена.

И з в о г

Извршена су прва петрографска испитивања угља из Косовског, Кичевског и Неготинског угљеног басена. Установљено је да су у сва три случаја заступљени прави лигнити, при чему је први прелазног типа, а два последња чисто барског. Ови лигнити се одликују ниским степеном угљенизације, високим процентом влаге и минералних материја.

Петрографски састав угља из појединих басена је следећи:

1 — угаљ из Косовског угљеног басена претставља помешани молен, јер је изграђен од различитог хумусног детритуса, који садржи у подједнакој мери следеће микросастојке: делиће ксилена, кутикуле, кору, смолна телашца, полен и мало склероцијума. Поред молена заступљени су у већој количини луцен и фузен. Угаљ је интензивно минерализован;

2 — угаљ из Кичевског угљеног басена претставља ксиленов молен, јер од микросастојака највише садржи делиће и сочива ксилена. После овог највише има кутикула, коре, смолних телашца, спорангија, полена и веће количине различитих склероцијума. Поред молена јавља се у малој количини луцен и сасвим мало фузен. Молен садржи осредњи проценат резинита и хумусног гела. Угљена супстанца је изузетно слабије прожета минералним материјама;

3 — угаљ из Неготинског угљеног басена претставља кутикулин молен, који је углавном изграђен од безбројних кутикула, а затим у мањој мери од финих прослојака полу-ксилена и смолних телашца. Скоро сав ксилен заступљен је полу-ксиленом који је као и остали остаци јако гелизиран. Услед тога молен садржи већи проценат хумусног гела. Фузен уопште није заступљен. Угаљ има изразиту шкриљавост и веома је интензивно минерализован, тако да добрим делом претставља угљевити глинац.

Микроскопским испитивањем установљено је да је у сва три случаја угаљ лимничког и аутохтоног порекла, уз напомену да у Косовском басену постоје јаче алохтоне појаве.

Већи део минералних материја код косовског угља чини карбонатна супстанца, док код кичевског и неготинског глиновита. Главна маса видљивих минералних материја код угља из Кичевског угљеног басена потиче од епигенетске минерализације. У угљу из Косовског угљеног басена већи део минералних материја се јавља у виду сингенетске карбонатне импрегнације, а

мањи део је заступљен епитетском глиновитом минерализацијом. Угаљ из Неготинског угљеног басена енергично је епитетски минерализован глиновитом супстанцом. Карактеристично је присуство безбројних веома ситних конгреција маркасита, сингенетског порекла.

И поред интензивне минерализације, високог процента фузена и појава оксидације, угаљ из Косовског басена по квалитету долази на прво место, нарочито услед тога што је прелазног типа и нешто већег степена угљенизације. Угаљ из Кичевског басена не заостаје много, јер је сличног степена угљенизације, а нарочито услед тога што садржи ретко низак проценат минералних материја. Угљена супстанца код угља из Неготинског басена релативно је најбоља, јер је изграђена од јако гелизованог једноличног биљног материјала. Ову позитивну страну квари интензивна минерализација. Мишљења смо да с обзиром на услове постанка овог угља не треба очекивати промене у петрографском саставу, али уколико централни део угљене серије садржи угаљ са мање минералних примеса (што је врло вероватно), онда би свакако пажљивије испитивање хемиско-технолошке примене овог необичног лигнита, било оправдано.

На крају желимо да истакнемо да су приказане хемиске анализе, као и претходни резултати о приносу катрана, потпуно потврдили тачност извршених петрографских анализа. Ово је прилично охрабрујуће, јер пружа шире и нове могућности за дубље упознавање наших младих угљева. Видимо да је квантитативну петрографску анализу могуће извршити чак и код лигнита, што је врло важно. Квантитативна анализа поред тога што пружа податке од практичне вредности, омогућава студију матичног материјала, фазија и биномских услова. Све ово заједно олакшава решење многих питања у вези са постанком наших млађих угљева, а самим тим баца се више светлости на проблем постанка угљева опште.

Институт за угаљ
Београд

Примљено 15 фебруара 1957

ZUSAMMENFASSUNG

Petrographie einheimischer Lignite

von

Oleg Podgajni

Es wurden die ersten Resultate der Untersuchungen über den petrographischen Aufbau der jugoslavischen Lignite und zwar aus den Gebieten von KOSOVO, KIČEVO und NEGOTIN mitgeteilt. Diese Untersuchungen sind auf Grund der vom Verfasser vorgeschlagenen Klassifikation der jüngeren Kohlen durchgeführt.

Die Hauptmasse des Lignits von Kosovo ist aus vermischtem Molit (humoser Detritus — Abb. 1) aufgebaut; ausserdem enthält sie 25 Vol. % Lucit (vergelter und nicht vergelter Xylit) und 8 Vol. % Fusinit. Man bemerkt viele Erscheinungen die durch den Verwitterungsprozess entstanden sind und starke Mineralisation (22% Asche bei 105°) durch die Karbonat- und Tonsubstanzen (Abb. 5, 6).

Lignit von Kitschevo ist über 90% aus humosem Detritus entstanden und stellt einen xylitischen Molit vor. (Abb. 13). Xylitgehalt ist sehr niedrig (cca 6%) und derselbe des Fusinitis noch niedriger (unter 1%). Er ist sehr arm an Ton und Brandschiefer (16% Asche an 105°), aber sehr reich an verschiedenen Pflanzenresten (Kutikulen, dünne Xylitstreifen, Pollen, Sporangiums, Sklerotien u. a. — Abb. 10, 12, 15, 16, 20).

Im Lignit von Negotin liegen feingeschichtete tonreiche humose Stillwasserablagerungen ohne echten Holzresten mit reichlich hellen Kutikulen vor. Hier ist ein kutikularer Molit vorhanden (Abb. 27, 30). Fusinit ist nicht bemerkt. Resinit oft lokal angereichert (Abb. 23). Pflanzengewebe ist stark vergelt, in welcher feinverteilter syngenetischer Markasit häufig ist (Abb. 22, 27, 31). Die Tonbeimengen sind reichlich und Brandschiefergehalt ist sehr hoch (38% Asche bei 105°) insbesondere in den unteren Teilen des Kohleflözes.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 15. Februar 1957.

Литература

- 1) Павловић, П. С., Геолошки Анали Балк. П-ва, VI, том I, Београд. 1903
- 2) Јенко, К., Терцијер Косова Поља — Извештај Генералној Дирекцији за угаљ НРС, Београд. 1947
- 3) Форић, Ц. Б., Лежните лигнита код Приштине — Извештај Генералној дирекцији за угаљ НРС, Београд. 1947
- 4) Ајшанацковић, М., Зборник радова САН. Геолошки институт САН, 4, Београд. 1953
- 5) Томић-Бојо, Р., О микропалеонтолошким анализама језгра из бушотина код Неготина/В. — Извештај Геолошког института »Јован Жујовић«, Београд. 1955
- 6) Панић, Н., Николић, В., Труди на Геол. завод НРМ, свеска 5, Скопје, 1956
- 7) Подјажни, О., Зборник радова Геол. института »Јован Жујовић«, IX, стр. Београд. 1957

УТИЦАЈ ГЕОЛОШКЕ СТАРОСТИ, ГЕНЕЗЕ И УСЛОВА ВЕШТАЧКОГ УГЉЕНИСАЊА НА ТЕРМИЧКО РАЗЛАГАЊЕ УГЉЕНЕ СУПСТАНЦЕ

од

БОЖИДАРА ПОПОВИЋА и ЉУБОМИРА НОВАКОВИЋА

Испитивање термичког разлагања угљене материје омогућује упознавање брзине и квантитета разлагања испитиваног узорка.

У раду *Inichar Bultee H. D. No 8 (1)* изнета је зависност губитака тежине неких камених угљева у функцији од температуре. Термичко разлагање угљене материје испитиваних узорака почиње изнад 400° , а брзина разлагања зависи од ранга угља. Сви испитани узорци, изузимајући угљеве са 7,9% и 16,1% испарљивих материја, одликују се јасним максимумом брзине разлагања која опада са садржајем испарљивих материја. Температура максималне брзине разлагања правилно расте са смањењем испарљивих материја (изузетак *cannel-угаљ*).

Van Krevelen (2) је проширио испитивање термичког разлагања и на млађе угљеве, али је из приказаних резултата видљиво само да максимум разлагања опада са процентом испарљивих материја одн. да температура максималног разлагања расте.

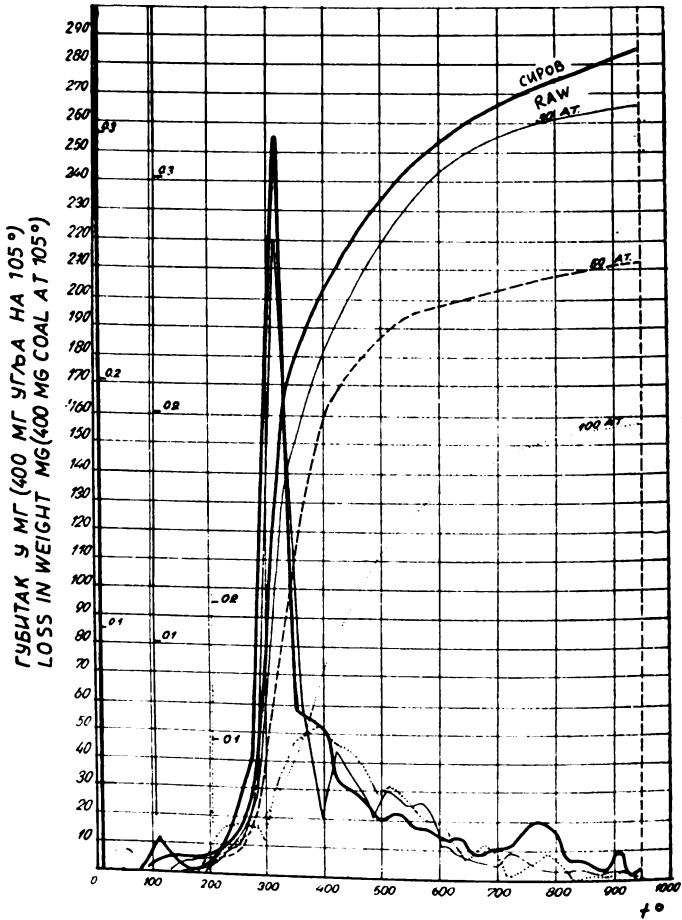
Наш циљ је био да утврдимо утицај генетског порекла, геолошке старости и вештачког угљенисања на разлагање угљене материје.

За испитивање генетског порекла изабрали смо ксилитне и барске партије лигнита из рудника Велење, Крека и Гроцка.

Утицај геолошке старости на криве термичког разлагања испитивали смо у широком опсегу, од понтиских лигнита до јурског каменог угља: Велење и Крека — понтиски; Гроцка — паноњски; Равна Река — миоценски; Врдник — олигоценски; Трбовље — олигоценски; Добра Срећа — горња креда и Вршка Чука — јура.

На свим наведеним узорцима испитали смо и ушљив вештачког угљенисања на термичке криве разлагања. Услови рада вештачког угљенисања описани су у нашем ранијем раду (3). На овом месту поновићемо да смо вештачко угљенисање вршили на 10, 20, 30, 50 и 100 атм.

Испитивања термичких особина углене материје извршили смо на термоваги типа *Euraud*-и. Осетљивост ваге износи 1 mg одн. 0,25% од тежине испитиваног узорка. Пећ смо загревали брзином од 3° на 1 мин., регулација ручна. Сва мерења урадили смо са милivolтметром у опсегу од 50—300 mV. За време целог

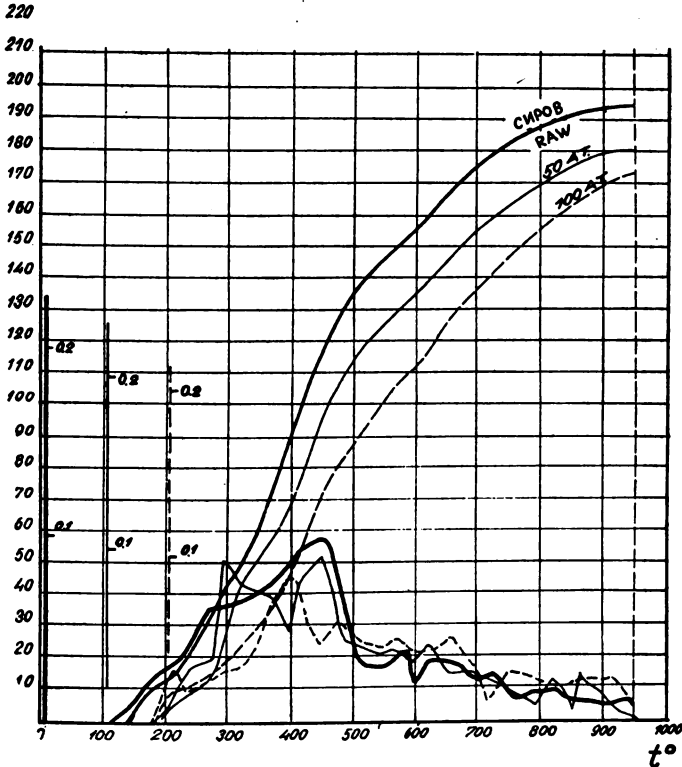


Слика 1 Abb.

тока испитивања кроз унутрашњост термоваге струјао је пречишћен N_2 . Тежина испитиваних узорка износила је 400 mg.

На крају сваког испитивања проверено је да ли није дошло до оксидације по површини узорка.

Резултати термичког разлагања изнети су на сликама сл. 1—11. На апсиси свих дијаграма дата је температура, а на ординати губитак тежине и проценат испарљивих материја. У истим дијаграмима су дата и брзине разлагања и то тежински и процентуално. Тежинске вредности брзине разлагања су због веће прегледности кривих, увећане за три пута. Напр. на сл. 1 губитак тежине на 320°



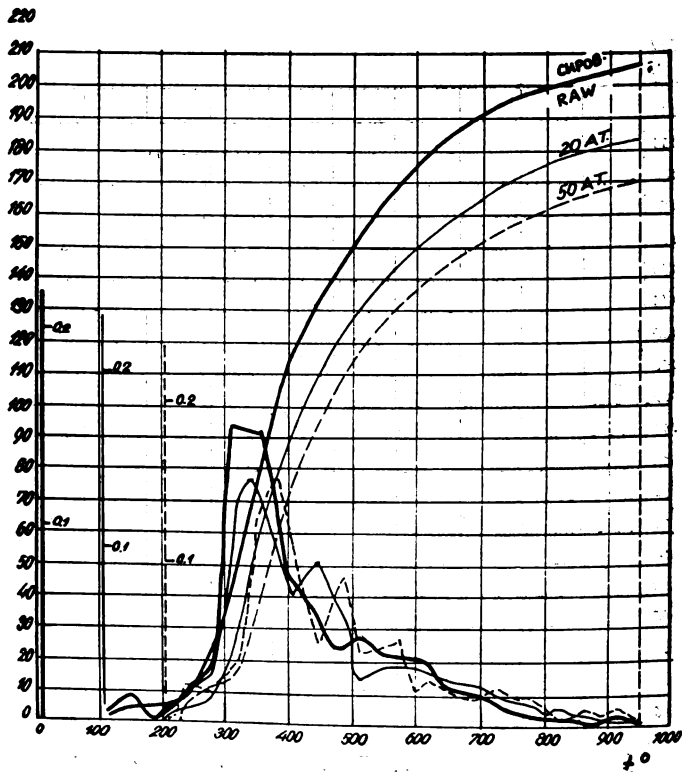
Слика 2 Abb.

је приказан као 256 итд., док је стварни губитак заправо три пута мањи, одн. $\frac{256}{3} = 85,3 \text{ mg}$. Вертикалне линије, поред ординате која означава губитак тежине (дебеле, танке и тачкасте) показују брзине разлагања у процентима. На кривама температура — губитак тежине обележени су узорци.

Крива термичког разлагања (сл. 1) показује да ксилит велењског лигнита има велики садржај испарљивих материја (71,3%).

Брзина разлагања његова одликује се наглим губитком тежине на температури од 320° .

Van Krevelen је са својим сарадницима испитивао криве разлагања целулозе и лигнита и утврдио да максимум разлагања износи: а) за целулозу 315° , а за лигнин 354° . Даља карактеристика

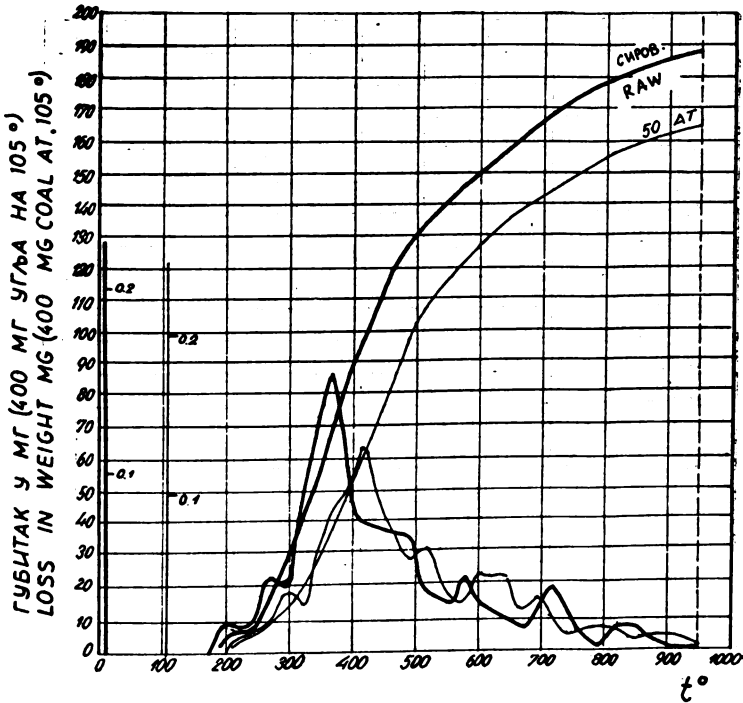


Слика 3 Abb.

ових кривих разлагања је брзо разлагање целулозе и развученост код лигнина.

Максимална температура разлагања велењског ксилита (сл. 1), који има 44,3% целулозе, налази се на 320° . Међутим, после вештачког угљенисања велењског ксилита на 309° (100 atm), где је сва целулоза практично разложена (остало 0,06%) (3), температура максималног разлагања померена је на 380° . Ово померање максимума температуре разлагања од 354° на 380° може се објаснити повећањем садржаја хуминских киселина а вероватно и претварањем лигнинских материја у више хумусне материје.

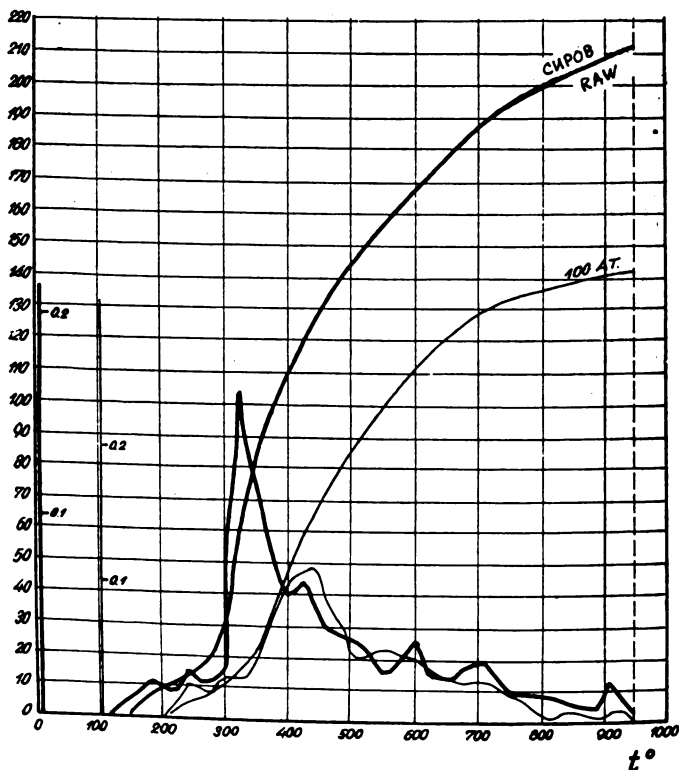
Више температуре угљенисања ксилитних узорака произвеле су промене: а) брзине разлагања и б) тока уклањања колоидне воде и дегазације. Код сировог узорка ксилита дегазација почиње већ на 80° , док код вештачки угљенисаних узорака она почиње тек на 140° — 30 atm ; 180° — 50 atm и 200° — 100 atm . Од промена почетне дегазације карактеристичније су промене настале у брзини



Слика 4 Abb.

разлагања. Купасти максимум криве брзине разлагања сировог узорка, који указује на разлагање материје само једне хемиске структуре (целулозе) остаје на радном притиску од 30 atm скоро непромењен. Смањена је само количина разложеног угља са 85 mg на 320° (сиров узорак) на 73 mg код узорка са 30 atm . Процент разлагања у максимуму брзине разлагања је остао скоро исти $30 : 27,5\%$. Виши радни притисци — 50 atm (дата је само крива термичког разлагања) и 100 atm — су проузроковали развлачење купе, премештај врха разлагања са 320° — сиров узорак, на 390° — узорак са 100 atm , смањење количине разложеног у максимуму и смањење процента разлагања са 30% — сиров узорак, на 12% код узорка са 100 atm .

Иста запажања о значају вештачког угљенисања карактеришу и ксилитне партије лигнита Крека и Гроцка (сл. 3 и 5). Брзина разлагања је смањена: а) код Гроцке са 17% — сиров узорак, на 11% — узорак са 100 *atm* и б) код Креке са 17% — сиров узорак, на 15% — узорак са 50 *atm*. Максимуми разлагања истих узорака су померени са 330° на 440° код ксилита Гроцка угљенисаног на



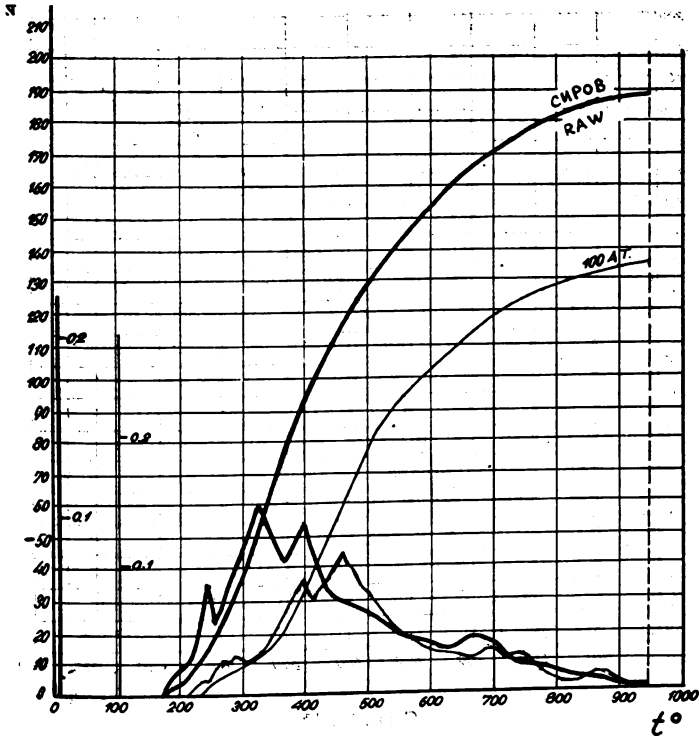
Слика 5 Abb.

100 *atm* и са 320—360° на 380° и 480° код ксилита Крека угљенисаног на 50 *atm*.

Поређење облика кривих — брзина разлагања ксилитних сирових узорака са термичким кривама брзине разлагања барских — сирових угљева из истог и различитог басена показује значај генетског порекла за особине угљене материје.

У првом делу овог разлагања о сировим узорцима ксилитних лигнита (сл. 1, 3 и 5) запазили смо купасте максимуме брзине разлагања са врхом купе на 320°. Из сл. 2, 4 и 6 види се да су

максимуми код сирих узорака барских угљева развучени, (Велење и Гроцка), померени према знатно вишим температурама (370° — Крека; 330° и 400° — Гроцка и 450° — Велење) и да су карактерисани са више одвојених максимума (Велење 450°, 580° и 630° — Гроцка 240°, 330° и 400°). Процент разлагања у максимуму је смањен а) код Велења са 30% — силов ксилит на 10% —



Слика 6 Abb.

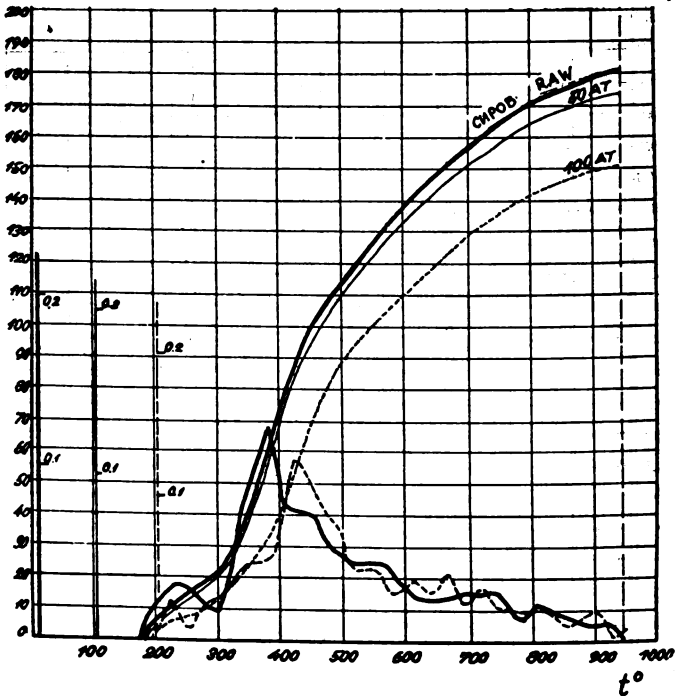
силов барски; б) код Креке са 17% — силов ксилит на 14% — силов барски и в) код Гроцке са 17% — силов ксилит на 12% — силов барски.

Криве брзине разлагања барских угљева вештачки угљенисаних на 50—100 atm. су задржале особине кривих сирих узорака померених само према вишим температурама (Гроцка 100 atm, 400 и 460°; Крека — 50 atm, 420° и 520°) (сл. 2, 4, 6).

Термичке криве разлагања сирих мрких угљева Равна Река (сл. 7) и Врдник (сл. 8) и каменог угља Добра Срећа (сл. 10), се

одликују купастим максимумом. Код мрких угљева овај максимум се налази на 380° — Равна Река и 400° — Врдник, а код Добре Среће на 445° . Процент разлагања у максимуму износи код Равне Реке 13%, код Врдника 12%, а код Добре Среће 17%.

Испитивање утицаја вештачког угљенисања на криве разлагања Равне Реке, Врдника и Добре Среће показује да знатније



Слика 7 Abb.

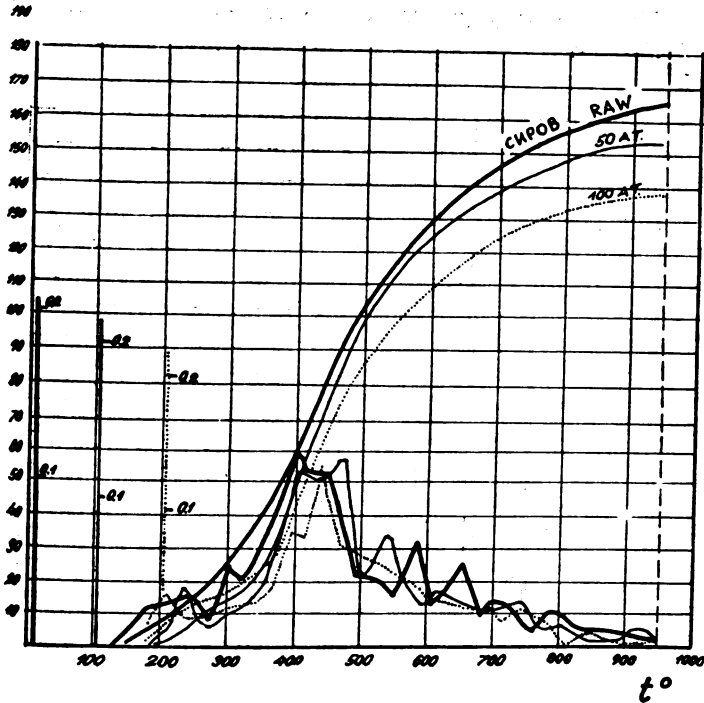
промене у особинама термичких кривих разлагања наступају код Равне Реке и Врдника на 100 atm . Вештачки угљенисана Добра Срећа на 50 atm . и 100 atm . је задржала исте карактеристике термичког разлагања као и сирови узорак. Крива разлагања вештачки угљенисане Добре Среће на 100 atm . због подударности са кривом сировог узорка и узорка са 50 atm . није учртана.

Мрки угаљ Трбовљанског басена има читав низ максимума чији интензитет указује на нехомогеност угљене материје која се термички знатније мења тек на 100 atm .

Особине криве термичког разлагања и криве брзине разлагања Вршке Чуке (сл. 11) указују на стабилност испитиваног узорка.

Извршеним испитивањима кривих термичких разлагања утврђено је:

а) да се почети дегазације и разлагања колоидне воде код ксилита крећу око температура од 100° , код барских угљева од $150-180^{\circ}$, код мрких угљева од $150-200^{\circ}$, а код камених од $330-370^{\circ}$;



Слика 8 Abb.

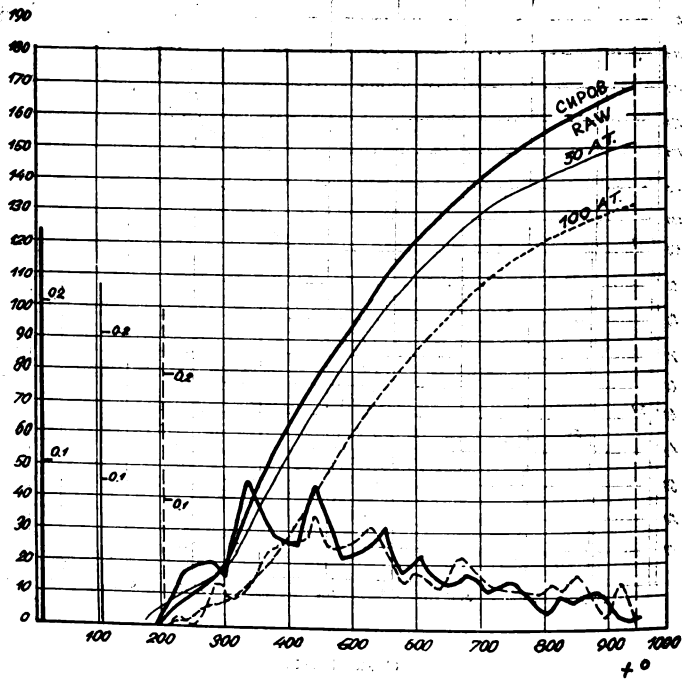
б) да се температура почетка и максимума разлагања повећава са рангом угља (200 и 330° код Велења и Креке; 300 и 330° код Гроцке; 300 и 380° код Равне Реке; 280 и 400° код Велења; 310 и 345° код Трбовља; 370 и 440° код Добре Среће и 440° и 480° код Вршке Чуке);

в) да више температуре вештачког угљенисања проузрокују знатне промене у брзини разлагања, току дегазације и уклањању колоидне воде код ксилитних партија лигнита. Код геолошки старијих угљева и барских партија понтиских лигнита ове промене су мање;

г) утврђен је различит проценат и различите особине испарљивих материја код угљева истих басена, а различитог генетског порекла.

И з в о д

Изложени су резултати испитивања зависности термичког разлагања од:



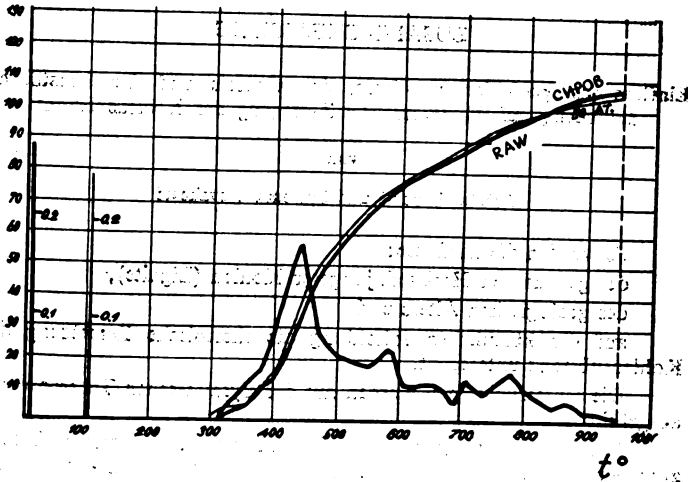
Слика 9 Abb.

генетског порекла,
геолошке старости и
вештачког угљенисања.

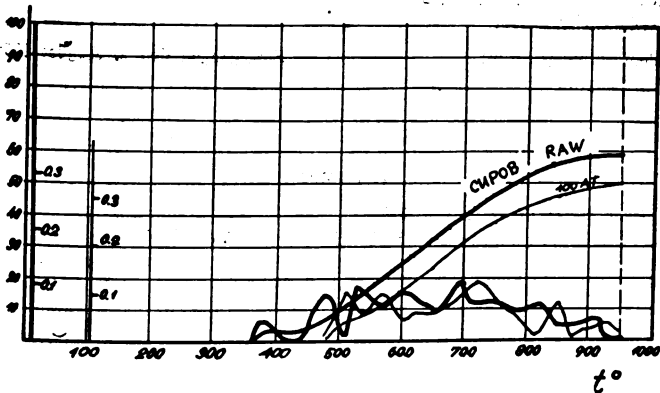
Испитивања су извршена на термовози типа *Eyraud*.

Утицај генетског порекла на термичко разлагање угљене материје испитивали смо на чистим ксилитним и барским партијама лигнитских угљева из басена Велења, Крека и Гропка.

Утицај геолошке старости испитивали смо на низу угљева почев од понтиских лигнита до камених угљева горње креде и јуре.



Слика 10 Abb.



Слика 11 Abb.

На истим узорцима проучили смо и утицај вештачког угљенисања на 10, 20, 30, 50 и 100 *Ati*, односно на температурама 179—309,5°.

Институт за угљ
Београд

Примљено 2 августа 1956 год.

ZUSAMMENFASSUNG

**Einfluss des geologischen Alters, der Genesis und der künstlichen
Inkohlung auf die thermische Zerlegung der Kohlensubstanz**

von

Božidar Popović und Ljubomir Novaković

Es wurden die Einflüsse:
der genetischen Herkunft jüngerer Kohlen (Lignite),
des geologischen Alters und
auf der künstlichen Inkohlung die thermische Zersetzung der
Kohlensubstanz untersucht.

Die Untersuchungen wurden mit der Eyraud-schen Thermowaage
ausgeführt.

Der Einfluss der genetischen Herkunft auf die thermische Zersetzung wurde gesondert an den xylitischen und den Moor-Partien der Kohlen aus Velenje, Kreka und Grocka untersucht.

Der Einfluss des geologischen Alters wurde an einer Kohlenreihe von den pontischen Ligniten bis zu den Steinkohlen der oberen Kreide und Jura verfolgt.

An derselben Kohlenreihe wurde auch der Einfluss der künstlichen Inkohlung bei 10, 20, 30, 50 und 100 Atü und den Temperaturen von 179—309,5° studiert.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 2. August 1956.

Литература

- 1) *Inchar Bultee, H. D.*, No. 8, 249
- 2) *van Krevelen, D. W., van Heerden, D., Huntjens, F. C.*, Fuel, 30, 253 (1951)
- 3) *Појовић Б., Новаковић Љ., Гвоздаревић Н.*, Гласник хемиског друштва Београд (Bul. soc. chim. Beograd), 20; 407 (1956)

УТИЦАЈ ВЕШТАЧКОГ УГЉЕНИСАЊА, ГЕНЕТСКОГ ПОРЕКЛА И ГЕОЛОШКЕ СТАРОСТИ НА ХЕМИСКЕ ОСОБИНЕ И ПРОМЕНЕ УГЉЕНЕ МАТЕРИЈЕ

од

БОЖИДАРА ПОПОВИЋА, ЉУБОМИРА НОВАКОВИЋА
и НАДЕ ГВОЗДАРЕВИЋ

Проучавање хемиске структуре угља веома је тешко због компликованог и различитог хемиског састава и нехомогености угљене материје. Велики број научника ради на квалитативном и квантитативном дефинисању структурног модела, на основу кога би се могла дати задовољавајућа интерпретација свих особина угљене материје. Постављен је читав низ структурних модела (*Fuchs* (1), *Gillet* (2, 3), *Storch* (4), *van Krevelen* (5, 6), *Huck-Karweil* (7), *Dryden* (8) итд.), али ниједан од ових није решио хемиску структуру угља.

У нашем досадашњем раду на упознавању угљене материје обратили смо пажњу на особине угљене материје у вези са генетским пореклом код млађих угљева, геолошком старашћу и вештачким угљенисањем код свих испитиваних узорака. Даља испитивања (диференцијална термичка анализа; испитивање инфрацрвеног спектра; одређивање средњег броја метил-група; однос између алифатски и ароматски везаног водоника; функционалност кисеоника итд.) биће извршена на истим угљевима с главним тежиштем на генетски различитим партијама најмлађих угљева. Исто тако покушаћемо да одаберемо погодне моделне супстанце које би нам помогле да објаснимо поједине добијене резултате.

Пре него што смо приступили испитивању промена угљене материје извршили смо:

- 1) одвајање барских од ксилитних делова понтских и панонских лигнита;
- 2) одабирање угљева различите геолошке старости;
- 3) вештачко угљенисање свих узорака на радним притисцима од 10 до 100 atm (температура од 179,0° до 309,5°).

Резултати елементарних и техничких анализа, као и садржај битумена, хуминских киселина, лигнинске супстанце и целулозе у испитиваним узорцима приказани су у таблицама.

Таблица 1 Tabelle

Угаљ — Kohle	C %	H %	S сат. S (verbrennbar) %	O %	N %	O + N %	Испарљ. мат. Flüchtige Bestandteile %	Кал. вред. доња Unterer Heizwert kcal/kg
Велење-ксилит сиров угаљ								
Velenje-Xylit								
Rohkohle	58,5	5,8	1,39	33,2	1,09	—	75,1	5291
10 Atm.	58,7	5,9	1,27	—	—	34,1	75,1	5202
20 Atm.	60,5	5,8	1,15	—	—	32,6	73,8	5288
30 Atm.	62,6	5,9	1,22	—	—	30,2	71,0	5504
50 Atm.	70,6	5,4	1,51	—	—	22,5	56,8	6450
100 Atm.	76,0	5,1	1,26	—	—	17,7	49,4	6847
Велење-барски сиров угаљ								
Velenje-Moorkohle								
Rohkohle	69,4	4,4	1,01	24,0	1,33	—	53,9	6010
10 Atm.	69,5	5,1	0,97	—	—	24,5	53,4	6120
20 Atm.	70,3	4,9	0,85	—	—	24,0	52,4	6281
30 Atm.	73,1	5,1	0,73	—	—	21,1	51,3	6471
50 Atm.	73,2	5,0	0,35	—	—	21,5	47,1	6643
100 Atm.	81,0	4,7	0,42	—	—	13,9	41,8	7047
Крека-ксилит сиров угаљ								
Kreka-Xylit								
Rohkohle	68,7	4,5	0,79	25,6	0,79	—	56,4	6351
20 Atm.	69,2	5,5	1,82	—	—	23,4	53,6	6508
50 Atm.	73,1	5,4	0,55	—	—	21,0	48,2	6783
Крека-барски сиров угаљ								
Kreka-Moorkohle								
Rohkohle	68,9	4,1	0,39	25,1	1,50	—	53,6	6259
50 Atm.	73,7	5,6	0,19	—	—	20,5	47,6	6650
Гроцка-ксилит сиров угаљ								
Grocka-Xylit								
Rohkohle	63,6	5,0	2,87	—	—	28,5	57,2	6253
10 Atm.	65,2	5,1	3,58	—	—	26,2	55,8	6296
20 Atm.	69,8	5,1	2,97	—	—	22,2	53,0	6480
30 Atm.	68,6	4,6	3,17	—	—	23,6	49,1	6770
50 Atm.	73,9	4,0	2,92	—	—	19,2	42,4	7037
Гроцка-барски сиров угаљ								
Grocka-Moorkohle								
Rohkohle	66,4	5,3	3,87	—	—	24,4	56,9	6130
30 Atm.	68,5	5,2	3,90	—	—	22,4	53,4	6407
50 Atm.	69,1	5,1	3,97	—	—	21,9	50,1	6630
100 Atm.	73,2	4,6	4,13	—	—	18,1	42,7	7059

Садржај битумена је одређен екстракцијом у парној фази смешом 96%-ног алкохола и бензола (1 : 1) у апаратури по *Radmacher*-у. По завршеној екстракцији остатак је третиран 5%-ним раствором натријумхидроксида и садржај хуминских киселина одређиван је по методи *Kreulen*-а. Садржај лигнинске супстанце

одређен је тако што је из остатка по екстракцији хуминских киселина уклоњена целулоза хидролизом конц. $HCl + H_2SO_4$ (метода Halse-а за одређивање лигнина у дрвету). Процент целулозе израчунат је из разлике до 100.

Таблица 2 Tabelle

Угаљ — Kohle	Бутумен Bitumen %	Хуминске киселине Huminsäuren %	Лигнин Lignin %	Целулоза Cellulose %	Растворљивост Бутумена у Löslichkeit des Bitumens in				
					H_2O %	CH_3OH %	C_2H_5OH %	C_4H_9OH %	CS_2 %
Велење-ксилит сиров угаљ									
Velenje-Xylit									
Rohkohle	3,5	7,1	45,1	44,3	—	1,2	—	—	32,0
10 Atm.	4,5	5,3	45,6	44,6	—	1,8	—	—	—
20 Atm.	7,4	4,8	45,8	42,0	—	3,2	—	—	—
30 Atm.	13,7	5,8	42,8	37,7	—	—	—	—	—
50 Atm.	22,3	5,5	59,3	12,9	—	16,8	—	—	—
100 Atm.	33,1	5,1	61,8	0,0	—	21,9	—	—	8,0
Велење-барски сиров угаљ									
Velenje-Moorkohle									
Rohkohle	4,9	19,8	77,3	0,0	—	0,7	0,6	0,3	—
10 Atm.	4,8	16,4	80,1	0,0	—	0,7	0,6	—	—
20 Atm.	4,5	15,0	82,4	0,0	—	0,9	0,8	—	—
30 Atm.	5,3	14,7	83,5	0,0	—	1,1	0,9	—	—
50 Atm.	5,8	6,8	88,8	0,0	—	2,0	1,6	0,8	—
100 Atm.	6,6	5,6	89,3	0,0	—	3,5	2,5	—	—
Крека-ксилит сиров угаљ									
Kreka-Xylit									
Rohkohle	2,7	5,6	85,5	6,2	0,0	—	0,5	0,3	—
20 Atm.	3,9	3,5	86,4	6,2	0,0	—	0,5	0,4	—
50 Atm.	30,0	3,0	82,4	1,3	0,3	—	5,6	3,1	—
Крека-барски сиров угаљ									
Kreka-Moorkohle									
Rohkohle	4,3	13,6	81,6	0,5	0,0	—	0,6	0,5	—
50 Atm.	8,3	6,8	86,3	0,0	1,0	—	2,0	1,8	—
Гроцка-ксилит сиров угаљ									
Grocka-Xylit									
Rohkohle	3,7	8,6	84,0	3,7	—	—	—	—	—
10 Atm.	3,8	6,9	87,6	1,7	—	—	—	—	—
30 Atm.	5,1	5,7	87,9	1,3	—	—	—	—	—
50 Atm.	9,1	5,2	88,3	0,0	—	—	—	—	—
100 Atm.	11,3	3,9	91,8	0,0	—	—	—	—	—
Гроцка-барски сиров угаљ									
Grocka-Moorkohle									
Rohkohle	2,9	12,8	83,1	1,2	—	—	—	—	—
30 Atm.	5,4	10,2	86,2	0,0	—	—	—	—	—
50 Atm.	6,9	7,0	88,6	0,0	—	—	—	—	—
100 Atm.	9,2	5,2	89,0	0,0	—	—	—	—	—

Утицај генетског порекла угљева

За испитивање значаја генетског порекла употребили смо лигнитске угљеве из басена Велење, Крека и Гроцка. Издвајање ксилитних партија од барских извршили смо макроскопски, што је било најлакше код велењског лигнита где петрографске компоненте долазе чисте. Код Креке и Гроцке ово се теже постиже због вишег степена угљенисања. Геолошки старије угљеве испитивали смо не упуштајући се у петрографске карактеристике.

Резултати испитивања утицаја генетског порекла на хемиске карактеристике приказани су у таблицама 1 и 2.

Из резултата се види:

а) да лигнити исте вредности а разног генетског порекла садрже различите количине лигнинске супстанце и целулозе. Тако напр. ксилитни део велењског лигнита садржи 45,1% лигнинске супстанце и изнад 44% целулозе, док барски део садржи 77,3% лигнинске супстанце, а не садржи уопште целулозу. Напомињемо, да је ово лигнит најнижег степена угљенисања од свих испитиваних узорака;

б) да је садржај испарљивих материја ксилита већи за 21,2% од садржаја у барском делу истог лигнита; калорична вредност барског угља је за 779 kcal/kg већа од калоричне вредности ксилита, док је садржај угљеника већи за 10,9%;

в) да је садржај хуминских киселина мањи код ксилитних него код барских партија истог угља;

г) да вештачко угљенисање ксилитних делова има за последицу знатно повећање садржаја битумена (Велење-ксилит 3,1% и 33,1%; Крека-ксилит 2,7 и 13,0%) и слабо смањење садржаја хуминских киселина (Велење 7,1% и 5,1%; Крека-ксилит 5,6%);

д) да код барских делова угља вештачко угљенисање у малој мери повећава садржај битумена (Велење 4,9 и 6,6%), док у већој мери смањује садржај хуминских киселина (Велење 19,8 и 5,6%).

Из упоређења садржаја испарљивих материја, лигнинске супстанце, процента угљеника и калоричне вредности види се:

да су промене настале вештачким угљенисањем веће код ксилитних него код барских партија и

да се промене смањују са степеном угљенисања (веће су код Велења, а мање код Креке и Гроцке).

Утицај геолошке старости

Важност другог фактора — геолошке старости — види се из резултата приказаних у таблицама 1, 2, 3 и 4.

Резултати показују:

а) да садржај лигнинске супстанце правилно расте са геолошком старошћу: Велење (понтиски) 77,3%, Гроцка (панонски) 83,1%, Равна Река (миоценски) 89,4%, Вртник (олигомиоценски)

Таблица 3 Tabele

Угљь — Kohle	C %	H %	S сар. S (ver- brenn- bar) %	O %	N %	O + N %	Испарљ. мат. Flüchtige Bestandteile %	Кал. вредн. дома kcal/kg Haiswert kcal/kg
Мрки угљени Braunkohlen								
Равна Река сиров угљь								
Ravna Reka								
Rohkohle	71,5	4,7	0,41	22,1	1,39	—	48,2	6552
30 Atm.	70,6	4,8	0,28	—	—	24,2	47,7	6596
50 Atm.	73,3	5,3	0,18	—	—	21,3	45,9	6719
100 Atm.	74,2	5,2	0,15	—	—	20,4	41,6	7084
Врђник сиров угљь								
Vrdnik								
Rohkohle	71,1	5,2	0,31	21,9	1,53	—	46,9	6681
10 Atm.	71,3	5,3	0,23	—	—	23,1	46,5	6735
20 Atm.	72,2	5,4	0,20	—	—	22,2	46,5	6713
30 Atm.	72,5	5,2	0,21	—	—	22,1	46,4	6744
50 Atm.	75,7	4,6	0,20	—	—	19,5	44,4	6900
100 Atm.	81,1	4,1	0,24	—	—	14,6	39,7	7294
Трбовље сиров угљь								
Trbovlje								
Rohkohle	73,7	4,8	0,99	19,0	1,59	—	41,5	6778
30 Atm.	74,3	4,7	0,96	—	—	20,4	39,2	6834
50 Atm.	75,0	4,7	0,78	—	—	19,6	38,7	6863
100 Atm.	79,4	4,8	0,60	—	—	15,2	33,2	7252
Камени угљени Steinkohlen								
Добра Срећа сиров угљь								
Dobra Sreća								
Rohkohle	77,4	5,9	9,16	5,3	2,2	—	47,3	7786
30 Atm.	77,7	5,8	8,73	—	—	7,8	45,3	7985
50 Atm.	77,0	5,5	9,02	—	—	8,5	45,6	7997
90 Atm.	78,1	5,8	8,45	—	—	7,6	45,6	7940
Вршка Чука сиров угљь								
Vrška Čuka								
Rohkohle	90,0	3,9	3,27	2,87	1,54	—	15,5	8266
20 Atm.	90,0	3,7	3,65	—	—	2,7	17,5	8245
50 Atm.	91,7	3,8	2,44	—	—	2,1	15,1	8287
100 Atm.	92,7	3,9	1,58	—	—	1,8	12,8	8523

90,3%, Трбовље (олигоценски) 92,0%, Добра Срећа (горња кред) 98,1% и Вршка Чука (јурски) 99,4%;

б) да проценат угљеника расте са геолошком старошћу (понтиски 58,5% одн. 69,4%, јурски 90,0%). Изузетак су угљени са великим процентом сагорљивог сумпора (Добра Срећа и Грошка);

в) да проценат испарљивих материја опада са геолошком старошћу од 75,1% одн. 53,9% на 15,5%; и у овом случају изузетак чине угљени са већим процентом сагорљивог сумпора и

Таблица 4 Tabelle

Угаљ — Kohle	Битумен Bitumen %	Хуминске киселине Huminsäuren %	»Лигнин« »Lignin« %	Целулоза Zellulose %
Мрки угљени Braunkohle				
Равна Река сиров угаљ				
Ravna Reka				
Rohkohle	4,6	7,1	89,4	0,0
30 Atm.	4,9	6,5	90,3	0,0
50 Atm.	5,8	5,9	89,4	0,0
100 Atm.	8,5	3,7	89,2	0,0
Врњик сиров угаљ				
Vrdnik				
Rohkohle	2,8	6,7	90,3	0,2
10 Atm.	3,7	5,7	91,3	0,0
20 Atm.	3,5	5,6	90,5	0,4
30 Atm.	4,1	5,8	90,1	0,0
50 Atm.	4,1	5,9	88,7	1,3
100 Atm.	9,6	4,1	88,3	0,0
Трбовље сиров угаљ				
Trbovlje				
Rohkohle	2,5	7,6	92,0	0,0
30 Atm.	2,1	3,9	96,2	0,0
50 Atm.	3,1	3,3	96,8	0,0
100 Atm.	4,1	2,2	97,2	0,0
Камени угљени Steinkohle				
Добра Срећа сиров угаљ				
Dobra Sreća				
Rohkohle	1,6	0,5	98,1	0,0
30 Atm.	10,0	0,6	89,9	0,0
50 Atm.	11,7	0,4	89,2	0,0
90 Atm.	11,7	0,2	90,5	0,0
Вршка Чука сиров угаљ				
Vrška Čuka				
Rohkohle	0,4	0,3	99,4	0,0
20 Atm.	0,4	0,5	99,3	0,0
50 Atm.	0,4	0,3	99,4	0,0
100 Atm.	0,3	0,2	99,8	0,0

г) повећање калоричне вредности од 5231 kcal/kg (Велењексилит) на 8266 kcal/kg (Вршка Чука).

Утицај вештачкој уљенисања

Испитивање утицаја вештачког угљенисања извршено је на узорцима различитог генетског порекла и геолошке старости. Огледи су вршени у аутоклаву од 5 лит. који има испусну и упусну

славину, манометар, регулатор температуре и сигурносни вентил. Услови рада били су код свих огледа истоветни и то:

величина зрна узорка 4—10 *mm*,
 време угљенисања 60 мин.
 цео узорак је потопљен у води ($pH=7$) и
 није вршена евакуација.

Једина компонента, коју смо варирали, био је радни притисак и то: 10 *atm* (179°), 20 *atm* (211,4°), 30 *atm* (232,8°), 50 *atm* (262,7°) и 100 *atm* (309°).

Већ приликом вађења узорака из аутоклава примећено је да су ксилитни делови велењског лигнита при радним притисцима од 50 и 100 *atm* јако набубрели и да је код свих узорака на истим радним притисцима издвојена велика количина битумена.

Из резултата приказаних у таблицама 1, 2, 3 и 4 види се:

а) знатно повећање процента битумена код ксилитних узорака (Велење, Крека, Гроцка), а мање код осталих узорака.

Код ксилитног угља из басена Велење повећање наступа већ на 20 *atm*, а код Креке и Гроцке на 50 *atm*; код барског угља Крека на 50 *atm*, а код барског угља Гроцка на 100 *atm*. Код угљева из рудника Врдник и Равна Река потребан је радни притисак од 100 *atm* да би дошло до знатнијег пораста садржаја битумена. Код Вршке Чуке садржај битумена се не мења у зависности од радног притиска. Изузетак је угаљ Добра Срећа где садржај битумена нагло расте већ на притиску од 30 *atm*.

Из ових резултата може се закључити да су за повећање садржаја битумена вештачким угљенисањем важни геолошки а још више генетски фактори;

б) смањење садржаја хуминских киселина код свих угљева и карактеристична зависност садржаја лигнинске супстанце од ранга угља. Интересантно је повећање садржаја лигнинске супстанце у зависности од радног притиска код генетски различитих партија угља. Код барских угљева повећање садржаја лигнинске супстанце постиже се на нижим радним притисцима него код ксилитних;

в) да се вештачким угљенисањем количина целулозе код ксилитних узорака постепено смањује, тако да на 100 *atm* практично нестаје (од 44,3% — целулоза практично нестаје, 0,06%);

г) да повећање садржаја угљеника, срачунато на чисту угљену материју, износи код Велења: а) ксилит 17,5%, б) барски 11,6% на 100 *atm*, и 12,1% одн. 3,8% на 50 *atm*; код Гроцке: ксилит 10,3% барски 6,8% на 100 *atm*. Повећање садржаја угљеника вештачким угљенисањем опада са повећањем степена угљенисања (Равна Река 3,7%, Добра Срећа 0,7%). Мрки угаљ Врдничког басена је изузетак;

д) да је вештачко угљенисање утолико већег значаја за повећање калоричне вредности уколико је угаљ геолошки млађи и ксилит.

Видан је утицај вештачког угљенисања и на садржај испарљивих материја који код велењског ксилита опада са 75,1% на

49,4% (100 atm), код Равне Реке, Трбовља, Добре Сређе и Вршке Чуке смањење садржаја испарљивих материја износи 6,6%, 8,3%, 1,7% и 2,7%.

Особине битумена

Испитане су особине битумена добијеног под разним условима вештачког угљенисања и упоређене са особинама битумена добијеног из нетретираног узорка. Резултати испитивања, изнети у табелици 1 показују

а) да је у низу CH_3OH , C_2H_5OH и C_3H_7OH најбољи растварач CH_3OH ;

б) да се битумен, добијен из нетретираног узорка, више раствара у CS_2 него битумен из узорка вештачки угљенисаних (Велење ксилит — сиров узорак 32%; на 100 atm 8,0%);

в) да је повећање садржаја битумена праћено и променом особина истог (битумен добијен на 50 atm раствара се у води до 12%);

г) да тачка топљења битумена добијеног из сировог узорка износи 92°, а из третираног узорка (100 atm) 57,5°;

д) да спец. тежина битумена из сировог узорка износи 1,260, из третираног узорка (100 atm) 1,242.

Из резултата се види да садржај битумена расте са притиском као и да се особине битумена добијеног на разним притисцима разликују међусобно.

И з в о г

Испитани су угљеви из басена Велење (ксилит и барски), Крека (ксилит и барски), Гроцка (ксилит и барски), Равна Река, Врдник, Трбовље, Добра Сређа и Вршка Чука. Извршено је вештачко угљенисање свих узорка на радним притисцима од 10 до 100 atm. У овако третираним узорцима, као и у полазном угљу одређен је садржај битумена, хуминских киселина, лигнинске супстанце и целулозе, извршена је елементарна и техничка анализа и испитане су особине добијеног битумена.

Добијени резултати испитивања показују да се хемиске особине угљене материје мењају како у зависности од услова вештачког угљенисања, тако и у зависности од генетског порекла и геолошке старости испитиваних узорка.

Институт за угљ
Београд

Примљено 2 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Einfluss der künstlichen Inkohlung, der Genesis und des geologischen Alters auf die chemischen Eigenschaften und die Veränderungen der Kohlensubstanz

von

Božidar Popović, Ljubomir Novaković und Nada Grozdarević

Es wurde Xylit- und Moorkohle aus den Gruben Velenje, Kreka und Grocka und die Kohle aus den Gruben Ravna Reka, Vrđnik, Trbovlje, Dobra Sreća und Vrška Čuka untersucht. Künstliche Inkohlung aller Kohlenproben unter dem Arbeitsdruck von 10 bis 100 atü sind vorgenommen worden. In so behandelten Kohlenproben, wie auch in der Rohkohle, wurde der Gehalt an Bitumen, Huminsäuren, Ligninsubstanz und Zellulose bestimmt, die elementare und technische Analyse ausgeführt und die Eigenschaften des gewonnenen Bitumens untersucht.

Die ermittelten Resultate der Untersuchungen zeigen, dass sich die chemischen Eigenschaften der Kohlensubstanz in Abhängigkeit von den Bedingungen der künstlichen Inkohlung, von der Genesis, sowie von dem geologischen Alter der untersuchten Kohlenproben, ändern.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 2. August 1956

Литература

- 1) *Fuchs, W., Sandhoff A.*, Ind. Eng. Chem., 34, 567 (1942)
- 2) *Gillet, A.*, Chaleur et Ind., 28, 274 (1947)
- 3) *Gillet, A.*, Bull. Soc. Chim., 57, 298 (1948)
- 4) *Orchin, M., Columbic C., Anderson J. E., Storch H. H.*, Bur. Mines Bull No. 505 (1951)
- 5) *Van Krevelen, D. W.*, Brennstoff-Chemie, 33, 260 (1952); 34, 167 (1953); 35, 289 (1954).
- 6) *Van Krevelen D. W.*, Fuel, 33, 79, 176, 338 (1954)
- 7) *Huck, G., Karweil, J.*, Brennstoff-Chemie, 34, 97 (1953); 34, 129 (1953)
- 8) *Dryden J. G. C., Griffith U.*, Fuel, 32, 199 (1953).

THE HISTORY OF THE

... of the ...

CHAPTER I

The first part of the ...

... of the ...

CHAPTER II

The second part of the ...

САДРЖАЈ ИСПАРЉИВИХ МАТЕРИЈА У ЗАВИСНОСТИ ОД ТЕМПЕРАТУРЕ КОКСОВАЊА И САСТАВА МИНЕРАЛНИХ МАТЕРИЈА У УГЉУ. I

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН и НАТАЛИЈЕ О. ПАВЛОВИЋ

Испарљиве материје се дефинишу као губитак у тежини при жарењу угља у одсуству ваздуха и при стандардним условима, коригован за износ влаге. Овај губитак садржи како испарљиве материје које потичу из угљене супстанце, тако и оне које потичу из минералних састojака угља.

Температуре разлагања минералних састојака леже или испод температуре разлагања угљене супстанце, или се поклањају са њом, а делимично су и више од ње, те се избором температуре не може искључити волатилизовање испарљивих материја минералног порекла.

Постоји низ метода за одређивање испарљивих материја, као што су: метода у једнострукој теглици од разног материјала (1, 2, 6) (платина, кварц или порцелан), затим: методе жарења теглице горивим гасом, у електричним пећима разних конструкција (3, 4) и најзад метода двоструких теглица од кварца, односно порцелана, са међупростором испуњеним дрвеним угљем ради искључења оксидисања узорка угља који се испитује (5, 7).

Све постојеће методе стандардизују како висину температуре тако и време волатилизовања, затим саму пећ и материјал кокских теглица у тежњи да се добију резултати који се могу добро репродуковати.

У најновије време се у Међународној организацији за стандардизацију (ISO) у циљу доношења међународне стандардне методе врше обимна испитивања и воде дискусије око утврђивања оптималне температуре волатилизовања угља или лабораторског коксовања и предлажу се температуре од 925 ± 25 до $1.000 \pm 10^\circ$, што је знатно више од температура већине националних стандарда, са образложењем, да је тек на тој температури издвајање испарљивих материја потпуно (6, 7, 8).

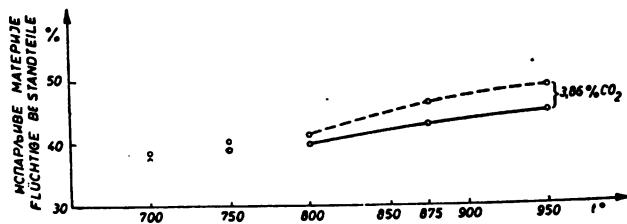
Ми сматрамо да је предложена температура сувише висока за поједине врсте угљева и стога смо одабрали један средњи узорак

угља РАШЕ и његових седам праних фракција да бисмо, засада, на њима проверили зависност испарљивих материја од температуре и минералног састава угља.

Ращу смо изабрали из разлога што испарљиве материје овог угља садрже знатне количине угљендиоксида који потиче из карбоната његових минералних материја и што се у испарљивим материјама минералног порекла угљендиоксид може сигурно и тачно аналитички одредити.

За одређивање испарљивих материја употребљена је пећ за лабораториско коксовање по *Radmacher*-у (3), јер нам се чини да она у највећој мери искључује индивидуалне грешке аналитичара, а рад са њом је најбржи и врло чист.

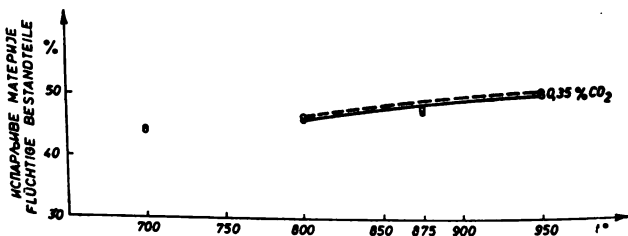
Одредили смо испарљиве материје сваког узорка угља на температурама од 700, 750, 800, 875 и 950°. Свака вредност је просек од најмање четири пробе. За сваку наведену вредност смо одредили још садржај угљендиоксида у коксном остатку. При томе је сона киселина ослобађала поред угљендиоксида и водо-



Слика 1 Abb.

Раша, средњи узорак 15-0,5 mm — Raša, Durchschnittsprobe 15-0,5 mm

никсулфид, који се развијао из сулфида насталих за време коксовања, те смо и њега морали титриметриски одредити, да бисмо добили праву вредност угљендиоксида у коксном остатку. Осим



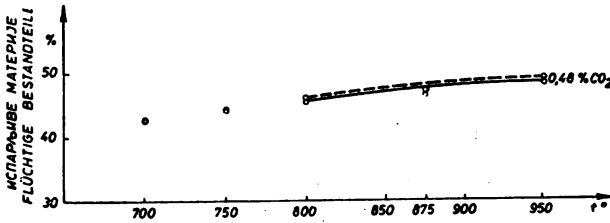
Слика 2 Abb.

Раша < 1,25 — Raša < 1,25

тога одредили смо и садржај угљендиоксида у сваком узорку угља. На тај начин је разлика између садржаја угљендиоксида у угљу и угљендиоксида у коксном остатку претстављала садржај

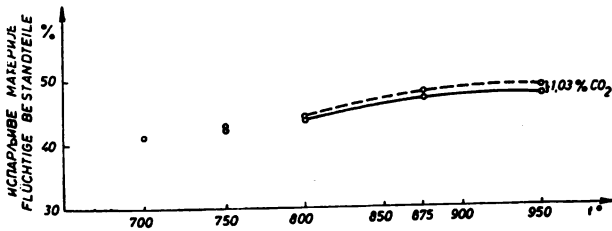
угљендиоксида минералног порекла за који је износ садржај испарљивих материја угљене супстанце неправилно повећан.

Слике 1—8 и таблица I приказују испарљиве материје у зависности од температуре одређивања, при чему горње, тачкасте



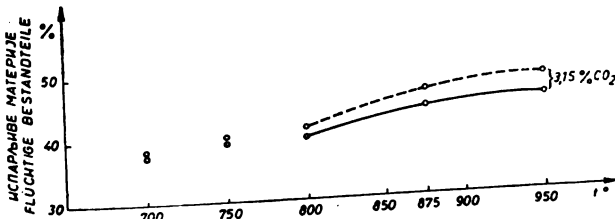
Слика 3 Abb.
Раша 1,25-1,30 — Raša 1,25-1,30

криве претстављају одређене испарљиве материје, а доње, извучене, испарљиве материје кориговане за износ минералног угљендиоксида. Из постигнутих резултата следује да код испитаних узорака угља Раша садржај минералног угљендиоксида распе са



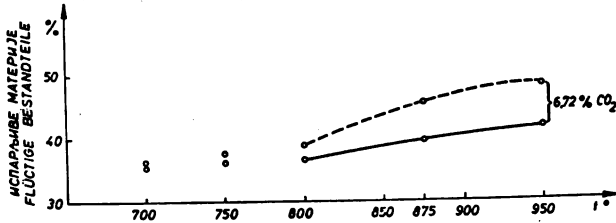
Слика 4 Abb.
Раша 1,30-1,25 — Raša 1,30-1,25

температуром волатилизовања и са специфичном тежином угља. Поред тога види се да се, осим за прве две најлакше фракције у којима практично и нема минералног угљендиоксида, може



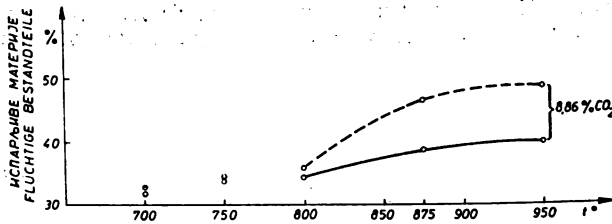
Слика 5 Abb.
Раша 1,35-1,40 — Raša 1,36-1,40

одредити једна температура волатилизовања — ми ћемо је назвати компензациона температура волатилизовања — на којој је садржај некоригованих испарљивих материја на нижој темпе-



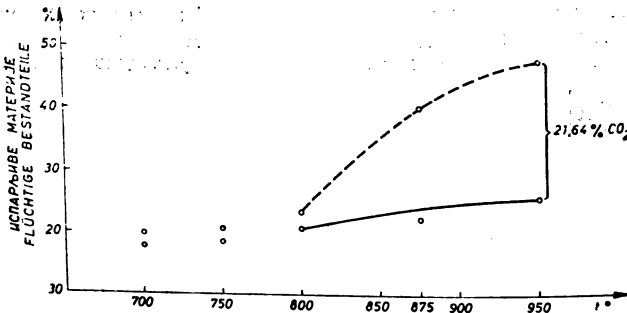
Слика 6 Abb.
Раша 1,40-1,45 — Раša 1,40-1,45

ратури једнак садржају коригованих на крајњој температури од 950°. Компензациона температура волатилизовања износи за



Слика 7 Abb.
Раша 1,45-1,47 — Раša 1,45-1,47

интегрални средњи узорак Раша 855°. Да бисмо ово проверили срачунали смо из свих фракција прања тога узорка рачуном удела



Слика 8 Abb.
Раша > 1,47 — Раša > 1,47

и са толеранцијом за одређивање испарљивих материја од 0,25 % компензациону температуру волатилизовања и добили вредност од 856°. Ако се одбаце екстремни узорци, како они са минималним, тако и они са ненормално високим садржајем минералног угљендиоксида, на које се у пракси ретко наилази, види се да се компензациона температура волатилизовања креће за узорке Раша између 820 и 870°.

Таблица 1 Tabelle

Ознака Bezeichnung	Садржај некоригованих и коригованих испарљивих материја на температури од Gehalt der ursprünglichen und der korrigierten flüchtigen Bestandteile bei den Temperaturen von					Компензаци- она темпера- тура—Kompensations- temperatur °C
	700°	750°	800°	875	950°	
РАША средња узор. Rascha Mittelprobe 15—0,5 mm.	38,47 37,39	40,40 38,99	41,39 39,73	46,06 42,71	48,58 44,72	855
<1,25	44,01 43,98	44,93 44,88	46,04 45,93	47,35 47,04	49,58 49,23	930
1,25—1,30	42,78 42,65	44,55 44,33	46,08 45,77	47,25 46,81	49,26 48,78	925
1,30—1,35	41,18 41,02	42,64 42,35	44,20 43,80	47,74 46,86	48,44 47,41	870
1,35—1,40	38,43 37,60	40,40 39,22	41,33 39,89	46,52 43,68	48,06 44,91	855
1,40—1,45	36,35 35,51	37,54 36,05	38,74 36,27	45,34 39,30	47,92 41,20	830
1,45—1,47	32,71 31,94	34,41 33,68	35,91 34,23	46,18 38,48	48,42 39,56	825
>1,47	19,57 17,62	20,58 18,46	23,25 20,85	39,86 22,10	46,94 25,30	810

На основу тога сматрамо, да је температура волатилизовања од 875°, како је прописује метода *Radmacher*-а, потпуно оправдана за угљеве са претежно карбонатном јаловином, јер се на вишој температури од ове добијају знатно виши резултати за испарљиве материје, а тај вишак сачињава угљендиоксид минералног порекла, те се не може рачунати у испарљиве материје угљене супстанце. Ово је од посебне важности при одређивању испарљивих материја угља као параметра за сврставање угљева у међународни класификациони систем и као основе за научне поставке као што су напр. одређивање ранга, степена угљенисања или старости угља и практичне поставке као што је напр. правилен избор мешавина угља за коксовање, ускладиштавања угља итд.

На одређеном броју узорака угља Раша испитали смо могућност да се лабораториски одређене испарљиве материје прикажу без угљендиоксида минералног порекла.

Ту могућност смо нашли у »компензационој температури волатилизовања« т.ј. оној температури на којој је садржај некоригованих испарљивих материја једнак садржају коригованих на траженој вишој температури. За испитане узорке та температура се креће од 820—870°.

Институт за угаљ
Београд

Примљено 18 јула 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abhängigkeit des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen von der Verkokungstemperatur und von den Mineralbestandteilen der Kohle. I.

von

Ljubica Lj. Arsin und Natalija O. Pavlović

Die Internationale Organisation für Standardisation ISO/TC 27 »Feste mineralische Brennstoffe« in ihren Empfehlungen für die internationale Standardmethode für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile schlägt verschiedentlich Verkokungstemperaturen von 925 ± 25 bis zu $1000 \pm 10^\circ$ vor. Diese Verkokungstemperaturen sind erheblich höher von denen der Nationalstandarde der meisten europäischen Länder und, unserer Überzeugung nach, zu hoch für die einzelnen Kohlsorten, wie z. B. für Kohlen mit hohem Bergekarbonatgehalt. So hohe Verkokungstemperaturen liefern für solche Kohlen zu hohe und gefälschte Resultate, da die flüchtigen Bestandteile der Kohlensubstanz einen zu hohen Prozentsatz des Kohlendioxides mineralischer Herkunft einschliessen.

Wir wählten eine Durchschnittsprobe (15 — 0,5 mm) der Kohle RAŠA und ihre sieben Fraktionen der Schwimm- und Sinkanalyse um die obige Abhängigkeit zu prüfen. Wir benutzten dabei einen Laboratoriumsverkokungssofen nach Radmacher, weil es uns scheint, dass dieser Apparat im grössten Masse die individuellen Fehler des Analytikers ausschliesse und gut reproduzierbare Resultate liefere.

Wir bestimmten in jeder Probe die flüchtigen Bestandteile bei den Temperaturen von 700, 750, 800, 875 und $950^\circ \pm 10^\circ$. Jeder Wert ist ein Durchschnittswert von mindestens vier Bestimmungen. In jeder Gruppe von vier, bzw. acht Verkokungsrückständen bestimmten wir den Gehalt an Kohlendioxyd. Die dabei benutzte Chlorwasserstoffsäure befreite neben Kohlendioxyd auch den, während der Verkokung, gebildeten Schwefelwasserstoff, welcher massanalytisch

bestimmt wurde, um den wahren Kohlendioxyd im Verkokungsrückstand zu erhalten. Ausserdem wurde auch der Kohlendioxydgehalt jeder der Kohlenproben bestimmt. Auf diese Weise stellt der Unterschied zwischen dem Kohlendioxydgehalt der Kohle und dem des Verkokungsrückstandes den Gehalt an Kohlendioxyd mineralischer Herkunft, um welchen die flüchtigen Bestandteile der Kohlensubstanz unrichtigerweise vergrössert sind.

Aus den Abb. 1—8 und Tabelle 1 geht hervor, dass das Kohlendioxyd mineralischer Herkunft mit der Temperatur und dem spez. Gewicht der Kohle wächst. Es lässt sich, ausser für die beiden leichtesten Fraktionen, welche praktisch frei von Mineralkohlendioxyd sind, eine Temperatur feststellen — wir nannten sie Kompensationsverkokungstemperatur — bei welcher der Gehalt an unkorrigierten flüchtigen Bestandteilen gleich demjenigen der korrigierten bei der Endtemperatur von 950° ist. Die Kompensationstemperatur der Integralprobe von RAŠA beträgt 855° ; aus den Fraktionen der Schwimm- und Sinkanalyse berechnet sich dieselbe auf 856° .

Hiermit glauben wir bewiesen zu haben, dass die Verkokungstemperatur von $875 \pm 10^{\circ}$, wie sie die Methode nach Radmacher vorschreibt, die optimale sei, für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der Kohlen die in ihren Mineralbestandteilen beträchtliche Mengen der Karbonate enthalten.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 18. Juli 1956

Литература

- 1) *Strache, H., Ulmann, H.*, Leitfaden der Technologie der Brennstoffe, Leipzig—Wien, 1927, S. 394
- 2) *Schuster, F.*, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art I. Teil, 2. Aufl., Halle—Saale, 1948, S. 41
- 3) *Radmacher, W.*, Brennst.-Chemie, 19, 217, 237 (1938); 20, 121 (1939)
- 4) *Веселовский В. С.*, Испитание горючих ископаемых, Москва, (1951) с. 191—195, Госгеолыздат
- 5) *Thau, A.*, Brennst.-Chemie, 22, 169 (1941)
- 6) *ISO/TC 27* (Secretariat — 126/197 First Draft Proposal for the Determination of volatile Matter in Coal by the single crucible Method
- 7) *ISO/TC 27* (Secretariat — 127/128 First Draft Proposal for the Determination of volatile Matter in Coal by the double crucible Method
- 8) *ISO/TC 27/WG I* (Netherlands — I)

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be clearly documented and supported by appropriate evidence. This includes receipts, invoices, and other relevant documents. The text also highlights the need for regular audits to ensure the integrity and accuracy of the financial data.

Furthermore, it is noted that transparency is a key principle in financial reporting. All stakeholders should have access to the necessary information to make informed decisions. This involves providing clear and concise reports that detail the company's financial performance and position.

In addition, the document stresses the importance of adhering to established accounting standards and regulations. This ensures that the financial statements are prepared consistently and in accordance with industry best practices.

The second part of the document focuses on the role of management in overseeing the financial operations. It outlines the responsibilities of the management team in ensuring that the company's financial goals are met and that resources are allocated effectively. This includes monitoring the budget, identifying areas for cost savings, and implementing strategies to improve financial performance.

It is also mentioned that management should maintain open communication with the board of directors and other key stakeholders. Regular updates and reports should be provided to keep them informed of the company's financial health and any potential risks or challenges.

Finally, the document concludes by reiterating the importance of ethical conduct in financial reporting. Management and all employees should be held accountable for their actions and ensure that the company's financial statements are free from any misstatements or manipulations.

САДРЖАЈ ИСПАРЉИВИХ МАТЕРИЈА У ЗАВИСНОСТИ ОД ТЕМПЕРАТУРЕ КОКСОВАЊА И САСТАВА МИНЕРАЛНИХ МАТЕРИЈА У УГЉУ. II.

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН

Раније смо саопштили резултате наших испитивања, извршених на једном интегралном узорку угља Раша и седам његових праних фракција специфичних тежина од 1,25 до $> 1,47$, при чему смо увели појам и назив »компензациона температура волатилизовања« (1).

Испарљиве материје одређене по стандардној методи (2, 3, 4) су збир испарљивих материја угљене и минералне супстанце угља. Код високобаластних угљева и код угљева са претежно карбонатном јаловином — у којим врстама наша земља обилује — удео минералних волатила у укупним може да буде толико знатан, да покрије генетску карактеристику угља. Како је сврха одређивања испарљивих материја, поред осталог, и то да послужи као један од параметара за утврђивање генетског порекла и за класификацију угља (5), морају се испарљиве материје таквих угљева кориговати за износ минералних волатила — углавном угљендиоксида (4, 5, 6). Одређивање угљендиоксида у испарљивим материјама претставља обиман аналитички рад и састоји се у одређивању угљендиоксида у угљу и у коксном остатку, за шта је потребно извршити просечно 10 проба коксовања под идентичним условима.

У циљу ових испитивања извршили смо сва та одређивања за сваки поједини узорак угља и за сваки коксни остатак, добивен на свим испитиваним температурама од 700—950°. Добивене вредности испарљивих материја, како некоригованих, тако и за износ минералног угљендиоксида коригованих, приказали смо графички за одговарајуће температуре волатилизовања. Из тако добивених дијаграма види се да је износ коригованих испарљивих материја, одређених на крајњој температури од 950° увек једнак једном износу некоригованих испарљивих материја, одређених на некој нижој температури и то утолико нижеј, уколико је садржај угљендиоксида угља већи. Из тих разлога смо

ту нижу температуру назвали »компензационом температуром«, а њено усвајање омогућује да се уштеди сав напред наведени аналитички рад.

Циљ нашег рада је да из већег броја оваквих упоредних резултата покушамо одредити:

1) границу садржаја угљендиоксида у угљу преко које се температура волатилизовања мора аналогно снизити и

2) оптималну температуру волатилизовања за угљеве испод и изнад те границе »шкодљивог садржаја минералног угљендиоксида«, која би претстављала компромис између мањка испарљивих материја угљене супстанце на нижој температури и вишка минералних волатила на вишој температури волатилизовања.

Таблица 1 Tabelle

Температура коковања °C t°	% испарљ. материја у угљу V/Kohle	% заосталог CO ₂ у коксу CO ₂ /Koks	% CO ₂ садржа- ног у испарљив- ним материјама CO ₂ /V	% испарљ. материја без CO ₂ V-CO ₂
-------------------------------------	--	---	--	---

Врдник — Vrdnik 100 — 0 mm

Садржај CO₂ у угљу — 1,31 %

CO₂-Gehalt der Kohle

700	34,31	0,68	0,63	33,68
750	35,27	0,61	0,70	34,57
800	36,11	0,49	0,82	35,29
875	36,69	0,26	1,05	35,64
950	37,29	0,17	1,14	36,15

Раша — Raša 15 — 0 mm

Садржај CO₂ у угљу — 5,44 %

CO₂-Gehalt der Kohle

700	38,43	4,40	1,04	37,39
750	39,58	4,10	1,34	38,24
800	41,15	3,88	1,56	39,59
875	46,42	1,39	4,05	42,37
950	48,23	0,84	4,60	43,63

Раша — Raša 15 — 0,5 mm 1,40 — 1,45

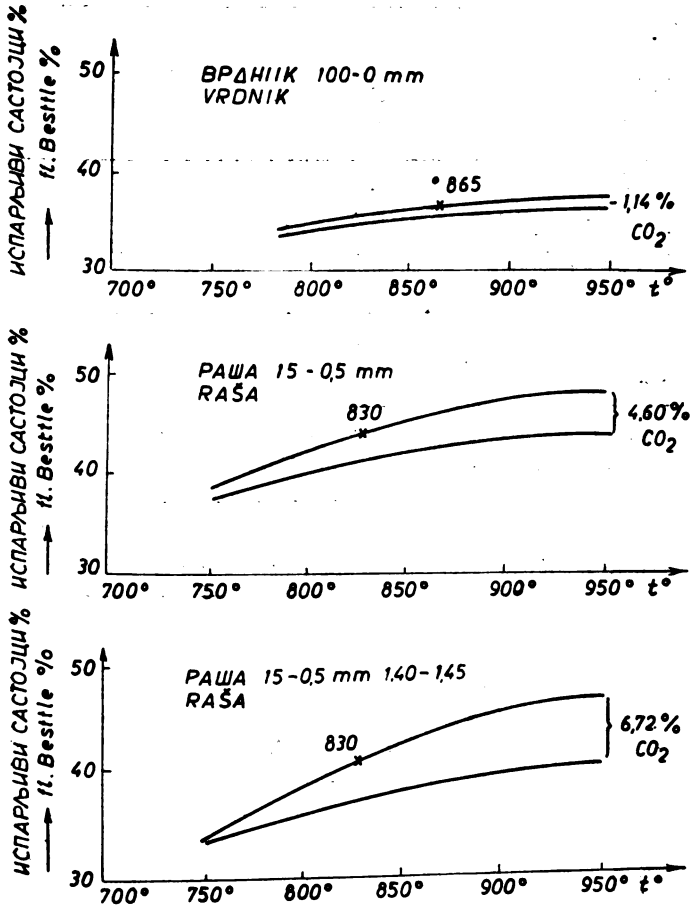
Садржај CO₂ у угљу — 7,66 %

CO₂-Gehalt der Kohle

700	36,35	6,82	0,84	35,51
750	37,54	6,17	1,49	36,05
800	38,74	5,19	2,47	36,27
875	45,34	1,62	6,04	39,30
950	47,92	0,94	6,72	41,20

V — flüchtige Bestandteile

У табlici 1 приказани су само неки резултати волатилизовања испитиваних узорака (Раша, Равна Река, Ртањ, Јерма и Врџник) на сукцесивно повећаваним температурама од 700 до 950° са одговарајућим садржајима угљендиоксида заосталог у добивеном коксном остатку и садржаног у испарљивим материјама, као и испарљиве материја кориговане за тај износ угљендиоксида.



Сликe 1, 2, 3 Abb.

Поред тога дат је и садржај угљендиоксида у сваком од испитиваних узорака угља. На основу тих података конструисани су дијаграми температура — испарљиве материје за сваки узорак (сл. 1, 2, 3).

Таблица 2. Tabelle

ОЗНАКА BEZEICHNUNG	% исп. мат. на 950° векорат. V/950°	% CO ₂ у исп. мат. на 950° CO ₂ / V 950°	% исп. мат. без CO ₂ V-CO ₂ / V 950°	% исп. мат. у углю CO ₂ Kohle	Удио CO ₂ угля у исп. мат. на 950° Anteil CO ₂ /Kohle in V/950° in %	Удио CO ₂ угля у исп. мат. на 950° Anteil CO ₂ /Kohle in V/950° in %	Компенсационна темпер. воздушнозольна - С°. Kompensationstemp.													
								830	813	855	930	925	870	855	830	825	810	920	875	920
<i>Рава</i> — <i>Rava</i>	48,23	4,60	43,63	5,44	74,44	84,56	830													
15—0 mm	47,69	5,88	41,81	7,04	76,70	83,52	813													
0,5—0 "	48,58	3,86	44,72	4,55	73,63	84,83	855													
15—0,5 "	49,56	0,35	49,23	0,44	70,46	79,54	930													
<1,25	49,26	0,48	48,78	0,71	62,00	67,60	925													
1,25—1,30	48,44	1,03	47,41	1,40	62,86	73,57	870													
1,30—1,35	48,06	3,15	44,91	3,96	71,71	79,54	855													
1,35—1,40	47,92	6,72	41,20	7,66	78,85	87,72	830													
1,40—1,45	48,42	8,86	39,56	9,97	77,23	88,87	825													
1,45—1,47	46,94	21,64	25,30	23,94	74,18	90,40	810													
>1,46																				
<i>Рава Река</i> — <i>Rava Reka</i>	41,49	0,53	40,96	0,72	65,19	73,61	920													
15—0 mm	38,19	1,06	37,17	1,45	62,13	70,34	875													
0,5—0 "	41,57	0,34	41,23	0,46	65,22	73,91	920													
15—0,5 "	47,47	0,16	47,31	0,31	38,71	51,61	~930													
<1,25	46,56	0,09	46,47	0,22	31,81	40,90	~930													
1,25—1,30	45,18	0,16	45,02	0,35	37,14	45,71	~950													
1,30—1,40	41,07	0,82	40,25	1,13	63,72	72,57	~950													
1,40—1,47	30,29	2,04	28,25	2,56	75,00	79,68	820													
>1,47																				
<i>Раванж</i> — <i>Ravanj</i>	20,42	3,22	17,20	3,75	81,33	85,86	800													
30—4 mm	27,56	1,14	26,42	1,40	75,71	81,43	865													
<1,40	15,01	1,95	13,06	2,17	79,72	89,86	800													
<i>Јерва</i> — <i>Jerwa</i>	15,90	1,40	14,50	1,58	81,65	88,61	830													
Вр. К. средња	37,29	1,14	36,15	1,31	80,15	87,02	865													
" "	42,83	0,45	42,38	0,59	67,79	76,27	860													
" "																				
<i>Врвник</i> — <i>Vrvnik</i>																				
100—0																				
<1,30																				

V — flüchtige Bestandteile

Ради бољег прегледа, упоређења и дискусије резултата састављена је из горњих података таблица 2.

Резултате добијене на температури од 875° , као оптималној, изабрали смо за упоређивање са резултатима на вишој температури из разлога, што сматрамо да је волатилизовање угљене материје на температури од 875° скоро потпуно (види криве коригованих испарљивих материја). Нешто нижи садржај испарљивих материја угљене супстанце (0,5 до 1,5%) на температури од 875° се у довољној мери компензује садржајем минералног угљендиоксида у испарљивим материјама, јер се већ на тој температури волатилизује од 62 до преко 75% од укупног минералног угљендиоксида садржаног у угљу, изузимајући узорке са врло малим садржајем угљендиоксида, код којих би чак и аналитичке грешке имале велики ефекат.

Из таблице 2 се види, да се код угљева, који садрже угљендиоксида од 1,13 до око 1,45%, некориговане испарљиве материје на 875° изједначају са коригованима на 950° . Код тих узорака разлика између некоригованих испарљивих материја на 950° и некоригованих на 875° (односно коригованих на 950° , пошто су оне, грубље речено, исте) износи од $+0,60$ до $+0,78\%$. То значи да би, коксујући и ове угљеве на 950° , без корекције за износ минералног угљендиоксида, они били за тај износ субкласирани у правцу млађих врста.

Код узорака угља са садржајем угљендиоксида изнад тога износа, некориговане испарљиве материје на 875° су више од коригованих на 950° и то у већој мери, него што су оне ниже код угљева са садржајем угљендиоксида испод те границе. Ако се изоставе екстремни случајеви у оба правца и посматра напр. узорак Раша 15—0,5 *mm* са садржајем угљендиоксида 4,55% (за 3,05% изнад границе шткодљивог садржаја угљендиоксида) и узорак истог угља Раша, фракција од 1,25—1,30, са садржајем угљендиоксида 0,71% (за 0,79% испод границе шткодљивог угљендиоксида), може се установити да су у првом случају некориговане испарљиве материје на 950° за 2,52% више од некоригованих на 875° , а у другом случају за 2,01%. Међутим разлика између коригованих испарљивих материја на 950° и некоригованих на 875° износи у првом случају $-1,34\%$, а у другом случају $+1,53\%$. То значи, да би коксујући ова два узорка на температури од 875° без корекције, први узорак претрпео субкласацију за 1,34%, а други узорак хиперкласацију за 1,53% испарљивих материја. Али, ако би се ови исти узорци коксовали на 950° без корекције, онда би први узорак био субкласиран за 3,86%, а други такође субкласиран за 0,48% испарљивих материја. Из овога произлази да се — обзиром на циљ одређивања испарљивих материја — веће грешке чине ако се угљеви коксују на температури од 950° без корекције, него ако се они коксују на температури од 875° без корекције.

Разлагање карбоната јаловине, при проби коксовања не може се ни потпуно искључити, ни спровести до краја, с обзиром

на различите температуре разлагања истих од 600 до преко 1500°. Због тога сматрамо, да за одређивање испарљивих материја треба прописати ону температуру коксовања на којој је волатилизовање угљене супстанце скоро потпуно, а волатилизовање карбоната јаловине извршено само до те мере, до које ће својим уделом у испарљивим материјама сигурно надокнадити непотпуно волатилизовање угљене супстанце. Наша компензациона температура волатилизовања управо задовољава те услове.

Нарочито наглашавамо карбонатне јаловине из тог разлога, што многи наши угљеви садрже у својим минералним материјама базног састава знатне количине земноалкалних карбоната, те бисмо прихватајући температуре више од $875^{\circ} \pm 10^{\circ}$ морали допустити, да неки наши угљеви, као на пр. Раша, који би по свим осталим параметрима (Swelling index, дилатација, калорична вредност) спадали у камене угљеве, буду, на основу овог једног, декласирани у мрке.

Ако посматрамо компензационе температуре волатилизовања свих појединих узорака констатујемо, да се оне крећу од 865 до 875° за оне узорке, који садрже 1,13 до 1,45% угљендиоксида у угљу. За узорке са садржајем угљендиоксида преко тога она је знатно нижа, а само за узорке са незнатним садржајем угљендиоксида прелази 875° и приближава се температури од 950° . Према томе граница штодљивог садржаја угљендиоксида у угљу износи око 1,4%.

Може се рећи, да се компензационе температуре волатилизовања, зависно од садржаја угљендиоксида у угљу, смањују за око 25° за сваких +0,5% угљендиоксида све до 2,0% истога; затим се тај пад температуре волатилизовања успорава на 25° за +1,0% угљендиоксида и то до 4,0% истога; са даљим порастом угљендиоксида у угљу температура волатилизовања само незнатно опада.

На основу ових резултата може се саставити таблица зависности температуре волатилизовања од садржаја угљендиоксида у угљу (таблица 3).

Таблица 3 Tabelle

Садржај CO_2 у угљу % % CO_2 -Gehalt der Kohle	Температура волатилизовања $^{\circ}C$ Verkokungstemperatur
0,0 — 0,5	930
0,5 — 1,0	900
1,0 — 1,5	875
1,5 — 2,0	850
2,0 — 3,0	820
3,0 — 4,0 i > 4,0	800

Применом овакве једне таблице добили би се реални резултати за садржај испарљивих материја угљева те врсте, без додатног одређивања минералног угљендиоксида у угљу и у коксном остатку.

И з в о г

У циљу испитивања стандардне методе за одређивање садржаја испарљивих материја у угљу предложене од стране Међународне организације за стандардизацију (7, 8) одређивали смо у једној серији наших угљева садржај минералног угљендиоксида у самим угљевима и њиховим коксним остацима ради корекције садржаја испарљивих материја добивених по стандардној методи.

Испарљиве материје угља одређене по стандардној методи садрже како испарљиве материје угљене супстанце тако и испарљиве материје јаловине угља. Ако је јаловина угља претежно карбонатне природе, удео угљендиоксида минералног порекла у испарљивим материјама може да буде тако знатан, да може да покрије природу угља, нарочито ако његов садржај испарљивих материја лежи близу границе, која дели једну врсту угља од друге, напр. код разграничења између камених и мрких угљева.

Пошто се стандардна метода за одређивање испарљивих материја не може оптеретити тако обимним додатним одређивањима као што је одређивање угљендиоксида у угљу и угљендиоксида и сумпорводоника у коксном остатку, то се из наших испитивања намећу две алтернативе за правилан поступак:

1) утврдити јединствену температуру волатилизовања без икакве корекције и за све угљеве на максимално $875 \pm 10^\circ$, јер ова температура претставља компромис између мзња испарљивих материја угљене супстанце и вишка минералних волатила у њима;

2) допустити вишу температуру волатилизовања до максимално $950 \pm 10^\circ$, али само за угљене басене чији угљеви, опште познато, садрже испод 1,4% угљендиоксида. За угљеве са садржајем угљендиоксида изнад 1,4% обавезно смислити температуру волатилизовања на 800 до 875° зависно од садржаја истога, евентуално према табlici 3, која приказује зависност температуре волатилизовања од садржаја угљендиоксида у угљу.

Институт за угљ
Београд

Примљено 18 јула 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abhängigkeit des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen von der Verkokungstemperatur und von den Mineralbestandteilen der Kohle. I.

von

Ljubica Lj. Arsin

Die nach der Standard-Methode bestimmten flüchtigen Bestandteile der Kohle enthalten sowohl die flüchtigen Bestandteile der Kohlensubstanz, wie auch diejenigen der Berge. Bei den Kohlen mit vorwiegend karbonathaltigen Bergen kann der Kohlendioxydgehalt der

flüchtigen Bestandteile so bedeutend sein, dass er die Natur der Kohle überdeckt, u. zw. um so mehr, je höher die Verkokungstemperatur gewählt und infolgedessen die Zersetzung der Karbonate vollständiger wird. Dies ist von Bedeutung z. B. für Kohlen die auf Grund aller übrigen Parametern (Swelling index, Dilatation, Heizwert) einer höheren Klassifikationsstufe angehören würden, wenn der Gehalt an flüchtigen Bestandteile, infolge des Übermasses an Mineralkohlendioxyd, die vorgeschriebene Grenze nicht überschreiten würde.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen konnten wir für verschiedene Kohlenarten eine schädliche Grenze des Kohlendioxydgehaltes der Kohle bei den Werten von rund 1,1% bis 1,4% feststellen. Bei diesen Kohlendioxydwerten sind die bei der Temperatur von 950° bestimmten, korrigierten flüchtigen Bestandteile annähernd gleich den unkorrigierten, die bei der Temperatur von 875° bestimmt sind.

Die Standard-Methode kann nicht mit so umfangreichen Nebenbestimmungen, wie die Bestimmungen des Kohlendioxydgehaltes in der Kohle, des Kohlendioxydgehaltes und daneben des Schwefelwasserstoffs im Verkokungsrückstand sind, belastet werden. Diese Bestimmungen wären aber unvermeidlich, um nötigenfalls den Gehalt der flüchtigen Bestandteile um den Gehalt des Mineralkohlendioxydes korrigieren zu können.

Auf Grund der Resultate unserer diesbezüglichen Untersuchungen kommt man zum Ergebniss, dass es zwei Möglichkeiten für die zweckmässige Bestimmung der flüchtigen Bestandteile gäbe:

1) Da bei der Verflüchtigung der Kohle eine Zersetzung der Karbonate, infolge ihrer verschiedenen Zersetzungstemperaturen von cca. 600 bis über 1500°, weder auszuschliessen noch vollständig durchzuführen ist, sollte für alle Kohlen eine einheitliche Verkokungstemperatur von höchstens $875 \pm 10^\circ$ gewählt werden. Die bei dieser Temperatur erhaltenen Werte stellen einen Ausgleich zwischen dem Minderbetrag der unvollständigen Verflüchtigung der Kohlensubstanz und dem Mehrbetrag des mineralischen Kohlendioxydgehaltes, den die flüchtigen Bestandteile einschliessen, dar.

2) Eine höhere Verkokungstemperatur bis zu $950 \pm 10^\circ$ kann nur für Kohlen die bekanntlich einen Kohlendioxydgehalt unter 1,4% enthalten, erlaubt werden; für Kohlen mit dem Kohlendioxydgehalt über 1,4% soll die Verkokungstemperatur unbedingt bis zu $875-800 \pm 10^\circ$, in Abhängigkeit von dem Gehalt desselben erniedrigt werden, eventuell unter Anwendung der in der Tabelle 3 dargestellten Abhängigkeit der Verkokungstemperatur von dem Kohlendioxydgehalt der Kohle.

Литература

- 1) Арсин, Л. Л., Павлович, Н. О., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) 22, 417 (1956)
- 2) Radmacher W., Brennst.-Chemie, 19, 217, 237 (1938); 20, 121 (1939)
- 3) ISO/TC 27 (Secretariat-126) 197 E
- 4) Веселевский В. С., Испитание горјучих ископаемих. (1951), Москва, Гостеолиздат, с. 191—196
- 5) Radmacher W., Brennst.-Chemie, 35, 130 (1954)
- 6) ISO/TC 27 (France—5) 140 F
- 7) ISO/TC 27 (Secretariat — 192) 304 E
- 8) ISO/TC 27 (Secretariat — 197) 309 E

Appendix

(1) The first part of the appendix contains a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the Government of India since the commencement of the present year. The names are given in alphabetical order, and the offices to which they have been appointed are also given.

(2) The second part of the appendix contains a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the Government of India since the commencement of the present year. The names are given in alphabetical order, and the offices to which they have been appointed are also given.

(3) The third part of the appendix contains a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the Government of India since the commencement of the present year. The names are given in alphabetical order, and the offices to which they have been appointed are also given.

О МИНЕРАЛНИМ МАТЕРИЈАМА НЕКИХ НАШИХ УГЉЕВА

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН и ЉИЉАНЕ М. БРКИЋ

Угљац није јединствена и хомогена материја, већ је састављен од три компоненте: 1) органске или угљене супстанце, 2) минералне супстанце која се обично идентификује са пепелом и 3) воде.

За научна истраживања саме угљене супстанце, напр. за утврђивање степена угљенисања или ранга угља, за научну класификацију угља треба поједине параметре угља прерачунати на чисту угљену супстанцу, јер се ова према садашњем стању науке и праксе ни физичким, ни хемиским начином не може потпуно и неопштења издвојити из угља, да би се као таква могла испитати (1, 2, 3).

До недавна чиста угљена супстанца срачунавала се одузимањем пепела и влаге од угља. Међутим, минералне материје које после сагоревања угља дају пепео претрпе разне промене путем термичке реакције у току сагоревања угља. Према томе, чиста угљена супстанца мора да се израчунава одузимањем минералне материје и влаге од угља и за тако кориговане параметре се каже, да су дати на бази, »суво без минералних материја«, енглески »dmf« (dry, mineral matter free), немачки »wmf« (wasser-, mineralstofffrei), за разлику од параметара који су дати на бази »суво без пепела«, енглески »daf« (dry, ashfree) и немачки »waf« (wasser-, aschenfrei). У нашој номенклатури за сада немамо израза за ова означавања и ми предлажемо да се за тако окарактерисане параметре уведу обележавања »бвп« и »бмп«, што значи »без влаге и пепела«, односно »без влаге и минералних материја«.

Срачунавање минералних материја из анализе угља, хемиске анализе пепела и садржаја сулфатног сумпора, пиритног сумпора, угљендиоксида и евентуално катјона хумата дуготрајан је и скуп рад. Због тога се свуда у свету покушава да се пронађу формуле за срачунавање минералних материја из мањег броја карактеристичних параметара угља и његовог пепела.

Parr (4) је поставио своју формулу за израчунавање минералних материја у угљу која у свом првобитном облику гласи:

$$M = 1,08 A + 0,55 S,$$

у којој A означава садржај пепела, погрешно претпостављајући при томе да се сав сумпор налази у пиритном облику.

Касније су *Selvig* и *Fieldner* (5) покушали да побољшају *Parr*-ову формулу уз претпоставку, да је половина укупног сумпора везана за пирит, а половина за органску супстанцу угља и дали модификовану и скраћену формулу:

$$M. M. = 1,08 A + 3/4 S$$

коју смо и ми употребили за ова наша упоређења. Многи амерички испитивачи сматрају да је за примену на америчке угљеве првобитна облик *Parr*-ове формуле најпогоднији.

У Енглеској су *King*, *Maries* и *Crossley* (6) поставила своју формулу за британске угљеве, чију тачност су утврдили применом на угљеве из само неколико угљених басена Енглеске:

$$M. M. = 1,09A + 0,5S_{\text{pyr}} + 0,8CO_2 - 1,1SO_2 \text{ у пепелу} + SO_2 \text{ у угљу} + 0,5 Cl$$

Амерички аутори критикују ову формулу зато што за њу треба осим пепела одредити још пет параметара и зато што као корекцију за хидратну воду узима један емпириски средњи фактор, што за поједине угљеве може да буде врло погрешно.

Угљеви наше земље у многоме се разликују и између себе и од америчких и енглеских угљева, па смо могли претпоставити да се горње формуле не могу успешно применити на све њихове врсте. Због тога смо били принуђени да предузмемо дуготрајна и обимна испитивања у сврху одређивања минералних материја наших угљева и накнадног постављања формула за њихово брже израчунавање.

Ми смо одредили елементе техничке анализе угља, хемиске анализе пепела, пиритни сумпор, сулфатни сумпор, угљендиоксид и катјоне везане за хумате и из њих стехиометриским везивањем у највероватније првобитне минерале као: каолин, гипс, земно-алкалне и металне карбонате, пирит и хумате, израчунавали минералне материје угља. Сулфидни сумпор нисмо налазили у нашим угљевима.

Разумљиво је да у минералним материјама угља силикати нису заступљени само у облику каолина, али за тачније диференцирање појединих минералних група морала би се, поред хемиске анализе пепела и осталих поменутих параметара, извршити и рентгенографска снимања, што ми засада нисмо били у стању да извршимо.

Сматрамо да оваквим везивањем само незнатно грешимо, и то за износ разлике хидратне воде разних силиката, јер преостале оксиде дајемо као такве. Ова грешка врло вероватно није већа од грешке емпириског средњег фактора за хидратну воду са којим су рачунали *King*, *Maries* и *Crossley* при постављању своје формуле. Осим тога наш основни циљ није био да иденти-

фикујемо поједине минералне групе или поједине минерале као такве, него да омогућимо израчунавање чисте угљене супстанце, што приближније одредимо њихов тежински износ и то из губитака њихових испарљивих састојака и из њиховог остатка у пепелу ослобођеном од секундарног сумпортриоксида.

Техничке анализе угља и хемиске анализе пепела рађене су по опште познатим класичним или брзим методама.

Сулфатни сумпор је одређиван екстракцијом угља разблаженом хлороводоничном киселином и одређивањем сумпора у екстракту гравиметриском методом.

Пиритни сумпор је одређиван редукцијом у фино спрашеном угљу насцентним водоником у сумпорводник који се апсорбује раствором кадмијумацетата, па потом јодометриски одређује.

Садржај угљендиоксида у угљу одређиван је методом апсорпције. Карбонати угља су разложени хлороводоничном киселином и настали угљендиоксид апсорбован у 28 %-ном раствору калијумхидроксида.

Катјони хумата су одређивани тако што су услед пермутитног карактера хумата замењивани натријумацетатом, па потом одређивани познатим методама.

Из одређених елемената израчунате су минералне материје на два начина:

1) стехиометриским везивањем у највероватнија, односно најједноставнија минерале и додавањем евентуално преосталих оксида и

2) збиром свих експериментално одређених и на угаљ срачунатих оксида, сулфата, пирита, хумата, угљендиоксида и из стехиометриског везивања резултирајуће хидратне воде.

Везани сумпор у пепелу коригован је за износ секундарног сумпортриоксида, будући да он није минералног порекла, већ је настао из продуката сагоревања угља и минералних материја у току опељавања. Хемиска анализа пепела обрачуната је без њега.

По првом односно другом начину израчунавања добили смо напр. за узорак Ртањ X 30—4 *mm* 1,40 састав минералних материја приказан у табlici 1.

Квантитативни износ минералних материја на оба начина је исти. Разлика од 0,05 % потиче од заокругљавања појединих резултата.

У табlici 2 изнети су подаци карактеристични за сам угаљ, удео фракција сејања и прања, затим минералне материје срачунате по формули *KMS*, по формули *Parr* и по нашим срачунавањима са одговарајућим факторима минералних материја као и просечним факторима добијеним рачуном удела из свих фракција сејања односно прања угља.

Таблица 1 Tabelle

1) 6,91 %	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	2) 2,73 %	Al_2O_3
1,13 %	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4,71 %	SiO_2
1,93 %	$CaCO_3$	0,89 %	$CaSO_4$
0,41 %	Ca — хумат	0,41 %	Ca — хумат
0,02 %	Mg — хумат	0,02 %	Mg — хумат
0,61 %	$MgCO_3$	2,26 %	FeS_2
2,26 %	FeS_2	1,08 %	CaO
0,60 %	$FeCO_3$	0,29 %	MgO
1,27 %	Fe_2O_3	1,69 %	Fe_2O_3
1,50 %	слободан SiO_2	0,20 %	TiO_2
0,20 %	TiO_2	0,09 %	Na_2O
0,09 %	Na_2O	0,12 %	K_2O
0,12 %	K_2O	1,40 %	CO_2
M. M. = 17,05 %		1,21 %	хидратна вода
		M. M. = 17,10 %	

Дискусија резултата

Из таблице 2 види се да се минералне материје добијене на три односно четири начина разликују између себе од 0,07 до 17,31 %. Нарочито отстапају резултати добијени по Parr-овој формули за све узорке угља Раша зато што и модификована Parr-ова формула претпоставља да је половина укупног сумпора везана за пирит а половина за органску супстанцу угља. Међутим Раша је најкарактеристичнији угаљ са претежно карбонатном јаловином и изванредно високим садржајем органски везаног сумпора; свега око 0,5 % од укупног сумпора је везано за пирит, а занемарљиве количине за сулфате.

Ради прегледнијег упоређења израчунати су минерални фактори за све узорке: $f = \frac{M. M.}{\dot{u}eyeo}$. Отступања у вредностима поје-

диначних фактора најмања су код нашег начина срачунавања. Просечни минерални фактор добијен рачуном удела од фракција сејања од 15—0,5 и од 0,5—0 mm морао би бити — као уосталом и сви параметри добијени оваквим срачунавањем — једнак експериментално добијеној вредности минералног фактора интегралног узорка од 15—0 mm. Исто тако просечни минерални фактор добијен рачуном удела из свих фракција прања узорка од 15—0,5 mm морао би бити једнак експериментално утврђеном минералном фактору узорка од 15—0,5 mm. Ово је случај само код нашег начина израчунавања и то само код узорака Равна Река како за фракције сејања тако и за фракције прања.

Из таблице 2 може да се утврди једна чињеница вредна пажње; наиме, ако се експериментално одређеном пепелу дода збир експериментално утврђеног угљендиоксида у угљу и из срачунатих силиката и сулфата резултирајуће хидратне воде, добијају се минералне материје које смо добили по нашем израчунавању, са тачношћу аналитичке толеранције за одређивање

Таблица 2 Tabelle

Минералне материје у угљу — Mineralbestandteile der Kohle

ОЗНАКА Bezeichnung	У угљу без азлага Bezogen auf trockene Kohle		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil															
	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche	у угљу ²⁾ Anteil	непоо ¹⁾ Asche
РАША — RAŠA:																	
15—0 mm	8,69	5,44	10,23	100,0	12,83	1,48	17,05	1,96	14,12	1,62	14,12	1,96	14,12	1,62	14,17	0,05	
15—0,5 mm	8,96	4,55	10,21	83,9	12,55	1,40	17,24	1,94	14,03	1,56	14,03	1,94	13,56	1,56	13,56	0,47	
0,5—0 mm	10,41	7,04	10,18	16,1	15,93	1,53	18,87	1,81	17,63	1,69	17,63	1,81	17,55	1,69	17,55	0,08	
15—0,5 mm фракционисна на: фракционiert zu																	
<1,25	1,93	0,44	11,86	2,9	1,69	0,88	10,97	5,68	2,49	1,29	2,49	5,68	2,44	1,29	2,44	0,05	
1,25—1,30	2,35	0,71	11,77	63,6	2,78	1,18	11,57	4,84	3,16	1,29	3,16	4,84	3,15	1,29	3,15	0,01	
1,30—1,35	1,40	1,40	11,59	9,6	5,85	1,18	14,06	2,83	6,56	1,32	6,56	2,83	3,46	1,32	3,46	0,10	
1,35—1,40	9,68	7,66	10,29	4,3	14,03	1,45	18,17	1,88	14,10	1,46	14,10	1,88	13,42	1,46	13,42	0,38	
1,40—1,45	12,93	7,66	8,18	3,1	19,22	1,49	21,29	1,63	20,94	1,62	20,94	1,63	20,46	1,62	20,46	0,26	
1,45—1,47	17,62	9,97	8,89	1,3	25,30	1,44	23,70	1,46	27,90	1,58	27,90	1,46	27,64	1,58	27,64	0,26	
>1,47	35,92	23,94	5,28	15,2	56,48	1,57	42,71	1,19	60,03	1,67	60,03	1,19	59,94	1,67	59,94	0,69	
РАВНА РЕКА RAVNA REKA:																	
15—0 mm	19,78	0,72	0,85	100,0	20,64	1,04	22,00	1,11	22,64	1,14	22,64	1,11	22,61	1,14	22,61	0,10	
15—0,5 mm	18,02	0,46	0,90	94,9	18,33	1,03	22,04	1,12	20,49	1,14	20,49	1,12	20,42	1,14	20,42	0,20	
0,5—0 mm	29,74	1,45	0,97	5,1	31,89	1,07	32,85	1,10	34,65	1,16	34,65	1,10	34,40	1,16	34,40	0,06	
15—0,5 mm фракционисна на: фракционiert zu																	
<1,25	5,79	0,31	0,76	3,4	5,46	0,94	6,82	1,18	6,54	1,13	6,54	1,18	6,53	1,13	6,53	0,01	
1,25—1,30	4,96	0,22	0,79	22,1	4,40	0,89	5,95	1,20	5,52	1,13	5,52	1,20	5,43	1,13	5,43	0,07	
1,30—1,40	7,73	0,15	0,84	50,0	7,41	0,96	9,00	1,6	8,78	1,13	8,78	1,6	8,68	1,13	8,68	0,10	
1,40—1,47	22,73	1,09	3,22	1,89	23,26	1,06	24,59	1,12	25,71	1,17	25,71	1,12	25,70	1,17	25,70	0,15	
>1,47	53,81	2,56	0,68	19,3	59,72	1,11	58,62	1,09	62,76	1,17	62,76	1,09	62,60	1,17	62,60	0,15	
РТАЉ—RTANI:																	
30—4 mm	45,17	3,75	5,12		49,96	1,16	50,46	1,17	51,71	1,20	51,71	1,17	50,52	1,20	50,52	1,29	
30—4 mm	13,73	1,40	4,50		15,61	1,13	18,29	1,32	17,05	1,24	17,05	1,32	16,40	1,24	16,40	0,85	
ЈЕРМА—JERMA:																	
100—0 mm	34,86	2,17	4,04		39,19	1,12	40,68	1,17	41,35	1,19	41,35	1,17	41,04	1,19	41,04	0,31	
100—0 mm	11,94	1,58	3,14		12,71	1,08	13,25	1,27	14,99	1,26	14,99	1,27	15,00	1,26	15,00	0,01	
ВРДНИК—VRDNIK:																	
100—0 mm	19,51	1,31	0,48		21,83	1,12	21,43	1,10	22,38	1,15	22,38	1,10	22,30	1,15	22,30	0,08	
100—0 mm	4,55	0,59	0,45		4,92	1,08	5,25	1,15	5,53	1,22	5,53	1,15	5,45	1,22	5,45	0,06	

једног елемента. То није случај једино код угља чије минералне материје садрже знатне количине пирита, као што је Ртањ, који на температури одређивања пепела делимично дисоцира, а ми код нашег срачунавања претпостављамо потпуну дисоцијацију.

За ову студију намерно смо изабрали низ угљева са врло различитим карактеристикама, те и ако резултати испитивања дозвољавају извесне битне закључке, ипак сматрамо, да је на основу наших досадашњих испитивања прерано доносити формулу за срачунавање минералних материја наших угљева обзиром на њихову екстремну разноврсност. То ћемо моћи учинити после детаљнијег испитивања наших важнијих и карактеристичних угљених басена.

И з в о д

На угљевима из рудника Раша, Равна Река, Ртањ, Јерма и Врдник испитивана је могућност примене *Parr*-ове и *K. M. C.* формуле за израчунавање минералних материја.

Као што се могло очекивати ове формуле се не могу применити на југословенске угљеве с обзиром да се они у већини случајева веома разликују од америчких и енглеских угљева, на којима су аутори испитивали и поставили своје формуле.

Ми смо одредили елементе техничке анализе угљева, хемиске анализе пепела, садржај сулфатног сумпора, пиритног сумпора, угљендиоксида и катјона везаних за хумате у угљу и из тих износа стехиометрским везивањем срачунавали највероватније минерале као каолин, гипс, пирит, карбонате и хумате и евентуално преостале оксиде давали као такве, чиме смо показали могућност утврђивања формуле за срачунавање минералних материја наших угљева.

Институт за угљь
Београд

Примљено 18 јуна 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Mineralsubstanz einiger jugoslavischen Kohlen

von

Ljubica Lj. Arsin und Ljiljana M. Brkić

Jugoslavische Kohlen unterscheiden sich sehr voneinander und von den meisten europäischen und aussereuropäischen Kohlen. Infolgedessen war es zu erwarten, dass auch die verschiedenen bis jetzt bekannten Formeln für die Berechnung der Mineralsubstanz auf jugoslavische Kohlen nicht ohne weiteres anzuwenden seien, da die genannten Formeln, meist amerikanischer und englischer Herkunft, auf Grund der Untersuchungen von amerikanischen und englischen Kohlen aufgestellt worden sind.

Da in unserem Lande noch keine diesbezügliche Arbeiten ausgeführt wurden, sahen wir uns genötigt sehr umfangreiche Untersuchungen auszuführen mit dem Ziele, passende Formeln für die Berechnung der Mineralsubstanz in jugoslavischen Kohlen aufzustellen.

Es wurden Kohlen verschiedenartiger organischer und anorganischer Zusammensetzung untersucht. Bei zweien davon auch alle Fraktionen einer Siebanalyse und einer Schwimm- und Sinkanalyse, um die Mineralstoffaktoren der Integralproben mit dem Mittelwert der Einzelfraktionen vergleichen zu können.

In jeder Kohlenprobe wurde der Gehalt an der Asche, am Gesamtschwefel, Sulfatschwefel, Pyritschwefel, Kohlendioxyd und der an Humate gebundenen Kationen bestimmt. Daneben wurden auch alle zugehörigen Aschenanalysen ausgeführt.

Aus den so erhaltenen Resultaten wurden durch stoechiometrische Beziehungen die wahrscheinlichsten bzw. einfachsten Mineralien, wie Kaolin, Gips, Metall- und Erdalkal karbonate, Pyrit und Humate abgeleitet. Sulfidschwefel wurde in den bisher untersuchten Kohlen nicht gefunden.

Den Fehler derartiger Berechnung bildet hauptsächlich der Betrag des Hydratwassers verschiedener Silikate die in den Mineralstoffen der Kohle auftreten können, da wir nur Kaolin voraussetzen. Das Hydratwasser der Sulfate kann infolge des minimalen Sulfatschwefelgehaltes vernachlässigt werden. Den etwaigen Überschuss an Oxyden, die von den stoechiometrischen Beziehungen übrig bleiben sollten, zeigten wir als solchen an.

Die Mineralstoffe können auch aus dem Verlust ihrer flüchtigen Bestandteile, wie Kohlendioxyd, Hydratwasser, Sulfidschwefel, Pyritschwefel, und aus ihrem Rest in der, von dem sekundären Sulfatgehalt befreiten, Asche berechnet werden und zwar derart, dass man als Mineralstoffgehalt die Summe aller, in der Asche bestimmten und auf die Kohle umgerechneten, Oxyde und in der Kohle bestimmten Sulfate, Humate, Pyrit und Kohlendioxyd, wie auch des aus der stoechiometrischen Beziehung resultierenden Hydratwasser ansieht. Diese zweite Berechnungsart ist dann mit demselben, unserer Erachtung nach geringen, Hydratwasserfehler behaftet.

Es wurde ebenso für alle untersuchten Kohlen der Mineralstoffgehalt nach den Formeln von Parr und K. M. C. (King, Maries and Crossley) berechnet.

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, dass sich die Werte der Mineralsubstanz, die auf drei verschiedenen Wegen erhalten sind, von einander um 0,07 bis 17,31% abweichen. Besonders auffallend sind die Werte für alle Proben der Kohle »Raša«, die nach der Parr'schen Formel erhalten sind, da ja auch die modifizierte Formel auf der Voraussetzung beruht, dass die Hälfte des Gesamtschwefels als Pyrit und die andere Hälfte an die organische Kohlensubstanz gebunden ist. Die »Raša« ist aber eine von den eigenartigen Kohlen mit vorwiegend Erdalkal karbonatbergen und ausserordentlich hohem Gehalt an organisch gebundenem Schwefel. Nur 0,5% von dem

Gesamtschwefel ist als Pyrit, und vernachlässigbare Beträge, als Sulfat vorhanden. Die einzelnen Mineralstofffaktoren weichen am wenigsten bei unserer Berechnungsweise voneinander ab. Der Durchschnittsfaktor der Siebanalysen und der Schwimm- und Sinkanalysen ist nur bei unserer Berechnungsweise und nur für die Proben der Kohle »Ravna Reka« gleichwertig mit den Mineralstofffaktoren der entsprechenden Integralproben.

Aus der Tabelle 2 tritt eine beachtenswerte Tatsache hervor: wenn man die Asche die Summe des in der Kohle bestimmten Kohlendioxyd; und des aus der stoechiometrischen Beziehung resultierenden Hydratwassers zuzieht, bekommt man die Mineralsubstanzwerte die nach unserer Berechnungsart erhalten waren, beinahe mit der analytischen Toleranz für die Bestimmung eines einzelnen Elementes. Dies ist nicht der Fall nur bei den Kohlen deren Mineralsubstanz bedeutende Mengen Pyrit enthält, (Rtanj) welcher bei der Veraschungstemperatur nur teilweise dissoziiert, wogegen wir bei unserer Berechnungsart totale Dissoziation voraussetzen. Bei den Kohlen wie »Raša«, deren Mineralsubstanz keine nennenswerten Mengen von Sulfaten und Silikaten enthalten, kann auch der minimale Hydratwassergehalt vernachlässigt werden.

Obwohl wir auf diese Weise verschiedenartige Kohlen untersucht haben und die erhaltenen Resultate gewisse wesentlichen Schlussfolgerungen gestatten, erachten wir es als verfrüht, auf Grund unserer bisherigen Resultate schon jetzt Formeln zur Berechnung der Mineralsubstanz jugoslavischer Kohlen aufzustellen, eben aus dem Grunde ihrer extremen Verschiedenheit. Erst die beabsichtigten eingehenden Untersuchungen noch einiger unserer grösseren und charakteristischen Kohlengebiete können dafür genügende Berechtigung geben.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 18. Juli 1956

Литература

- 1) *Nelson J. B.*, Assessment of the mineral species associated with coal, M. Bull. B. C. U. R. A. Vol. XVII (1953) p. 44
- 2) *Himus, G.*, The elements of Fuel Technologie, Leonard Hill Ltd, London, (1947) p. 51
- 3) *Radmacher, W.*, Glückauf, **81**, 1093 (1951)
- 4) ISO/TC 27 (U.S.A. 3) 254 E
- 5) *Fieldner, A., Selvig W.*, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., **88**, 597 (1930)
- 6) ISO/TC 27 (Secretariat — 87) 122

КРИТИЧКИ ОСВРТ НА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОПЛИВОСТИ ПЕПЕЛА ИЗ ХЕМИСКЕ АНАЛИЗЕ

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН и БОРИСАВА М. МАРКОВИЋА

За последњих 25 година извршена су многобројна испитивања, нарочито у Америци, у циљу предвиђања понашања пепела на решетци ложишта на основу његове хемиске анализе. Овај проблем је пун тешкоћа. Пепео припремљен у лабораторији је брижљиво узета средња проба и добро је измешан, тако утицај једне компоненте на другу може бити сасвим друкчији него на ложишту, где је распоред минералних материја неравномеран, а гасна средина променљива.

Вероватно најранији покушаји израчунавања топливости из хемиске анализе потичу од *Prost*-а (1, 2, 3, 4) још крајем прошлог века, који је испитујући 23 пепела белгиских угљева изразио ту зависност односом количине кисеоника у оксидима пепела. Његова формула за израчунавање фактора је следећа:

$$f = \frac{\frac{O \text{ у } Al_2O_3}{O \text{ у } CaO + O \text{ у } Fe_2O_3 + O \text{ у } MgO}}{\frac{O \text{ у } SiO_2}{O \text{ у } Al_2O_3}}$$

Према *Prost*-у са повећањем овог фактора расте и температура топљења пепела.

Teuner (4, 5) касније даје свој фактор:

$$f = \frac{Al_2O_3 + SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$$

као однос киселих и базних оксида у пепелу. По њему пропорционално са порастом фактора расте и температура топљења. Док *Dolch* (5) износи *Simmersbach*-ову табелу која иде у прилог *Teuner*-овом тврђењу, дотле *Mazzetti* (6), испитујући *Teuner*-ов фактор на пепелима већег броја италијанских лигнита, долази до закључка да он не може послужити као индекс топливости.

De Graaf (7) је дао криве које би требало да покажу утицај силицијума, фериксида и сумпора на топливост пепела одређену

микроширометарском методом. Међутим, његови резултати били су неубедљиви и нису могли оправдати ширу примену.

Lefebvre и *Boulant* (8) су испитали око 30 pepela северно-француских угљева. Они тврде да додавање фероксида, силицијумдиоксида или калцијумоксида снижава тачку топљења, а да је алуминијумтриоксид и каолин повећавају.

Murray (9) сматра да је температура топљења pepela обрнуто пропорционална проценту сумпора у угљу. Он базира своје тврђење на претпоставци да сумпор може да буде индекс количине гвожђа у pepелу и да ће pepео са већим садржајем фероксида имати увек нижу тачку топљења од оног са мањим садржајем.

Kosaka и његови сарадници (10) испитивали су утицај хемиског састава на топивост 56 pepела јапанских угљева. Они изnose да pepели чија је температура топљења виша од 1400° имају састав pepела у овим границама: $SiO_2 > 50\%$, $Al_2O_3 > 25\%$, Fe_2O_3 као и $CaO > 10\%$.

Hansen, *Brownmiller* и *Bogue* (11) испитивали су систем $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ и добили су врло комплексне зависности.

Stammmler (12) је испитивао дејство калцијума, гвожђа и силицијума додаваних у облику различитих соли. Његово главно запажање било је да калцијум додат у облику сулфата има сасвим друкчије дејство на топивост pepела од онога када је калцијум додат у облику карбоната.

Nicholls и *Selvig* (13) испитујући 43 pepела дошли су до закључка да је тачка топљења обрнуто пропорционална количини фероксида у pepелу. На истим узорцима *Nicholls* и *Selvig* испитали су и свој фактор

$$f = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

који се разликује од *Teuner*-овог једино по томе што су узети у обзир и алкални оксиди. Иако су неке тачке отступале више од 150° аутори сматрају овај фактор бољим од раније споменуте зависности тачке топљења од количине фероксида.

Estep, *Seltz*, *Bunker* и *Strickler* (14) пошли су од претпоставке, да је pepео угља уствари четворокомпонентни систем $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3$. Они су дали и корекцију за алкалије која се састоји у одузимању 10° за сваки проценат натријумоксида.

Schaefer (15) изражава топивост pepела својим фактором

$$f = \frac{Al_2O_3 (SiO_2 + Al_2O_3)}{SiO_2 [FeO + 0,6 CaO + MgO + Na_2O + K_2O]}$$

и даје експерименталну криву добијену наношењем овог фактора и одговарајућих температура топљења у координатни систем.

Као што се из досад наведеног могло видети постоје врло различита мишљења о квантитативној зависности температуре топљења pepела од његове хемиске анализе.

I.

У пиљу проверавања примене најпознатијих од наведених формула које најчешће срећемо и у литератури, изабрали смо пепеле 12 различитих домаћих угљева и сваком од њих одредили хемиски састав и тачку топљења, како у оксидационој тако и у полуредукционој атмосфери. Таблица 1 показује хемиски састав испитиваних пепела.

Таблица 1 *Tabelle*

Ознака Bezeichnung	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	P ₂ O ₅ %	Na ₂ O + K ₂ O %
Тешањ средња проба Tešanj Mittelprobe	22,45	10,26	45,99	4,85	7,61	4,32	0,15	2,50
Колубара Kolubara	50,69	22,99	7,85	8,45	1,85	6,35	0,10	2,09
Какањ котловски Kakanj Kesselkohle	48,36	23,03	9,45	9,35	1,60	4,94	0,05	1,78
Ресава ситан Resava Kleinkohle	37,98	20,69	6,06	22,30	1,83	10,60	траг. Spur.	1,12
Добра Срећа средња проба Dobra Sreća Mittelprobe	35,38	18,34	32,21	5,05	0,67	4,25	„	2,02
Ресава коцка Resava Würfel	26,62	10,63	9,58	30,50	2,16	20,37	„	0,79
Косово Kosovo 14—0,3 mm; <1,2	14,04	7,62	7,32	33,25	10,49	23,80	0,11	2,75
Ртањ Rtanj 30—4 mm	46,66	22,09	15,04	9,23	1,07	3,07	траг. Spur.	2,46
Ртањ Rtanj 30—4 mm; <1,4	30,39	17,66	20,56	12,15	2,12	12,86	„	1,35
Јерма—Вражји Ка- мен сред. проба Jerma—Vražji Ka- men Mittelprobe	46,25	30,56	7,52	9,11	0,86	3,22	„	2,34
Јерма—Вражји Ка- мен <1,45 Jerma—Vražji Kamen <1,45	36,02	31,79	1,07	16,87	0,58	11,68	„	0,70
Врдник Vrdnik <1,30	24,35	16,58	13,95	12,04	4,39	13,19	„	15,31

На основу хемиске анализе и одговарајућих формула сваком од ових пепела израчунат је фактор по *Prost-y*, *Teuner-y*, *Nicholls-Selvig-y* и *Schaefer-y*. У табlici 2 дате су вредности тих фактора и одговарајућих температура топљења.

Таблица 2 Tabelle

Ознака — Bezeichnung	т. т. — Schmp.		Фактори — Faktoren			
	Окс. атм. Oxydat. Atm. °C	Полуред. атм. Gemischte Atm. °C	Teuner	Nicholls- Selvig	Schaefer	Prost
Тешањ средња проба Tešanj Mittelprobe	1380	1275	0,56	0,54	0,30	0,11
Колубара Kolubara	1300	1260	4,07	3,64	2,33	0,79
Какав котловски Kakanj Kesselkohle	1300	1250	3,50	3,21	2,11	0,74
Ресава ситан Resava Kleinkohle	1280	1230	1,95	1,87	1,55	0,53
Добра Срећа сред. проба Dobra Sreća Mittelprobe	1335	1190	1,42	1,34	0,83	0,35
Ресава коцка Resava Würfel	1315	1315	0,89	0,86	0,52	0,14
Косово Kosovo 14—0,5 mm; < 1,2	1370	1320	0,43	0,40	0,34	0,11
Ртањ Rtanj 30—4 mm	1270	1210	2,71	2,57	1,54	0,84
Ртањ Rtanj 30—4 mm; < 1,40	1270	1195	1,38	1,33	1,00	0,41
Јерма — Вражји Камен средња проба Jerma—Vražji Kamen Mittelprobe	1315	1310	4,39	3,87	3,66	1,71
Јерма — Вражји Камен Jerma—Vražji Kamen < 1,45	> 1400	> 1400	3,66	3,53	3,24	2,26
Вртник Vrdnik < 1,30	1265	1140	1,35	0,90	0,88	0,50

Наносећи вредности фактора на ординату, а експериментално добијене тачке топљења на апсциси координатног система, добијали смо положаје догичних пепела у дијаграмима фактор — температура, означене тачкама. Тачке топљења смо одређивали у оксидационој и полуредукционој атмосфери на апарату са микроскопским посматрањем.

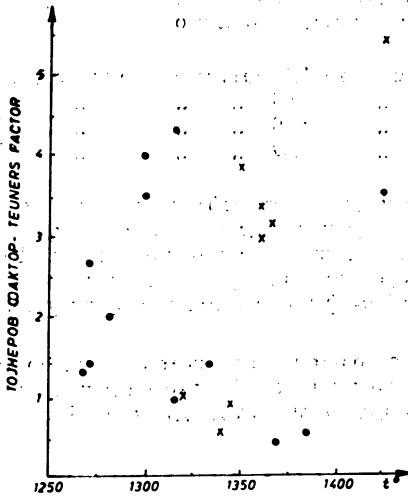
Дискусија резултата

А. Теунер-ов фактор

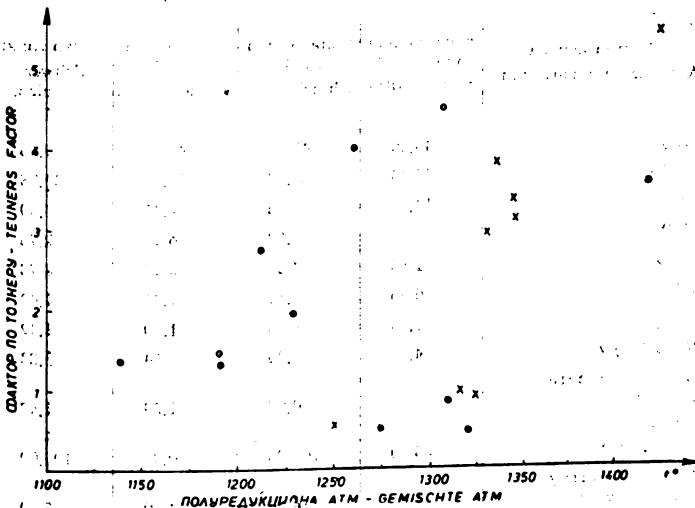
Иако је, према подацима из литературе, Prost први изнео свој фактор израчунавања топивости пепела, Teuner-ов фактор је изазвао више коментара, често супротних, те ћемо се најпре на њему и задржати.

На сл. 1 дати су фактори по Teuner-у у оксидационој, на сл. 2 у полуредукционој атмосфери.

Као што је већ напоменуто, по *Teuner*-у би са повећањем фактора требало да се повећава и температура топљења пепела. У литератури није дата његова експериментална крива, па према



Слика 1 Abb.



Слика 2 Abb.

томе не можемо ни да дискутујемо на тој бази. Зато смо изабрали једну уску температуру област од 1300—1380° у којој напр. пепео

са фактором 0,4 има вишу тачку топљења од пепела са фактором 4,30 (10 × већим), што је сасвим супротно *Teuner*-овом тврђењу. С друге стране могу се из целог дијаграма одабрати пепели, који са повећањем фактора показују и више температуре топљивости, мада доста неубедљиво; тако пепео

са фактором	1,35	има темп. топљивости	1265°
„ „	1,95	„ „	1280°
„ „	3,50	„ „	1300°
„ „	4,39	„ „	1315°

У полуредукционој атмосфери посматрани температурни интервал померен је у правцу ниже температурне области и то између 1230 и 1320°, што се могло и очекивати. И овде пепео са најнижим фактором има високу температуру топљења, док пепео са десет пута већим фактором има температуру топљења за 15° нижу од првог.

Аналогно са овим разматрањем осврнућемо се на *Simmersbach*-ову табелу, коју износи *Dolch* и која иде у прилог *Teuner*-овом фактору, а чије вредности изгледа да су одабране тако да би га потврдиле.

Таблица 3 *Tabelle*
По *Simmersbach*-у — nach *Simmersbach*

Састав пепела <i>Aschenzusammensetzung</i>	лако топљиви око 1169° <i>leicht schmelzb.</i>	топљиви око 1350° <i>Schmelzb. cca</i>	топљиви око 1450 - 1500° <i>Schmelzb. cca</i>	тешко топљиви <i>Schwer schmelzb.</i>
<i>SiO₂</i>	48,60	47,20	43,95	49,46
<i>Al₂O₃</i>	23,43	29,58	32,00	33,28
<i>Fe₂O₃</i>	14,68	6,96	8,45	5,50
<i>CaO</i>	3,08	6,52	6,00	2,76
<i>MgO</i>	2,88	4,66	2,07	6,78
<i>SO₃</i>	6,96	3,33	1,45	1,42
<i>P₂O₅</i>	1,85	0,50	1,60	1,42
<i>Na₂O + K₂O</i>	4,52	3,20	3,14	3,83
Остали елементи <i>Übriges</i>	—	0,97	1,29	1,47
Збир <i>S u m m e</i>	100,00	100,00	100,00	100,00
<i>f</i> према <i>Teuner</i> -у <i>f</i> nach <i>Teuner</i>	3,49	4,23	4,60	5,50

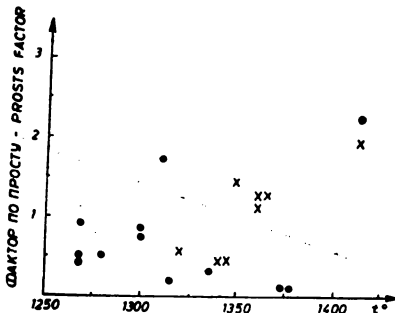
Супротно томе ми смо саставили таблицу 4 разних пепела који демантују *Teuner*-ов фактор у потпуности.

Таблица 4 Tabelle

Састав пепела Aschenzusammen- setzung	Колубара Kolubara	Казань котлов. Kakanj Kesselkohle	Качево средња проба Klevo Mittelprobe	Ресава ситна Ресава Kleinkohle	Добра Среја средња проба Dobra Sreda Mittelprobe	Ресава козна Ресава Würfel	Тешањ средња проба Tešanj Mittelprobe	Косово Kosovo 14—0, 5mm 1,2
SiO_2	50,69	48,36	38,49	37,98	35,38	26,62	22,45	14,04
Al_2O_3	22,99	23,03	21,76	20,69	18,34	10,63	10,26	7,62
Fe_2O_3	7,85	9,45	10,72	6,06	32,21	9,58	45,99	7,32
CaO	8,45	9,35	11,60	22,30	5,05	30,50	4,85	33,25
MgO	1,85	1,60	3,83	1,83	0,67	2,16	7,61	10,49
SO_3	6,35	4,94	10,91	10,60	4,25	20,37	4,32	23,80
P_2O_5	0,04	0,05	0,10	траг. Spur.	траг. Spur.	траг. Spur.	0,15	0,11
$Na_2O + K_2O$	2,09	1,78	1,68	1,12	2,02	0,79	2,50	2,75
<i>f</i> по Teuner-у <i>f</i> nach Teuner	4,07	3,50	2,30	1,95	1,42	0,89	0,56	0,43
тачка топљења °C Schmelzpunkt	1300	1300	1280	1280	1335	1315	1380	1350

Б. Prost-ов фактор

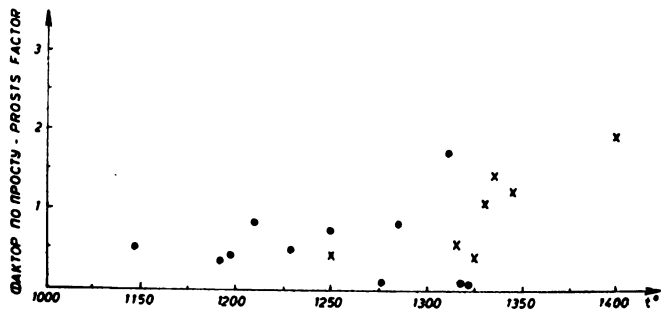
На сл. 3 дати су фактори по Prost-у у оксидационој а на сл. 4 у полуредукционој атмосфери.



Слика 3 Abb.

Из дијаграма фактор — температура топљења по Prost-у који исто тако не даје експерименталне криве, види се да израчунати фактори из хемиске анализе не одговарају нашим експериментално добијеним температурама топљивости у оксидационој атмосфери. На пример два пепела са истоветним фактором од 0,11 имају температуре топљивости 1370 и 1380°; пепео са фактором од 0,41 има температуру топљивости од 1270°, а онај са 1,71 — 1315°. Према томе не постоји никаква правилна зависност температуре топљивости од хемиске анализе ни по овој основи.

У полуредукционој атмосфери овај однос је сличан, јер и овде два пепела са фактором 0,11 имају температуре топљивости

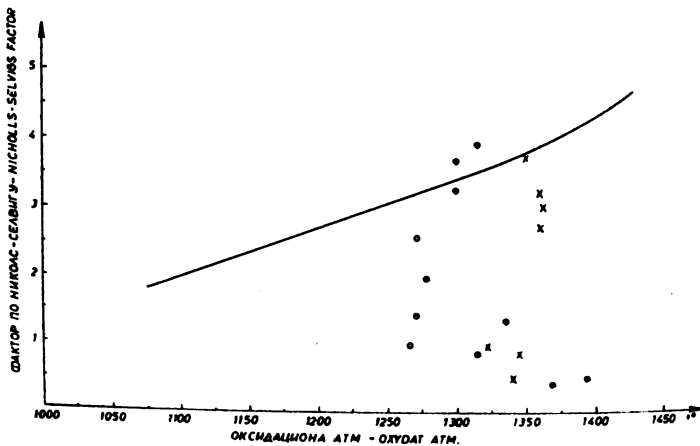


Слика 4 Abb.

од 1320 и 1275°, док пепео са фактором 1,71 има температуру топљивости 1310°.

В. Nicholls-Selvig-ов фактор

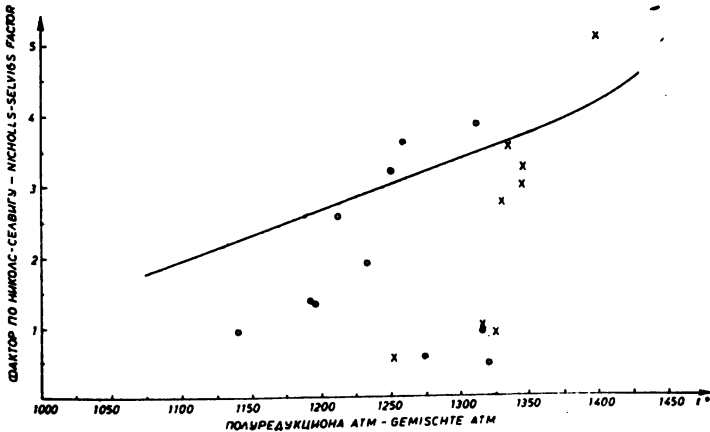
Сл. 5 приказује Nicholls-Selvig-ове факторе у оксидационој средини, а сл. 6 у полуредукционој.



Слика 5 Abb.

На овим сликама упоређивање наших експериментално утврђених температура топљења са израчунатим фактором олакшано је тиме, што су аутори дали своју експерименталну криву. Вредности фактора у односу на наше температуре топљења веома

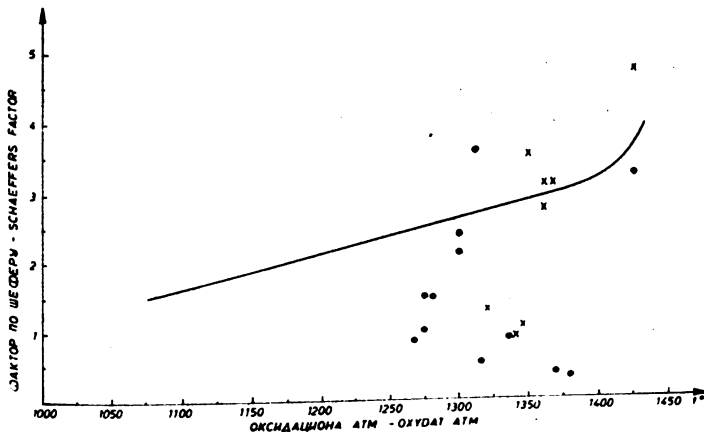
су удаљене од дате криве, напр. пепели са факторима 0,40; 0,54; 0,86; 0,90; 1,33 и 1,34 морали би имати по *Nicholls-Selvig*-у температуре топљења ниже од 1075° , а ми смо експериментално утврдили њихове температуре топљења на 1370; 1380; 1315; 1265; 1270 и 1335° .



Слика 6 Abb.

У полуредукционој атмосфери вредности се више приближавају датој кривој, мада је изванредан број екстремних вредности веома удаљен од криве.

Примећује се још и то, да су положаји ових фактора врло слични положајима фактора по *Teuner*-у; незнатне разлике могу

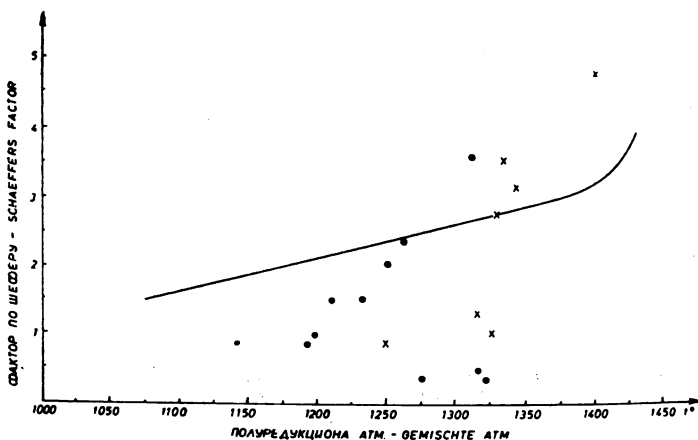


Слика 7 Abb.

се приписати алкалним оксидима о којима *Teuner*-ов фактор не води рачуна.

Г. *Schaefer*-ов фактор

У сл. 7 и 8 дат је *Schaefer*-ов фактор у оксидационој односно полуредукционој атмосфери.



Слика 8 Abb.

И из ових слика се види да би пепели са факторима 0,30; 0,34; 0,52; 0,83; 0,88 и 1,00 морали имати температуру топљења нижу од 1075°; међутим, наше експериментално утврђене температуре топљивости тих пепела износе 1380; 1370; 1315; 1335; 1265 и 1270°.

И овде су резултати у полуредукционој атмосфери нешто више у смислу основне поставке, мада још увек преостаје велики број експериментално утврђених температура топљивости које знатно отступају од поменуте експерименталне криве.

II.

Пошто постоје појединачна мишљења да би овом неслагању могао бити разлог различито генетско порекло угља односно пепела, ми смо три фракције сејања и пет фракција прања у тешким течностима угља Равна Река испитали на исти начин. Положаји фактора ових узорока у приказаним сликама фактор — температура означени су знаком ×.

Таблица 5 показује хемиски састав испитиваних фракција угља Равна Река, док су у табlici 6 дате вредности фактора и одговарајућих температура топљења.

Таблица 5 Tabelle

Равна Река Ravna Reka	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	P ₂ O ₅ %	Na ₂ O + K ₂ O %
15—0,0 mm	42,02	27,88	5,94	13,36	1,57	7,71	траг.-Spur	1,15
0,5—0,0 mm	44,02	29,36	5,73	12,11	1,41	5,88		1,11
15—0,5 mm	40,32	26,86	6,31	14,69	1,94	8,46		1,31
15—0,5 mm							траг.-Spur.	
<1,25	20,54	18,18	9,03	27,74	3,38	19,00		2,02
1,25—1,30	11,96	13,48	10,16	33,13	4,64	24,70		1,70
1,30—1,40	21,11	16,74	10,27	28,87	3,47	17,74		1,48
1,40—1,47	40,76	28,32	5,82	15,08	1,21	7,83		1,00
>1,47	49,91	31,86	4,60	9,75	0,67	2,23	1,00	

Таблица 6 Tabelle

Равна Река Ravna Reka	т. т. — Schmp.		Фактори — Faktoren			
	Оксад. атм. °C Oxydat. Atm.	Полуред. атм. °C Gemischte Atm.	Teuner	Nicholls- Selvig	Schaefer	Prost
15—0,0 mm	1360	1335	3,35	3,18	3,09	1,24
0,5—0,0 mm	1350	1335	3,81	3,60	5,51	1,42
15—0,5 mm	1360	1330	2,93	2,77	2,72	1,09
15—0,5 mm						
<1,25	1320	1315	0,96	0,92	1,27	0,56
1,25—1,30	1340	1250	0,54	0,51	0,87	0,44
1,30—1,40	1345	1325	0,89	0,86	1,02	0,43
1,40—1,47	1365	1345	3,12	2,99	3,08	1,25
>1,47	>1400	1400	5,44	5,11	4,75	1,93

Из свих приказаних слика јасно се види да генетско порекло угља односно пепела нема утицаја на испитивани однос. Хемиском анализом пепела одређују се његове компоненте без обзира у којој геолошкој формацији су оне настале, па се не може ни очекивати да ће генеза угља имати неког утицаја на оправданост примене продискутованих фактора.

И з в о г

Испитивали смо могућност израчунавања температуре топливости пепела угља из хемиске анализе путем фактора добијених по неким од најпознатијих формула. По тим формулама израчунали смо факторе топливости и упоредили их са нашим експериментално

добijenim rezultatima. Из тих вредности смо конструисали дијаграме фактор-температура топивости. Ни у једном од њих, услед разбаданости положаја тачака нисмо могли да повучемо криве, да бисмо их упоредили са експерименталним кривама, које смо нашли у литератури. Код формула за које у литератури нису дате експерименталне криве упоређивали смо вредности појединих положаја тачака између себе у дијаграмима фактор — топивост.

Из дискусије резултата се види да ове формуле немају општу важност, поготово што не воде рачуна о многобројним једињењима, која могу да настану у вискозној фази из обиља неорганских састојака пепела.

Институт за угаљ
Београд

Примљено 18 јула 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Ein kritischer Rückblick auf die Berechnung der Aschenschmelztemperatur aus der chemischen Aschenanalyse

von

Ljubicia Lj. Arsin und Borisav M. Marković

Es wurde die Möglichkeit untersucht, Schmelztemperaturen der Kohlenaschen aus den chemischen Aschenanalysen zu berechnen u. zw. mittels verschiedener, in der Literatur bekannter Formeln, wie der nach Prost, Teuner, Nicholls-Selvig und Schaefer. Nach diesen Formeln wurden die Schmelzpunktfaktoren berechnet und mit unseren experimentell erhaltenen Resultaten verglichen. Die so erhaltenen Werte haben wir in die Diagramme Faktor-Schmelztemperatur eingetragen.

In keinem der Diagramme konnte eine Kurve konstruiert werden infolge grosser Abweichungen der einzelnen Punkte voneinander. Die Formeln, bei denen keine Experimentalkurven angegeben sind, haben wie in der Weise untersucht, dass wir die einzelnen Werte in einem engeren Temperaturbereich miteinander verglichen haben.

Auf Grund unserer Untersuchungen folgern wir, dass keine der untersuchten Formeln eine allgemeine Gültigkeit haben kann, insbesondere weil alle diese Formeln die zahlreichen Verbindungen, die in der viskosen Phase aus der Fülle der anorganischen Bestandteile auftreten können, ausser Acht lassen.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 18. Juli 1956

Литература

- 1) *Наумов, А. В.*, Теплотехника, 12 (1947) Чест I, Москва, Трансжелдориздат
- 2) *Величковић, Д.*, Технологија горива, 1948, Београд
- 3) *Prost, E.*, Colliery Guardian, 74, 602 (1897)
- 4) *Freund, H.*, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band II, Teil I, *Rodmacher W.*, Die mikroskopische Untersuchung des Aschenschmelzverhaltens fester Brennstoffe, 1952 S. 687, Halle-Saale
- 5) *Dolch, M.*, Untersuchung der Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung Halle-Saale, 1932, Verlag Wilhelm Knapp
- 6) *Mazzetti C.*, Ann. chim. applicata, 20, 3 (1930)
- 7) *De Craaf, G.*, Coal Age, 19, 534 (1921)
- 8) *Lefebvre, H.*, *Boulant P.*, Compt. rend. 17me Congr. chim. ind., Paris, Sept. — Okt., (1937) p. 1170—8
- 9) *Murray, J.*, Power, 59, 561 (1924)
- 10) *Kosaka, J.*, *Toda, H.*, *Kiftwaga, C.*, Soc. chem. ind., Japan, 37, 606 (1934)
- 11) *Hansen, W.*, *Brownmiller, L.*, *Bogue R.*, J. Am. chem. soc., 50, 396 (1928)
- 12) *Staemmler, C.*, Chem. Ztg., 55, 59 (1931)
- 13) *Nicholls, P.*, *Selvig W.*, U. S. Bur. Mines Bull. 364 (1932) p. 72
- 14) *Ester, T.*, *Seliv, H.*, *Bunker, H.*, *Strickler H.*, Coop. Bull. Carnegie Inst. Technol. 62, 47 (1934)
- 15) *Schaefer, R.*, Master's Thesis (M, S 2943) Ohio State University, 1933

ЈЕДНА БРЖА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ПЕПЕЛА У УГЉУ

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН

Остатак сагоревања минералног горива на ваздуху, тзв. пепео угља претставља квалитативно и квантитативно измењени остатак минералних материја, које су пре сагоревања биле садржане у угљу.

У току сагоревања угља ове минералне материје претрпе путем термичког разлагања и волатилизовања разне промене, које углавном могу бити следеће:

- а) карбонати се разлажу и остављају у пепелу своје оксиде;
- б) силикати губе или потпуно или највећи део хидратне воде и остављају у пепелу оксиде својих катјона и силицијумдиоксид. Кварц прелази непромењен у пепео;
- в) сулфати губе такође хидратну воду и налазе се у пепелу као анхидриди;

г) пирит отпушта пиритни сумпор у оној мери у којој пирит дисоцира на температури сагоревања угља и прелази у оксиде гвожђа, углавном Fe_2O_3 , а делимично се налази у пепелу недисоциран;

- д) хумати такође остављају у пепелу оксиде својих катјона;
- ђ) акцесорни минерални пратиоци угља не играју велику улогу услед минималног износа у којем се редовно појављују (1, 2).

Према томе пепео угља треба да садржи само оксиде катјона минералних материја, затим само онолико сулфата колико га је угаљ рго домо имао у својим минералним састојцима, као и евентуално, недисоцирани износ пирита.

Овакав састав пепела се и постиже код угљева са претежно глиновитом јаловином.

При опељевању угљева чије се минералне материје састоје углавном од земноалкалних карбоната, а при томе угаљ садржи и велике количине органски везаног сумпора, спаљивање се мора вршити врло успореним темпом, да би се испарљиве материје отстраниле из угља и атмосфере пећи пре почетка термичког разлагања карбоната да оксиди сумпора не би могли да образују са земноалкалним катјонима секундарне сулфате у пепелу и тиме да повећају садржај пепела.

Величину ове грешке могу најбоље да илуструју извесна наша одређивања. При истовременом сагоревању дванаест проба једног истог узорка угља Раша у електричној муфолној пећи, какве се обично употребљавају у погонским лабораторијама, нађено је пепела од 19,99 до 24,23%. Одређени су и износи секундарног SO_3 у тим пепелима и они се аналогно крећу од 5,28 до 8,71%. Из тога следи да је у просечно 22,40% пепела нађено просечно 6,86% секундарног SO_3 , те је прави пепео $22,40 - 6,86 = 15,54\%$. 0,08% сулфатног SO_3 који овај угаљ садржи у свом минералном саставу, може се занемарити. Према томе грешка у одређивању пепела износи 44,0% од пепела.

Имајући све ово у виду настојали смо да нађемо једну бржу методу за одређивање пепела у угљу, јер сматрамо да је стандардна метода дуготрајна у извесним хитним случајевима, где би брзо одређивање имало, можда, двоструку вредност.

- Методе за одређивање пепела у угљу скоро свих националних стандарда света састоје се у сагоревању једног грама аналитичког узорка у присуству ваздуха, на температури од око 800° , у електричној муфолној пећи. При томе се узорци стављају у хладну пећ, а температура се постепено повећава до 800° , на којој се узорци жаре или један час, или до константне тежине. Постоје извесне мале разлике између појединих стандарда у брзини постизања крајње температуре и она се временски креће од један и по до два и по часа, што укупно са жарењем износи три, три и по часа, па и више. Повећати брзину спаљивања преко овога је опасно због декрепитације угља и могућих механичких губитака код пахуљастих пепела (3, 4, 5).

На основу наших испитивања створили смо једну нову методу која се састоји у следећем: од узорка аналитичке зрновитости, справе се помоћу калориметриске пресе брикети око 1 gr тежине и унесу у пећ ужарену на температуру од $500-600^\circ$, само ради уклањања испарљивих материја, што траје око 5 минута. Овако деволатилизовани узорци се пренесу у другу пећ, која је ужарена на преко 800° , тако да се температура пећи за неколико минута устали на $800 \pm 10^\circ$ и жаре 45 до 50 минута. Жарењем преко 45 минута садржај пепела се не мења, или само у врло незнатној мери. Тиме је целокупно време за одређивање пепела сведено на један час.

Бриктирањем угља спречава се свако прскање при наглом загревању, јер се тиме, вероватно, истисне окулдована вода са унутрашњих изолованих површина на друге приступачније површине угљених пора, а касније, при жарењу, сагоревањем угљене супстанце стварају се кроз брикет канали кроз које, изгледа, да притиче довољна количина ваздуха за потпуно сагоревање угља и у унутрашњости брикета.

У табlici 1 изнесени су резултати упоредног одређивања пепела по стандардној и по нашој брзој методи и то: у једном узорку Креке, једном узорку Бановића, затим једном средњем узорку Равна Река, као и у његовим праним фракцијама.

Из резултата се види, да је слагање између двеју метода код свих испитаних узорака врло добро. Разлике се крећу, како између појединачних одређивања по свакој методи понаособ, тако

Таблица 1 Table

Ознака Mark	% пепела растреситог Ash powder	% пепела брикета Ash pellet	± разлика између растреситог и брикета Difference	± разлика између поједин. одређивања растреситог Diff. Ash powder	± разлика између поједин. одређивања брикета Diff. Ash pellet
Крека — Kreka	4,86	4,82	0,04	0,09	0,04
Бановићи — Banovići	6,34	6,36	0,02	0,09	0,04
Равна Река — Ravna Reka					
15-0,5 mm	18,02	18,11	0,09	0,19	0,12
фракц. < 1,25 — фракц.	5,79	5,90	0,11	0,12	0,14
„ 1,25-1,30 „	4,96	5,09	0,13	0,17	0,06
„ 1,30-1,40 „	7,75	7,85	0,10	0,07	0,15
„ 1,40-1,47 „	22,01	21,75	0,26	0,13	0,16
„ > 1,47 „	53,81	53,95	0,14	0,14	0,17

и између одређивања по класичној и брзој методи, у границама дозвољене аналитичке грешке, чему је узрок глиновита јаловина тих угљева, чији пепео не садржи променљиве фракције секундарног SO_3 , које би варирале према околностима опењавања.

Таблица 2 Table

Ознака Mark	% пепела растреситог Ash powder	% пепела брикета Ash pellet	± између растреситог и брикета Difference	± између поједин. одређивања растреситог Diff. ash powder	± између поједин. одређивања брикета Diff. ash pellet
Раша — Raša					
15 — 0 mm	8,96	10,67	1,71	0,16	0,07
фракц. < 1,25 фракц.	1,93	2,01	0,08	0,08	0,03
„ 1,25 — 1,30	2,35	2,77	0,42	0,10	0,13
„ 1,30 — 1,35	4,97	6,45	1,48	0,02	0,01
„ 1,35 — 1,40	9,68	11,92	2,24	0,06	0,50
„ 1,40 — 1,45	12,93	16,11	3,18	0,28	0,06
„ 1,45 — 1,47	17,62	19,67	2,05	0,20	0,35
„ 1,47	35,92	39,25	3,32	0,35	0,28

По предлозима Међународне организације за стандардизацију (5) дозвољава се отступање између два одређивања:

- а) за један исти узорак рађен у једној истој лабораторији
 0,2 до 10% пепела
 2% за и преко 10% „
- б) за један исти узорак рађен у две лабораторије
 0,3 до 10% пепела
 3% за и преко 10% „

У табlici 2 изнети су упоредни резултати једног средњег узорка Раша, као и свих његових праних фракција.

Скоро код свих ових узорака Раша која је, можда, у целом свету најизразитији претставник угља са скоро чистом карбонатном јаловином и врло великим садржајем органски везаног сумпора, привидно неслагање је врло велико, јер су сви износи пепела и по стандардној и по брзој методи оптерећени различитим износима секундарног SO_3 . Одредили смо у сваком од наведених пепела и износ секундарног SO_3 , те одузимањем истог од његовог пепела добили колоне 3 и 4 у табlici 3, које претстављају чисти пепео добивен по стандардној и по брзој методи. Разлика између овако исправљених вредности такође се креће у границама дозвољене аналитичке грешке.

Таблица 3 Table

Ознака Mark	SO_3 у пепелу растреситом in Ash powder	SO_3 у пепелу брикета in Ash pellet	пепео растр. без SO_3 Ash powder — SO_3	пепео брикет без SO_3 Ash pellet — SO_3	разлика Difference
Раша -- Raša					
15-0 mm	1,03	2,68	7,93	7,99	0,06
фраки. 1,25 Фракс.	0,45	0,60	1,48	1,41	0,07
„ 1,25—1,30	0,40	0,95	1,95	1,82	0,13
„ 1,30—1,35	0,75	2,33	4,22	4,12	0,10
„ 1,35—1,40	1,43	3,88	8,25	8,04	0,21
„ 1,40—1,45	1,58	4,83	11,35	11,28	0,07
„ 1,47—1,47	1,85	4,08	15,77	15,59	0,18
„ >1,47	1,78	5,05	34,14	34,20	0,06

Према досадањим нашим резултатима испитивања сматрамо да се ова наша брза метода може успешно применити за одређивање пепела угља са глиновитом јаловином и то не само за техничка серијска одређивања. Одређивање пепела угља са претежно карбонатном јаловином нетачно је и по стандардној и по нашој брзој методи, јер су износи пепела увек оптерећени врло различитим садржајем секундарног SO_3 . Колико ће се испарљивог сумпора из угља узети за земноалкалне карбонате минералних

материја у термичком разлагању зависи у првом реду од самог износа ових двеју компонената, затим од брзине постизања температуре на којој угаљ сагорева и нарочито од проветравања пећи у којој се одређује пепео (6).

За израчунавање правог износа пепела оваквих угљева мора се или поред износа пепела одредити и износ секундарног SO_2 чији променљиви износ треба одузети од интегралног пепела, или се морају најпрецизније стандардизовати све, па и најнезнатније околности опепељавања стандардне методе и тако стриктно прописати једна конвенционална метода, обавезна у свим појединостима, која ће давати само добро упоредиве резултате, а не и износ правог пепела (7).

Институт за угаљ
Београд

Примљено 18. јула 1956

S U M M A R Y

A Time saving Method for the Determination of Ash in Coal

by

Ljiljica Lj. Arsin

During the investigation of the standard method for the determination of the ash content in coal we formed a new method which consists in the following:

From an analytical sample of coal which was ground to the size of 0,2 mm, pellets of about 1 gr. are made by way of a calorimeter press. The pellets are carefully (bituminous coals) introduced in an electrical combustion furnace preheated to the temperature of 500—600° (according to the rank of coal) in order to expel the volatile matters out of the coal; this operation lasts about 5 min. The nearly devolatilized samples are transported into an other oven which is overheated to the temperature of over 800° in order to get the required temperature of $800 \pm 10^\circ$ in a few minutes. The inceneration lasts 45—50 min. A longer time of inceneration doesn't alter the ash content. In this way the whole time required for the ash determination is reduced too 1 hour.

By way of briquetting coal, any decrepitation is prevented through a rapid heating, probably, because the occluded water from the internal isolated surfaces is pulled out on other surfaces of coal pores which are more accessible. By a further combustion of the coal substance chanelns are formed, and it seems that a sufficient amount of air for the total inceneration penetrates into the briquettes.

Both the results obtained by the standard method and the rapid one are discussed, and it might be concluded that:

a) The rapid method is suitable for coals with preponderating argillaceous mineral matters, because it yields comparable results in

single determinations and in comparison with the standard method. This is due to the fact that the ash of such coals doesn't contain a variable fraction of secondary SO_2 , the amount of which depends upon the circumstances of the incineration.

b) The ashes from coals with preponderating carbonatous mineral matters obtained by the rapid method and by the standard method are inexact because they are always falsified through a range of various amounts of the secondary SO_2 , which depends on: 1) the content of the combustible sulfur in coal and the content of the carbonates of alkaline earths in the mineral matters; 2) the speed of the incineration, and 3) especially on the ventilation of the combustion furnace.

Institute of Coal
Beograd

Received July 18, 1956

Литература

- 1) *Schuster F.*, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art I. Teil, II. Aufl., 1948, Halle-Saale
- 2) *Nelson J. B.*, B. C. U. R. A., Month. Bull. Vol. XVII (1953)
- 3) ISO TC 27 (Secretariat — 125) 196 E
- 4) ISO TC 27 (Belgium — 4) 203
- 5) ISO TC 27 (Secretariat — 186) 298 E
- 6) *Арсин Љ. Љ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 21, 463 (1956)
- 7) ISO TC 27 (France 5) — 140 F

УТИЦАЈ ПРОВЕТРАВАЊА ПЕЋИ ЗА САГОРЕВАЊЕ НА САДРЖАЈ ПЕПЕЛА У УГЉУ

од

ЉУБИЦЕ Љ. АРСИН

Одређивање пепела у угљу је несумњиво један од најстаријих начина за утврђивање квалитета угља. Тако је и пепео један од најстаријих и најпознатијих параметара угља, али и поред тога ово одређивање је још и данас предмет многих истраживања и научних и стручних дискусија.

Пепео је квалитативно и квантитативно измењени остатак минералних материја, које су првобитно биле садржане у угљу (1, 2). Промене, које минералне материје претрпе у току сагоревања угља путем термичке реакције, могу углавном бити следеће:

а) карбонати калцијума, магнезијума, гвожђа итд. разлажу се и остављају у пепелу своје оксиде;

б) каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) и други силикати, изгубивши хидратну воду, остављају у пепелу алуминијумтриоксид, односно оксиде својих катјона и силицијумдиоксид. Слободна силицијумова киселина (SiO_2) прелази непромењена у пепео;

в) гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) губи такође хидратну воду и оставља у пепелу калцијумсулфат;

г) пирит, отпуштајући пиритни сумпор, прелази у оксиде гвожђа, углавном Fe_2O_3 ;

д) хумати калцијума, магнезијума, гвожђа итд. остављају такође оксиде својих катјона.

Према томе пепео минералног горива требало би да садржи само оксиде катјона минералних материја и само онолико сулфата колико га је првобитно било садржаног у угљу, што се при опепељавању угљева са глиновитом углавном и постиже.

Угљеви, чије се минералне материје састоје претежно од карбоната земноалкалија, алкалија или других метала, садрже редовно и веће количине органски везаног сумпора. При опепељавању оваквих угљева или угљева који поред карбонатних минералних материја садрже и знатније количине пирита, мора се

води рачуна о условима опењавања (3, 4). моред контроле брзине пораста температуре мора се нарочито обезбедити такво проветравање пећи, које ће довољно брзо отстранити гасовите продукте сагоревања — у овом случају велике количине оксида сумпора — па ови не би имали времена да реагују са катјонима карбоната у моменту њиховог термичког разлагања, те да се у пепелу, поред примарних, не би могли наталожити и секундарни сулфати.

За ова испитивања одабрана су три узорка угља Колубара, који имз претежно глиновиту јаловину, а садржи свега 0,6% угљендиоксида, дакле врло мало карбоната, и један узорак угља Раша, чије се минералне материје углавном састоје од земноалкалних карбоната, а угљ садржи 6,3% угљендиоксида и само 0,08% сулфатног сумпортриоксида.

За ова испитивања била је употребљена електрична муфолна пећ марке »Lindberg«, корисног простора $37 \times 22 \times 13$ *cm*, проветравана само преко једног овалног отвора, осовина 1 : 2 *cm*, чије се налазио на средини врата пећи. У оваквој пећи смо извршили прве серије испитивања.

При даљим испитивањима снабдели смо врата те исте пећи при дну са 11 (једанаест) отвора пречника око 1 *cm*, а таваницу пећи, на њеном крају супротном од врата, са два отвора пречника 2,2 *cm*, чиме је обезбеђено правилно струјање ваздуха и добро проветравање. У овако направљеној пећи извршили смо другу серију испитивања.

К о л у б а р а

При првој серији испитивања узорака Колубара у оригиналној пећи, узорци угља су стављени у хладну пећ, чија су врата (22×13 *cm*) у почетку жарења била отворена, да би гасовити продукти сагоревања могли што брже да се отстране из пећи, а после тога пећ је затворена.

Брзина подизања температуре и режим жарења у пећи био је следећи:

- од 0—500° око 60 минута;
- температура од 500° одржавана је 15 минута;
- од 500—800 ± 10° око 60 минута;
- на температури од 800° пепео је жарен још 60 минута.

При раду у направљеној пећи, врата пећи су се могла одмах затворити, пошто је добро проветравање омогућило брзо отклањање испарљивих материја, те је температура од 0 до 500° могла бити постигнута за 30 мин. И овде је температура од 500° одржавана 15 мин. Од 500° до 800° температура је постигнута за 60—80 мин. и на тој температури је пепео жарен још 60 минута.

Пећ је напуњена са по четири пробе од три узорка угља. Резултате испитивања приказује таблица 1.

Таблица 1 Table

Серија испитивања у оригиналној пећи Im ursprünglichen Ofen				Серија испитивања у преправљеној пећи Im verbesserten Ofen			
узорак Gesamt- probe	проба Einzel- probe	%пепела Asche	просек% пепела Durch- schnitt	узорак Gesamt- probe	проба Einzel- probe	%пепела Asche	просек %пепела Durch- schnitt
I.	I.	16,41	16,41	1.	1.	16,40	16,39
„	2.	16,43		„	2.	16,38	
„	3.	16,43		„	3.	16,37	
„	4.	16,39		„	4.	16,40	
II.	5.	17,16	17,18	II.	5.	17,14	17,15
„	6.	17,20		„	6.	17,14	
„	7.	17,16		„	7.	17,15	
„	8.	17,21		„	8.	17,16	
III.	9.	18,51	18,53	III.	9.	18,43	18,43
„	10.	18,54		„	10.	18,49	
„	11.	18,53		„	11.	18,43	
„	12.	18,54		„	12.	18,42	

Као што се из таблице 1 види, разлике како између појединачних одређивања у серији, тако и између одређивања у оригиналној и преправљеној пећи крећу се у границама дозвољене аналитичке грешке, мада се и овде примећује лака тенденција бољег сагоревања у пећи са поправљеним проветравањем.

Р а ш а

Брзина загревања пећи при испитивању овог угља морала је бити подешена према саставу његових минералних материја. Настојали смо да испарљиве материје што потпуније отстранимо из атмосфере пећи пре почетка разлагања земноалкалних и алкалних карбоната врло успореним подизањем температуре пећи и то од 100 до 500° по 20°/4 мин.

При раду у оригиналној пећи врата пећи су држана отворена све док највећи део испарљивих материја није био отстранен из пећи (до 500°), док су при раду у преправљеној пећи врата пећи одмах затворена ради обезбеђења правилног струјања ваздуха, сада у обрнутом смеру.

Ради илустровања утицаја правца струјања ваздуха приказујемо на сл. 1 положаје појединих проба у пећи за време опепељавања и у табlici 2 добивен проценат пепела сумпорттриоксида у сваком хоризонталном реду понаособ.

У оригиналној пећи гасовити продукти сагоревања из задњег реда узорака прелазили су преко средњег реда, а затим, заједно

Таблица 2 Tabelle
Серија испитивања — у оригиналној пећи
im ursprünglichen Ofen

Р. бр. №	% пепела Asche	Просек % пепела по хоризонталном реду Durchschnitt je horizontaler Reihe	% SO_2 у пепелу угља in der Asche	% SO_2 прерачувано на угљ umgerechnet auf Kohle	% пепела без SO_2 Asche ohne SO_2
1.	20,53				
2.	21,24				
3.	21,50	20,82	25,38	5,28	15,54
4.	19,99				
5.	22,68				
6.	22,98	22,28	29,53	6,58	15,70
7.	22,73				
8.	20,57				
9.	23,62				
10.	24,30	24,10	36,15	8,71	15,39
11.	24,23				
12.	24,23				
Укупни просек Gesamt- durchschnitt	22,40	22,40	30,35	6,86	15,56

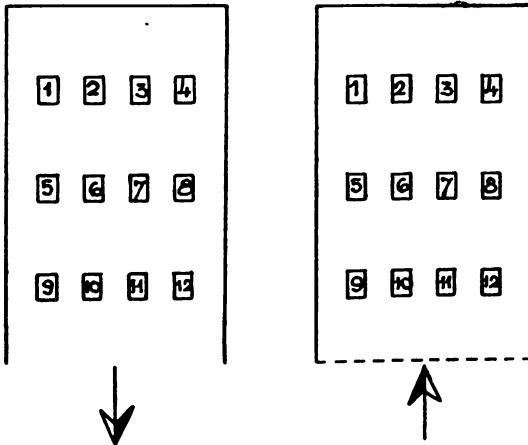
$$\text{чисти пепео — reine Asche} = \frac{15,56 + 0,08 SO_2 (\text{сулф.}) (\text{Sulf.})}{15,64}$$

Серија испитивања — у преправљеној пећи
im verbesserten Ofen

Р. бр. №	% пепела Asche	Просек % пепела по хоризонталном реду Durchschnitt je horizontaler Reihe	% SO_2 у пепелу угља in der Asche	% SO_2 прерачувано на угљ umgerechnet auf Kohle	% пепела без SO_2 Asche ohne SO_2
1.	19,27				
2.	19,37				
3.	19,39	19,37	19,79	3,83	15,54
4.	19,43				
5.	19,16				
6.	19,07	19,09	18,56	3,54	15,55
7.	19,07				
8.	19,05				
9.	18,75				
10.	18,71	18,79	17,42	3,27	15,52
11.	18,86				
12.	18,84				
Укупни просек Gesamt- durchschnitt	19,08	19,08	18,79	3,55	15,53

$$\text{чисти пепео — reine Asche} = \frac{15,53 + 0,08 SO_2 (\text{сулф.}) (\text{Sulf.})}{15,61}$$

са волатилима из узорака средњег реда преко узорака првог реда и у њима — како се из резултата испитивања види — истиж редоследом ступали у реакцију са катјонима алкалних и земноалкалних карбоната у разлагању, таложени све више секундарног сумпуртриоксида у пепелу.



Слика 1 Abb.

У преправљеној пећи, где је правац кретања ваздуха обрнут, тај се феномен опажа у обрнутом смеру, док је пораст секундарног сулфата од задњег ка првом реду узорака услед доброг проветравања знатно смањен.

Док се у првом случају % SO_3 у пепелу од првог ка задњем реду повећао за 10,77%, у другом случају то повећавање износи само 2,37%. Ове вредности прерачунате на угљан изnose у првом случају 3,43%, а у другом 0,56% SO_3 .

Одредивши проценат сулфатног SO_3 у самом угљу на 0,08% видимо, да је без мало цео износ SO_3 , који је везан у пепелу, секундарног карактера и да неправилно оптерећује износ добивеног пепела. То оптерећење износи код пепела одређиваног у првобитној пећи од 5,28% до 8,71%, а код пепела одређиваног у преправљеној пећи од 3,27 до 3,83%.

Код испитиваног угља Раша — поред тога, што су добивене знатно мање дивергентне вредности за пепео — смањен је исти од просечно 22,40%, добивеног у првобитној пећи, на 19,08% само побољшаним проветравањем у преправљеној пећи. У ових 19,08% пепела садржано је још 3,55—0,08% секундарног SO_3 .

Ради утврђивања могућности за отклањање ова 3,47% секундарног SO_3 опељавали смо само по једну пробу овог угља

у целој пећи и постигли 18,77% пепела, који је садржао 3,26% SO_3 . Чисти пепео се у овом случају израчунава на: $18,77 - 3,26 + 0,08 = 15,59\%$.

Овај остатак од 3,26% секундарног SO_3 у пепелу није могуће избећи, јер се он вероватно награђује »in statu nascendi«, а и таложи се када волатили из доњих слојева узорка у самој посуди за сагоревање пролазе кроз више слојеве угља.

И з в о г

У циљу приказивања погрешних резултата који се могу добити при одређивању садржаја пепела у угљу, зависно од састава његове јаловине, одређивали смо садржај пепела серије угљева са јаловином различитог састава у оригиналној и направљеној пећи за сагоревање.

При опељивању угљева са глиновитом јаловином проветравање пећи за сагоревање није од пресудног значаја, као што је то случај при опељивању угљева са карбонатном јаловином, када угљеви при томе још садрже и знатне количине органски везаног сумпора.

При опељивању оваквих угљева пећ за сагоревање мора бити снабдевена добрим и правилно подешеним проветравањем, ради што бржег и потпунијег уклањања испарљивих материја. И поред ове мере сигурности један део сумпорних оксида се у тренутку настајања и у пролазу кроз слој угља неизбежно везује за базне састојке пепела као секундарни SO_3 који се непотребним задржавањем испарљивих материја у атмосфери пећи још и повећава и тиме неправилно оптерећује добивени проценат пепела.

Институт за угљ
Београд

Примљено 18 јула 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Durchlüftung des Verbrennungsofens auf den Aschengehalt der Kohle

von

Ljubica Lj. Arsin.

Bei der Veraschung von Kohlen mit tonigen Bergen hat die Durchlüftung des Verbrennungsofens keine ausschlaggebende Bedeutung, im Gegensatz zur Veraschung von Kohlen mit Karbonatbergen, die ausserdem noch bedeutende Mengen organisch gebundenen Schwefels enthalten.

Bei der Veraschung der letztgenannten Kohlen muss der Verbrennungs-ofen ausreichend und richtig durchlüftet werden, um die flüchtigen Bestandteile möglichst schnell und vollständig abzuführen. Trotz dieser Vorsichtsmassnahme wird ein Teil der Gase, insbesondere SO_2 bzw. SO_3 an die basischen Bestandteile der Asche gebunden. Erfolgt keine Durchlüftung, dann vergrössert sich dieser Anteil entsprechend und verfälscht damit den Aschengehalt.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 18. Juli 1956

Литература

- 1) *Schuster F.*, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art I. Teil, 2. Aufl. 1948, Halle — Saale
- 2) *Nelson J. B.*, B. C. U. R. A., Month. Bull., Vol XVII (1953)
- 3) *Moore E. S.*, Coal II. Ed, New York, John Wiley and Sons, 1950, p. 64
- 4) ISO TC 27 (France — 5) 140 E, Mars 1953

САДРЖАЈ БИТУМЕНА У УГЉУ И ЊЕГОВЕ ОСОБИНЕ У ЗАВИСНОСТИ ОД РАСТВАРАЧА

од

ЖИВАНА ПАНКОВИЋА и НАДЕ ГВОЗДАРЕВИЋ

Врло сложена смеша хемиских материја из којих је састављен угљаљ може се поделити на четири или пет главних група једињења, на основу истих или сличних физичких и хемиских особина. Код старијих угљева те су групе: битумен, хумини, евент. хуминске киселине и неоргански састојци, а код млађих: битумен, хуминске киселине, лигнин, целулоза и неоргански састојци. Свака од ових група садржи већи или мањи број хемиских индивидуума, али се ипак могу као такве дефинисати.

Ми смо се ограничили на битумен који је редовни састојак угља и састоји се од воскова, смола и масних материја. Ови састојци су створени приликом постанка угља и могу бити како биљног тако и животињског порекла.

Треба одмах напоменути да општи назив битумен није јасно дефинисан појам. Испитивачи угља употребљавали су израз битумен прилично произвољно. Неки аутори означају битуменом све оне материје које при загревању дају велику количину испарљивих супстанци, као што су гас или катран, или које се топе, надимају или коксују. *Fischer* и *Gluud* су означили као битумен све састојке угља који приликом суве дестилације дају катран, воду и гас (1). Други, међутим, називају битуменом материје угља које се растварају у органским растварачима, као што су бензол, бензин, петролетар и слични.

У пракси и трговини израз битумен је често служио као збирни назив за природне или вештачки произведене смеше угљоводоника (укључујући кисеоникова, сумпорова и азотова једињења), тј. за нафту, асфалт, смоле, катран и сродне тамно до црно обојене материје које се топе и сагоревају. Покаткад тако називају само онај део тих материја које се растварају у угљендисулфиду или хлороформу (2). Услед тога, а нарочито ако се узме у обзир да у групу битумена спадају са економског становишта тако важне сировине као што су минерална уља, асфалт и др., јасно је да је већ и због практичних потреба међународне трговине покушано да се нормира израз битумен. Намера је била,

да се назив ограничи на оне супстанце које налазимо у природи, као што су минерално уље, озокерит, природни асфалт итд. Међутим, не смемо називати битуменом оне материје које су настале при деструктивној дестилацији, као што су катран и катранске смоле.

Из наведених разлога на конгресу у Zürichu 1931 год. је предложена следећа дефиниција: »Битуменом се сматрају све течне или чврсте топиве или растворне смеше угљоводоника које се налазе у природи или су добивене једноставном (не деструктивном) дестилацијом из природних материја, садрже више или мање кисеоникових једињења, а минералних материја само у незнатној количини« (3).

Наша испитивања се односе на битумен који се налази у угљу. У вези са хемијом и анализом угља, нарочито старији аутори, сматрају битуменом оне састојке угља који се растварају у бензолу (4). Међутим, та једина особина не би могла задовољити већ и из следећих разлога: ако се садржај битумена у угљу одређује екстракцијом бензолом помоћу апарата по *Soxhlet*-у на хладно, или у апарату по *Graefe*-у врелим бензолом, под обичним притиском, резултати се међусобно разликују. Међутим, ако се екстракција врши под повишеним притиском и на вишој температури, не само приноси него и особине добивених екстракта се знатно разликују од екстракта добивених под обичним притиском. Томе је разлог, што већ на температури око 250° настаје делимично разлагање сложених једињења у угљу, која великим делом прелазе у растворан облик. Поред тога мора се узети у обзир и чињеница да се при лабораториском испитивању угља, као и у индустриској производњи употребљавају различита екстракциона средства, од којих нека дају више а нека мање екстракта, тј. битумена. Сем тога се у зависности од примењених растварача мењају и особине истог.

Према наведеном, принос као и особине битумена, који се може екстраховати из једног угља, зависе не само од природе угља и услова под којима се врши екстракција, него и од примењеног екстракционог средства (1).

Да бисмо ово проверили, испитивали смо неколико наших угљева и при томе применили као екстракциона средства: алкохол, бензол, смешу бензол-алкохол (1 : 1) и трихлоретилен. Екстракција је извођена у парној фази растварача на следећи начин.

Угљ је осушен на ваздуху, самлевен и просејан кроз сито са 400 отвора на *см*². По одређивању влаге и пепела одмеравао је по 10 *g* припремљеног узорка, стављано у осушену хилзну и добро затворено осушеном ватом. Затим је хилзна стављена у апарат за екстракцију који је тако подељен да се екстракција врши у парној фази екстракционог средства. Трајање екстракције је било 5 часова. За време екстракције растварач треба да прелази, отприлике, једнапут за два минута. По завршеној екстракцији најпре је предстиглисан већи део растварача, а затим је екстракт преручен у чашницу за одмеравање и отпаривањем ослобођен од заосталог растварача. После тога је остављан један час у сушници на 105°, охлађен и мерен, а садржај прерачунат на чисту угљену супстанцу.

Одређујући садржај битумена у угљу по изложеној методи, на основу извршених многобројних огледа утврдили смо да се

при истим условима рада могу резултати добро репродуковати. Истина, констатовали смо да се код свих угљева не екстрахује сав битумен из угља за време од 5 часова, али код већине ово време екстракције задовољава. То је утврђено тако што је код истих узорака угља вршена екстракција по 5, 7, 10 и 12 часова. Трајање потпуне екстракције зависи од тога да ли је угаљ богатији или сиромашнији битуменом, а свакако зависи и од тога, да ли се битумен налази у угљу јаче или слабије оклудован од осталих састојака угљене супстанце и минералних материја које се налазе у угљу, као и да ли је чвршће или лабавије везан за угљену супстанцу односно наведене материје.

Поред одређивања садржаја битумена у угљевима Колубара, Велење, Врдник и Топуско, помоћу разних растварача, одредили смо и неке физичке и хемиске особине добивених екстракта, тј. битумена и то: специфичну тежину, тачку омекшавања по методи *Kraemer-Sarnow*-а, растворљивост у угљендисулфиду, киселински и сапонификациони број, као и садржај угљеника и водоника.

Резултати испитивања приказани су у табlici 1.

Из резултата се види да се код прва три угља највећи принос битумена добива смешом бензол-алкохол (1 : 1). Како смо већ напред поменули, раније се за одређивање садржаја битумена у угљу употребљавао обично само бензол, док се данас за ту сврху, скоро редовно, употребљава смеша алкохол-бензол. Томе је разлог што се поменутом смешом постиже бржа и потпунија екстракција при обичном притиску. Ово се објашњава тиме, што ова смеша боље продире у угаљ који садржи воде, због особине алкохола да добро кваси и да се меша с водом, што није случај код бензола. Међутим, као што је напред наведено, принос у екстракту не зависи само од врсте примењеног растварача и услова екстракције, него и од природе самог угља. За потврду тога може да послужи екстракција угља Топуско, релативно богатог битуменом, код кога је највећи принос добивен са трихлоретиленом, а затим са бензолом скоро исти, што је нарочито упадљиво, пошто бензол, обично, даје најниже приносе битумена.

Што се тиче пепела, редовно га најмање садржи битумен екстрахован бензолом, а највише битумен екстрахован трихлоретиленом. То се објашњава тиме, што је бензол најиндиферентнији према минералним материјама које садржи угаљ, док је трихлоретилен најагресивнији према истима. У вези с тиме је и варирање специфичне тежине екстрахованог битумена.

Тачка омекшавања је редовно најнижа код битумена екстрахованог бензолом, а највиша код битумена екстрахованог смешом, што зависи од тога да ли битумен садржи више воскова или смола.

Растворљивост у угљендисулфиду је, углавном, нижа од 50%, што је у складу са особинама групе битумена која се налази у угљу. Како се види из резултата, највећа је растворљивост битумена добивеног смешом бензол-алкохол, а најмања оног који је добивен екстракцијом бензолом. Слично је и у погледу висине киселинског и сапонификационог броја. Међутим, што се тиче

Таблица 1 Tabelle
 Преглед резултата испитивања битумена у угљу
 Übersicht der Ergebnisse der Untersuchung von Kohlenbitumen

Угаљ Kohle	Растварач Lösungsmittel	Битумен % Bitumen	Пепео % Asche	Спец. тех. Spez. Gew.	Тач. омекш. °C Erweichungs- punkt	Растворљ. у CS ₂ у % Lösli. in CS ₂	Киселински број Säurezahl	Сапонифи- кац. број Verseifungs- zahl	C %	H %
Колубара Kolubara	алкохол-Алкохол бензол-Бензол смета алк.-Бенз.	7,8 6,6	1,2 0,3	1,079 1,007	74,5 72,1	51,8 47,9	23,2 17,1	69,1 59,7	74,6 79,6	9,6 10,7
	Алкохол-Бензол трихлоретилен Trichloräthylen	9,5 7,4	0,8 2,7	1,044 1,108	78,1 73,2	53,4 48,0	21,7 18,2	75,9 64,9	75,3 71,7	9,6 8,9
Велење Velenje	алкохол-Алкохол бензол-Бензол смета алк.-Бенз.	3,7 3,2	1,7 0,4	1,043 0,974	73,4 71,5	34,4 31,8	28,3 22,5	76,2 68,6	69,9 76,3	10,3 9,8
	Алкохол-Бензол трихлоретилен Trichloräthylen	5,1 3,6	1,3 2,8	1,050 1,053	79,4 70,9	37,4 32,1	26,1 19,4	82,7 69,1	72,4 62,7	9,8 8,5
Врдник Vrdnik	алкохол-Алкохол бензол-Бензол смета алк.-Бенз.	3,2 1,5	1,0 0,3	1,032 1,013	78,5 72,4	45,7 42,3	27,0 19,8	55,8 48,0	69,3 79,1	8,9 10,5
	Алкохол-Бензол трихлоретилен Trichloräthylen	4,1 1,5	1,1 1,9	1,047 1,076	83,0 74,0	48,6 41,9	23,8 16,9	79,6 59,6	72,7 70,5	8,4 7,5
Топуско Topusko	алкохол-Алкохол бензол-Бензол смета алк.-Бенз.	8,2 9,4	1,3 0,4	1,037 1,002	76,8 73,0	49,0 44,9	30,2 20,8	68,6 59,9	71,8 74,5	9,8 10,1
	Алкохол-Бензол трихлоретилен Trichloräthylen	8,3 10,0	1,7 2,4	1,028 1,042	81,2 71,2	51,0 45,6	24,5 21,3	74,2 67,8	72,1 65,6	9,6 9,3

елементарног састава, редовно највише угљеника и водоника садржи битумен екстрахован бензолом, а најмање битумен екстрахован трихлоретиленом.

Из добивених резултата наших испитивања се јасно види, да приноси битумена из угља знатно, а особине истог у мањој мери зависе како од примењеног екстракционог средства тако и од природе самог угља.

И з в о г

Екстрахован је битумен из угља Колубара, Велење, Врдник и Топуско. Као екстракционо средство употребљени су алкохол, бензол, смеша бензол-алкохол (1 : 1) и трихлоретилен. Екстракција је вршена у парној фази растварача. У тако добивеном битумену одређени су: пепео, специфична тежина, тачка омекшавања, растворљивост у угљендисулфиду, киселински и сапонификациони број, као и садржај угљеника и водоника.

Из добивених резултата се види да принос битумена из угља и особине истог зависе како од природе самог угља, тако и од примењеног растварача.

Институт за угљ
Београд

Примљено 2 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Bitumengehalt der Kohle und seine Eigenschaften in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel

von

Živan Panković und Nada Gvozđarević

Es wurde Bitumen aus den Kohlen Kolubara, Velenje, Vrdnik und Topusko extrahiert. Als Extraktionsmittel wurden Alkohol, Benzol, Gemisch von Benzol und Alkohol (1:1) und Trichloräthylen verwendet. Die Extraktion wurde in der Dampfphase des Lösungsmittels ausgeführt. In so erhaltenem Bitumen wurden Aschengehalt, spez. Gewicht, Erweichungspunkt, Löslichkeit im Schwefelkohlenstoff, Säure- und Verseifungszahl, sowie auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt.

Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, dass die Ausbeute an Bitumen und die Eigenschaften von der Natur der Kohle, sowie auch von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig sind.

Kohlenforschungsinstitut
Београд

Eingegangen den 2. August 1956

Литература

- 1) *Lowry, H. H.*, Chemistry of Coal Utilization, New York, p. 677, 1945
- 2) *Zerbe, C.*, Mineralöle und verwandte Produkte, Hamburg, S. 425, 1952
- 3) *D'Ans, J.*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden II-Ergänzungswerk. Berlin, S. 81, 1939
- 4) *Erdmann, E., Dolch, M.*, Die Chemie der Braunkohle, Halle, S. 113, 1927

ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА ХУМИНСКИХ КИСЕЛИНА У ДОМАЋИМ И СТРАНИМ УГЉЕВИМА

од

ЖИВАНА ПАНКОВИЋА и НАДЕ ГВОЗДАРЕВИЋ

За одређивање садржаја хуминских киселина у угљу примењиване су разне методе. Најстарија позната метода је гравиметриска која се заснива на растворљивости хуминских киселина у алкалијама и на њиховом таложењу разблаженом хлороводоничном или сумпорном киселином. Као алкалије долазе у обзир NaOH , Na_2CO_3 , Na -цитрат, Na -оксалат, LiOH , Li_2CO_3 , KOH , пиридин + вода (1 : 1) итд. (1). *W. S. Souci* је предложио екстракцију 1%-ним раствором NaF , а *Bremmer* и *Lees* предлажу раствор 0,1 n Na -пирофосфата (1). *Sven Odén* је одређивао садржај хуминских киселина колориметриски тако што је хуминске киселине растварао у натријумхидроксиду одн. амонијаку и добивени раствор упоређивао са стандардним раствором хуминских киселина фирме Merck (2). *Fuchs* (3) је предложио одређивање садржаја хуминских киселина помоћу раствора калцијумацетата, при чему се ствара тешко растворни калцијумхумат и ослобађа сирћетна киселина која се титрише натријумхидроксидом. *Kreulen* (2) препоручује волуметриску методу одређивања помоћу калијумперманганата; количина утрошеног калијумперманганата пропорционална је количини хуминских киселина у угљу.

Ми смо применили неке од ових поступака (екстракцију натријумхидроксидом и натријумкарбонатом, одређивање помоћу калијумперманганата и калцијумацетата) да бисмо одредили садржај хуминских киселина у угљу. Све огледе смо изводили са узорцима угља сушеног на ваздуху и самлевог тако да пролази кроз сито од 900 отвора по cm^2 . Нисмо користили просечне узорке угља из рудника, него одабране, чисте комаде без јаловине. На тај начин испитали смо преко 30 домаћих и исто толико страних угљева.

Показало се, међутим, да ниједан од ових поступака није подесан. Поступак екстракције натријумхидроксидом (4) одн. натријумкарбонатом (5) исувише дуго траје. Накнадним додавањем свежих алкалија екстрахују се све нове и нове количине хуминских киселина. Није сигурно да ли су ове хуминске киселине као такве постојале у угљу или су створене за време екстракције из лигнина одн. хумина који се лако оксидишу у алкалној средини.

Метода одређивања помоћу калијумперманганата предложена је и од стране Комитета за угаљ у Женеви. Садржај хуминских киселина, одређен по наведеном поступку, требало је да послужи као једна карактеристика за међународну класификацију угљева према рангу. Добивене вредности су доста ниске и приближују се вредностима добивеним за »слободне« хуминске киселине (3), а некад су и ниже, што значи да је време екстракције натријум-хидроксидом, које према овој методи износи свега 8 минута, недовољно. Сем тога, резултати се тешко репродукују, јер се ради са јако разблаженим растворима натријумхумата, тако да се свака грешка, учињена при раду, множи 500 па и 1000 пута.

Одређивање помоћу калцијумацетата је најједноставније и најбрже. Резултати се добро репродукују. Међутим, за израчунавање се узима фактор 350 који треба да претставља еквивалентну тежину хуминских киселина. Како, према подацима из литературе, еквивалентна тежина свих хуминских киселина није иста, него варира од 200 до 350, то је фактор 350 сувише висок, па се, вероватно, зато по овој методи добивају највише вредности.

Резултати испитивања неких домаћих и страних угљева приказани су у табlici 1.

Из добивених резултата се види да, према методи са натријумхидроксидом, лигнити садрже од 27% до 46%, мрки угљеви од 7% до 14%, а камени угљеви од 0,6% до 1,5% хуминских киселина.

Екстракцијом натријумкарбонатом добили смо за лигните вредности од 27% до 48%, за мрке угљеве од 7% до 15%, а за камене угљеве од 0,8% до 1,6%.

Одређивање са калијумперманганатом дало је код лигнита 5% до 26%, код мрких угљева 1% до 10%, код камених угљева 0,6% до 1% хуминских киселина.

Из резултата одређивања са калцијумацетатом произлази да лигнити садрже 10 до 14% слободних хуминских киселина и 34 до 54% укупних, да мрки угљеви садрже 3 до 7% слободних и 9 до 18% укупних, а да камени угљеви садрже 0,3 до 1% слободних и 0,8 до 5% укупних хуминских киселина.

Иако се добивене вредности, које зависе од примењене методе, међусобно разликују и, вероватно, не претстављају стварни садржај хуминских киселина у угљу, ипак нам омогућују извесно упоређење и показују да, према овим методама, млађи угљеви имају релативно висок садржај хуминских киселина и да тај садржај опада са степеном угљенисања испитиваних угљева.

И з в о г

Одредили смо садржај хуминских киселина у домаћим (Колубара, Велење, Плевља, Крека, Трбовље, Врдник, Бреза, Сењски, Бановићи, Какањ, Добра Срећа, Вршка Чука) и страним угљевима (Ptolemais, Mercure, Рајнски мрки угаљ, Bitterfeld, Пољски

Таблица 1 Tabelle
 Резултати одређивања садржаја хуминских киселина у различитим угљевима
 Die Ergebnisse der Bestimmung des Huminsäuregehaltes in verschiedenen Kohlen

Угљев — Kohle	Влага Wasser		Пепео (без влаге) Asche (wf.)		Хуминске киселине (без влаге и пепела) Huminstäuren (waf.)							
	%		%		са NaOH mit		са Na ₂ CO ₃ mit		са KMnO ₄ mit		са — mit Ca (CH ₃ COO) ₂ слоб. - freie	
	%		%		%		%		%		%	
Колубара — Kolubara	52,5	11,9	45,3	47,2	26,4	13,1	49,6					
Велење — Velenje	47,0	10,4	46,8	48,2	11,3	14,0	54,3					
Плевља — Plevlja	36,5	11,8	27,7	26,8	11,2	9,9	34,4					
Крека — Kreka	32,0	7,8	31,2	32,7	5,1	13,5	39,2					
Трбовље — Trbovlje	25,6	4,6	13,9	13,4	10,6	6,6	18,5					
Врдињк — Vrđnik	21,1	4,6	6,4	7,5	2,4	7,3	9,3					
Бреза — Breza	16,7	6,6	11,2	11,9	1,5	4,5	14,5					
Севски — Senjski	15,1	6,3	7,6	8,2	6,0	3,0	9,4					
Бановићи — Banovići	14,2	9,3	8,6	9,3	6,2	6,5	11,4					
Какањ — Kakanj	10,9	8,4	7,3	6,9	1,1	1,1	5,5					
Добра Срећа — Dobra Sreća	2,5	2,5	1,5	1,6	0,6	1,1	1,8					
Вршка Чука — Vrška Čuka	1,7	4,3	0,6	0,8	0,6	0,3	0,8					
Протемаис (Грчка) Protemais (Griechenland)	59,5	24,5	79,1	82,0	32,8	11,7	84,1					
Меркуре (Италија) Mercur (Italien)	59,0	25,3	—	—	30,8	20,2	75,4					
Рајнски мрки угљев (Зап. Нем.) Rheinische Braunkohle	55,2	7,4	67,5	68,4	29,6	18,7	70,3					
Батерфелд (Ист. Нем.) Bitterfeld (Ost-Deutschl.)	54,0	12,4	52,4	54,7	29,0	16,5	58,6					
Полски угљев Т Polnische Kohle T	50,0	10,1	43,7	42,1	23,2	15,1	44,0					
Аркансас (САД) Arkansas (USA)	38,0	28,0	57,4	59,0	56,2	53,6	63,6					

угаљ, Аркансас). Одређивања смо вршили: а) гравиметриски, екстракцијом натријумхидроксидом одн. натријумкарбонатом и таложењем разблаженом хлороводоничном киселином; б) помоћу калцијумацетата и в) помоћу калијумперманганата. Испитивања су показала да ниједна од примењених метода није подесна за одређивање садржаја хуминских киселина као и да се добвени резултати међусобно разликују.

Институт за угаљ
Београд

Примљено 2 августа 1956.

ZUSAMMENFASSUNG

Bestimmung des Huminsäuregehaltes in einheimischen und ausländischen Kohlen

von

Živan Panković und Nada Gvozđarević

Es wurde der Gehalt an Huminsäuren in einheimischen (Kolubara, Velenje, Plevlja, Kreka, Trbovlje, Vrdnik, Breza, Senjski, Banovići, Kakanj, Dobra Sreća, Vrška Čuka) und ausländischen Kohlen (Ptolemais, Mercure, Rheinische Braunkohle, Bitterfeld, Polnische Kohle, Arkansas) bestimmt. Die Bestimmungen wurden: a) gravimetrisch, durch Extraktion mit Natronlauge bzw. Natriumkarbonat und Fällung mit verdünnter Salzsäure; b) mit Calciumacetat und c) mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass sich keine der verwendeten Methoden zur Bestimmung des Huminsäuregehaltes eignet, sowie auch, dass die erhaltenen Resultate stark voneinander abweichen.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 2. August 1956

Литература

- 1) Thiele, H., Kettner, H., Kolloid-Zeitschrift, 130, 131 (1953)
- 2) Kreulen, D. J. W., Elements of Coal Chemistry, Rotterdam p. 47, 1948.
- 3) Fuchs, W., Brennstoff-Chemie, 21, 337, (1927)
- 4) Samec, M., Pirkmaier, B., Kolloid-Zeitschrift, 51, 96 (1930)
- 5) Erdmann, E., Dolch, M., Die Chemie der Braunkohle, Halle S. 120, 1927.

KEMIČNA NARAVA PRODUKTOV HIDROGENACIJE RAŠKEGA PREMOGA

od

RAJKA KAVČIČA

Ena izmed metod, ki prihajajo v poštev pri študiju strukture premoga je tudi kemični razkroj premogove substance v enostavnejše fragmente, ki jih je lažje identificirati. V iste namene so številni avtorji uporabljali reakcije kot so oksidacija premoga, halogeniranje, hidroliza in hidrogenacija. Zadnja metoda, hidrogenacija, sicer ne nudi najidealnejših rezultatov, ker poteka reakcija pri visoki temperaturi, se pravi pri pogojih, pri katerih utegne priti do degradacije premogove substance. Zato je potrebno izbrati primerne eksperimentalne pogoje, če naj izkoristimo reakcijo vodika na premogovo substanco v raziskovalne namene.

V pričujočem prispevku bomo opisali poizkuse hidrogenacije raškega premoga, ki smo jih izvršili, da bi študirali spremembe, ki nastanejo v zvezi z organskim žveplom v tem premogu. Znano je namreč, da znaša delež organskega žvepla v raškem premogu okrog 10 % in da smemo nekatere izredne lastnosti, ki jih ima raški premog spravljati v zvezo z nenavadno visokim deležem organskega žvepla v le-temu. Poznavanje oblik, v katerih eksistira žveplo v raškem premogu bo tudi olajšalo klasifikacijo tega premoga. Dvojni značaj raškega premoga vidimo zlasti iz naslednjega. Če prištejemo vrednost za žveplo k vrednosti za ogljik, dobimo tako visoko vrednost za ogljik, kot da gre pri raškem premogu za star, bituminozen premog. Če pa seštejemo vrednosti za žveplo in kisik, pa moramo reči, da imamo v raškem premogu lignitu podoben mladi premog (3).

Pri študiju kemične konstitucije premoga predstavlja njegovo trdno stanje in heterogeni značaj ter mineralne primesi največje težave.

Z našimi eksperimenti kontrolirane hidrogenolize, ki smo jih izvrševali pri pogojih, pri katerih smo poizkušali omejiti kar najbolj mogoče sekundarne reakcije, smo pridobili material, ki ga je bilo mogoče analizirati glede na vrste žveplovih spojin. Hitrost, s katero odhaja žveplo in tudi drugi heteroelementi v premogu (dušik in kisik), pri mili destruktivni hidrogenolizi, pa je važno merilo, ker moremo

iz podatkov o hitrosti sklepati na to, koliko različnih vrst vezi in kakšna je jakost vezj teh spojin v premoğu in končno sklepati o konstituciji le-teh spojin.

Da bi pridobili podatke o naravi reakcij, ki potekajo pri hidrogenaciji premoga smo izvršili vse poizkuse z enim vzorcem raškega premoga ki ga sedaj nazivamo »normalna Raša«, ali Raša I, vzeta iz srednje skupine slojev jame Podlabin. Kot katalizatorje smo uporabili mešanico kositrovega klorida in amonijevega klorida in *Adkins*-ov bakrov-kalcijev kromitov katalizator, ki je aktiven pri cepljenju in hidrogeniranju eterskih kisikovih vezi in relativno neaktiven pri hidrogenaciji aromatičnih spojin. Če predpostavljamo, da zavzema žveplo mesto, ki ga ima kisik pri normalnih premogih in ker je laže uničiti vez ogljik-žveplo kot pa vez ogljik-kisik, smemo pričakovati, da bo raški premog, ki ima visok delež organskega žvepla, reagiral z vodikom pri milejših pogojih. Poleg katalizatorja smo dodajali premoğu še razredčilo tetrahidronaftalin, da smo tudi na ta način lahko delali pri nižji temperaturi.

Čeprav nismo mogli izolirati čistih spojin iz produktov kontrolirane hidrogenacije raškega premoga, smo s pomočjo kromatografskega frakcioniranja ločili pridobljeni material v frakcije posameznih vrst kemičnih spojin in nato le-te poizkusili identificirati s kombinirano uporabo fizikalnih in kemičnih metod. Pri tem smo uporabili znano lastnost, da se žveplove, dušikove in kisikove spojine močneje adsorbirajo na silikagelu kot pa ogljikovodiki (4).

Eksperimentalni del

Hidrogenacija

Karakteristika vzorca raškega premoga, ki smo ga uporabljali pri tem delu je razvidna iz naslednjih analitskih podatkov: ogljik 77,3%, vodik 5,6%, dušik 1,52%, žveplo 10,9%, hlapno (na suho in čisto) 51,4%, pepel 6,6%, vlaga 1,0%. Raški premog smo zmleli in presejali skozi sito s 1.600 zankami na cm^2 po nemških standardih in ga sušili pri 105° eno uro v dušikovi atmosferi ter takega pomešali s trdnim katalizatorjem v porcelanskem krogličnem mlinu 48 ur v dušikovi atmosferi ali impregnirali z raztopino katalizatorjev ter ponovno osušili. Pri poizkusih hidrogenolize z dodatkom tetrahidronaftalina kot razredčila smo napravili pasto s premogom in razredčilom, kateremu smo primešali katalizator v trdni obliki. Kot katalizator smo uporabljali mešanico kositrovega klorida ($SnCl_2$) in amonijevega klorida in ga dodali premoğu v taki koncentraciji, da je bilo razmerje med kositrom in premogom 1 proti 100. *Adkins*-ov katalizator smo pripravljali kot je opisano v literaturi (2). Premoğu smo dodajali 10% tega katalizatorja.

Izbrali smo naslednji postopek za hidrogenacijo: Zmes 50 g premoga in katalizatorja ali samo premog brez katalizatorja ter 200 g razredčila ali brez razredčila smo spravili v avtoklav. Začetni pritisk vodika je bil pri vseh poizkusih 100 atm. Rotirajoči avtoklav smo segrevali s hitrostjo približno 3° na minuto in nato vzdrževali

pri reakcijski temperaturi od ene do šest ur. Po ohlajenju smo pri temperaturi 130° izpustili hlapne produkte in vodo v predložko ohlajeno s tekočim zrakom, pline pa shranili v plinohram potem ko smo jih še preje osušili in izmerili. Iz preostanka v avtoklavu odstranimo tetrahidronaftalin s parno destilacijo. Preostanek smo ekstrahirali s 400 ml benzena v dušikovi atmosferi. Iz benzenskega ekstrakta odparimo najprej benzen z destilacijo, zadnjo količino topila pa v vakuumu.

Obdelava produktov hidrogenacije

Produkte hidrogenacije raškega premoga smo ločili v štiri dele. Preostanek po ekstrakciji z benzenom v *Soxhlet*-ovem aparatu v dušikovi atmosferi predstavlja v benzenu netopljivi del. Benzenski ekstrakt smo obdelali s 15 do 20 kratno količino *n*-heksana. V *n*-heksanu netopljivi del odločimo s filtriranjem in izpiranjem z dodatno količino *n*-heksana in posušimo. Ta v benzenu topljivi in v *n*-heksanu netopljivi del imenujemo »asfalteni«.

Kromatografsko frakcioniranje

Razsebitev relativno kompliciranih raztopin raškega premoga z znatnim deležem organskih žveplovih spojin smo izvršili s pomočjo kromatografije z izpiranjem. Da bi izboljšali ločbo in omejili nevarnost oksidacije, smo pri delu s premogovimi ekstrakti uporabili sistem treh kolon, vsako z manjšim premerom. Ves postopek smo opravljali pri konstantnem pritisku s pomočjo posebnega izravnalca za pritisk na vrhu kolone. Vsi deli kolone so bili pod dušikom. Pri kromatografski analizi smo uporabljali kot adsorbenta silikagel za kromatografijo tvrdke The British Drug Houses, Ltd., ter aluminijev oksid tvrdke Petar Spence and Sons, Ltd., tip H, 100—200 zank, kot topila smo uporabljali sukcesivno *n*-heksan, benzen in aceton. Pri rekromatografiji na aluminijevem oksidu kot adsorbentu pa smo uporabljali topila *n*-heksan, benzen in mešanico etanol in benzen v razmerju 25 proti 75.

Preiskava produktov hidrogenacije

Vsem štirim kategorijam produktov hidrogenacije, t. j. v benzeno topljivemu delu in netopljivemu preostanku in v *n*-heksanu topljivemu in netopljivemu delu smo določili elementni sestav, molekularno težo in posneli infra-rdeče absorpcijske spektre. Posamezne frakcije pri kromatografski razsebitvi smo tehtali in določali gostoto, lomni količnik, povprečno molekularno težo in vsebnost žvepla.

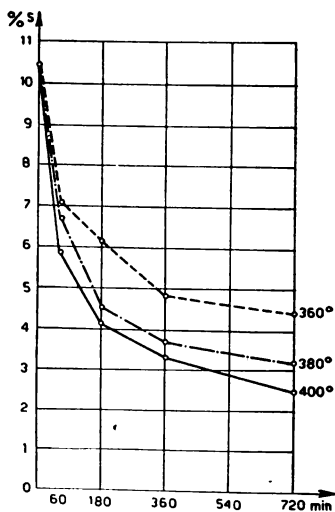
Rezultati

Ekperimentalni podatki poizkusov hidrogenacije raškega premoga so zbrani v tabeli 1.

Podatki o spremembah deležev organskega žvepla v produktih hidrogenacije raškega premoga so prikazani v diagramu na sliki 1. Zasedovali smo delež organskega žvepla z ozirom na temperaturo učinkovanja vodika in čas tretiranja. Iz analize produktov hidrogenacij, ki smo jih opravili pri treh različnih temperaturah in sicer

Tabela 1 Table
 Eksperimentalni podatki hidrogenacije raškega premoga
 Experimental data of Raša coal hydrogenations

Poizkus štev. Experiment No.	7	8	13	14	15	16	17	18
premog v g coal g	50	50	500	500	500	50	50	50
tetrahidronaftalin v g tetralin g	200	200	—	—	—	200	200	200
katalizator catalyst	1)*	1)*	2)**	2)**	2)**	2)**	2)**	2)**
začetni pritisk v atm initial pressure, atm	100	100	100	100	100	100	100	100
maksim. pritisk v atm maximum press. atm	220	254	180	200	270	220	264	292
končni pritisk v atm final pressure, atm	90	83	90	89	69	91	86	78
reakcijska temperatura reaction temperature	360	400	360	380	400	360	380	400
čas segrevanja v min. time of heating min.	180	180	180	180	180	360	540	720



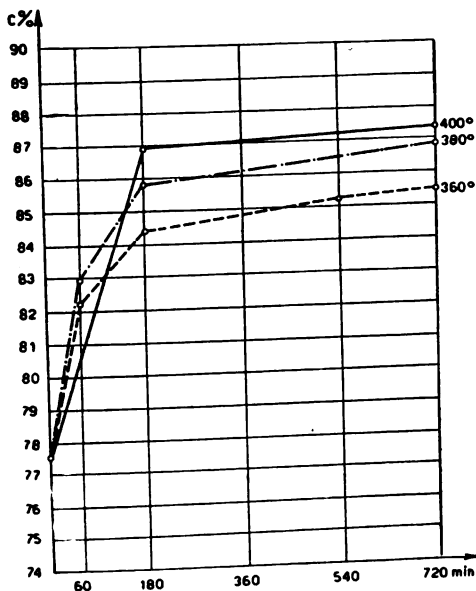
Slika 1 Figure

Spremembe deleža žvepla v produktih hidrogenacije v odvisnosti od temperature
 in časa reakcije
 Variation of sulphur content in the hydrogenation products with time for three
 values of reaction temperature

* 1% $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$

** 10% Adkins-ov bakrov kalcijev kromit

pri 360°, 380° in 400° razvidimo, da se delež organskega žvepla v vseh treh primerih najbolj zmanjša v prvih treh urah. Ker je bil parcialni tlak vodika pri vseh eksperimentih enak (v mejah $\pm 5\%$) moremo iz krivulje na sliki 1 sklepati, da gre za reakcijo odstranjevanja žvepla prvega ali ničelnega reda. Hitrost je v začetku velika, pa se po treh urah zelo zmanjša, mnogo bolj kot če bi tudi v drugi fazi šlo za reakcijo prvega ali ničelnega reda. Podobno razliko opazimo pri odhajanju kisika. Znatno delež organskega žvepla torej disociira ali reagira in nastaja žveplov vodik, kisik pa odhaja v obliki vode



Slika 2 Figure

Odvisnost deleža ogljika v benzenskem ekstraktu od temperature in časa reakcije
Relationship between the carbon content of benzene extract and time and reaction temperature

in CO_2 . Iz navedenega sklepamo, da imamo v raškem premogu dve vrsti vezi žveplovih atomov, zlasti ker se zdi manj verjetno, da bi se pri eksperimentalnih pogojih mile hidrogenacije izvršila sprememba originalnih vezi žvepla v taki obliki, da bi pri tem nastale nove organske žveplove spojine, ki bi bile obstojnejše in odpornejše pri hidrogenaciji.

V diagramu na sliki 2 smo podali spremembe sestava v benzenu topljivega dela produktov hidrogenacije v odvisnosti od temperature in časa. Delež ogljika v začetku reakcije hitro narašča, pri podaljšanju hidrogenacije pa je razlika majhna.

V tabeli 2 smo zbrali podatke o povprečnih molekularnih težah topljivih delov produktov hidrogenacije raškega premoga.

Tabela 2 Table
Sestav ekstraktov — Analyses of the extracts

Štev. poizkusa Experiment No	Ekstrakt Extract	Povprečna mol. teža Mean mol. wt.	C %	H %	N %	S %
16	<i>n</i> -heksanski	460	85,8	6,0	1,5	4,2
	benzenski	680	85,1	5,9	1,5	6,1
17	<i>n</i> -heksanski	280	86,1	6,1	1,5	4,7
	benzenski	330	85,1	5,8	1,6	5,9
18	<i>n</i> -heksanski	260	86,2	6,0	1,5	4,9
	benzenski	310	85,3	5,9	1,6	5,9
	benzenski*	880	81,7	5,6	1,6	7,81

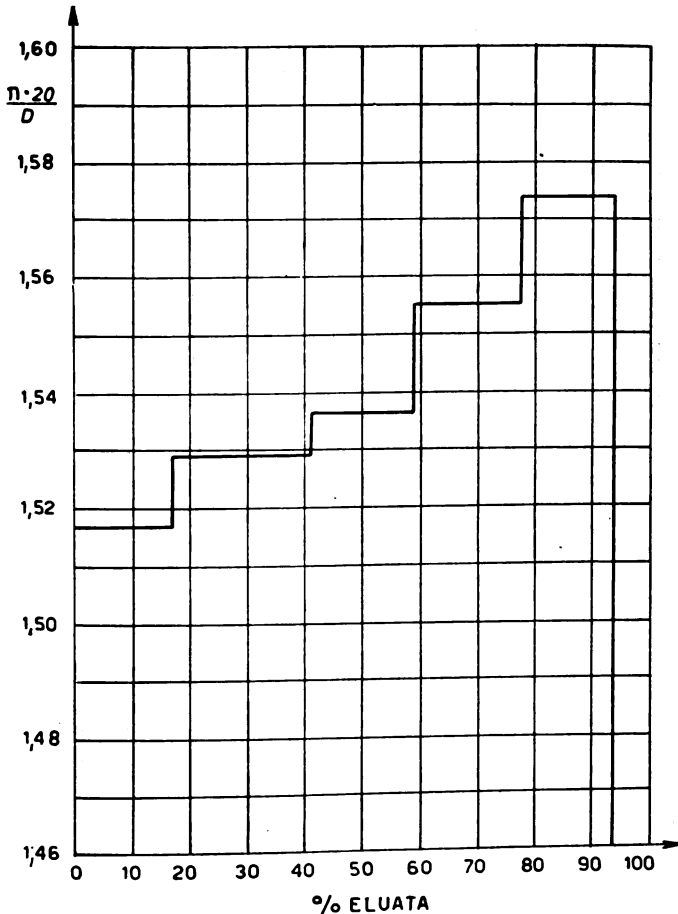
Iz gornje tabele razvidimo, da povprečne molekularne teže padajo z rastočo temperaturo učinkovanja molekularnega vodika na raški premog, prav tako če podaljšamo čas učinkovanja vodika in če dodamo katalizator. Istočasno potekata torej dve reakciji, odstranjevanje heteroelementov ter »depolimerizacija«. Za primerjavo smo navedli v tabeli 2 še podatke o povprečni molekularni teži benzenskega ekstrakta raškega premoga, ki smo ga dobili iz materiala, izoliranega z ekstrakcijo s piridinom pod navadnim pritiskom in v inertni dušikovi atmosferi. Ugotoviti moremo, da se zniža povprečna molekularna teža v vseh primerih, toda deleža žvepla in kisika v ekstraktih iz netretiranega premoga sta skoraj ista kot v raškem premogu. Cepitev vezi ogljik-kisik in vezi žveplo-ogljik je torej ena od reakcij razkroja premogove substance v manjše dele, ki poteka z znatno večjo hitrostjo ob prisotnosti molekularnega vodika pod tlakom. To hitrost še povečamo, če dodamo katalizator in povišamo temperaturo reakcije. Če bi imeli v raškem premogu večji delež žvepla v tioeterski vezavi, bi se pri opisanih eksperimentalnih pogojih ta vez uničila in povprečna molekularna teža produktov hidrogenacije bi se še bolj znižala.

Podatke kromatografskega frakcioniranja v organskih topilih raztopljenih produktov hidrogenacije raškega premoga moremo povzeti v naslednje ugotovitve:

S pomočjo kromatografske metode z izpiranjem smo dosegli znatno frakcioniranje produktov hidrogenacije raškega premoga. Na sliki 3 je prikazan tipičen kromatogram ene izmed frakcij. Na abscisi so navedeni procenti eluata, na ordinat ipa lomni količniki. Na sliki 4 vidimo kromatogram treh različnih frakcij, ki smo jih rekromatografirali. Na abscisi so navedene količine posameznih frakcij v odstotkih, na ordinati pa deleži žvepla. Vidimo, da je mogoče s pomočjo kromatografije z eluiranjem separirati raztopine premogovih frakcij v več subfrakcij in doseči znatno disproporcioniranje organskih žveplovih spojin. Na ta način smo izolirali frakcije, ki imajo malo žvepla in relativno nizko povprečno molekularno težo in frakcije z visokim deležem žvepla in višjo povprečno molekularno

* benzenski ekstrakt originalnega raškega premoga

težo. Na podlagi posnetih ultravijoličnih spektrov teh frakcij smemo reči, da je v prvih frakcijah največ ogljikovodikov tipa benzen, naftalen in fenantren. V drugi frakciji prevladujejo višje kondenzirane aromatske frakcije, medtem ko imata zadnji dve frakciji, ki smo ju eluirali z mešanico etanol in benzol (25 : 75) žveplove spojine in aromatske komponente. Pri rekromatografiji le-teh mešanic z uporabo



Slika 3 Figure

Tipični kromatogram ene frakcije

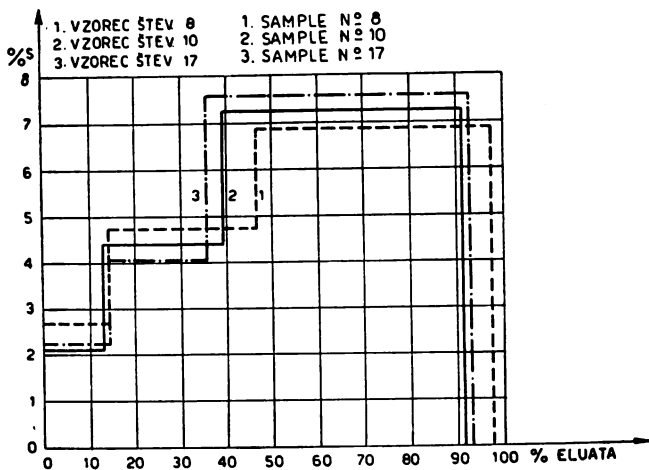
Abscisa: odstotki eluata
Ordinata: lomni količnik

A typical chromatogram of a fraction

Abscissae: effluent fractions
Ordinates: refraction index

aluminijevega oksida kot adsorbenta smo pridobili koncentrate z visokim deležem žvepla (13,5%), ki smo jih nadalje preiskali.

Najprej smo poizkusili material oksidirati z vodikovim superoksidom. Zabeležili smo infrardeči absorpcijski spekter, ki je reproduciran na sliki 5 zgoraj in določili povprečno molekularno



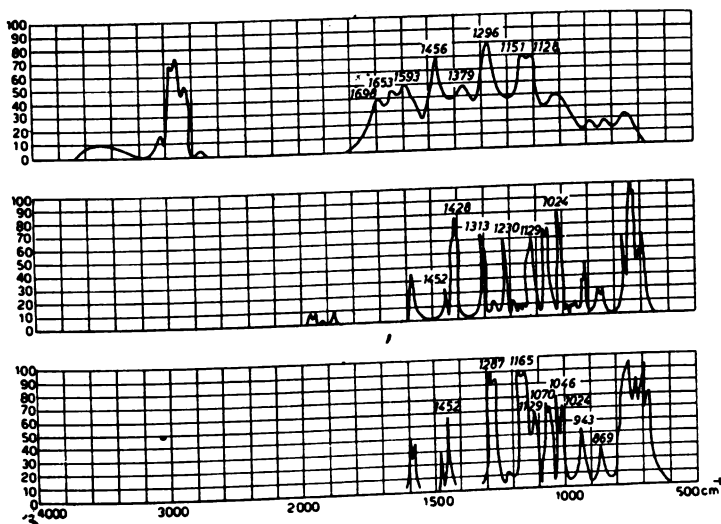
Slika 4 Figure

Fractioniranje treh vzorcev
Abscisa: odstotki eluata
Ordinata: odstotki žvepla

Fractionation of three samples
Abscissae: effluent fractions
Ordinates: percents of sulphur

težo. Iz spektra razvidimo, da imamo v oksidiranem materialu mešanico predvsem aromatskih spojin. Iz vrhov, ki so se pojavili pri valovnih dolžinah $1160 - 1120 \text{ cm}^{-1}$ in $1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, ki so znak za SO_2 skupino, pa moremo sklepati, da imamo v naši substanci, ki smo jo oksidirali, sulfone. Pri interpretiranju teh spektrov nismo mogli s sigurnostjo odkriti nobene druge absorpcije skupin z žveplom. Seveda je potrebno dodati, da so absorpcije skupin C-S, C-S-S-C šibke in padajo v območje tetrahidrofurana, so pri infrardečih spektrih vrhovi, ki gredo na račun nastanka sulfonov, izginili. Številne žveplave spojine, sulfidi, disulfidi, kondenzirani tiofeni in podobno tvorijo pri previdni oksidaciji sulfone. Prav tako pa je gotovo, da organskih sulfidov in disulfidov ni v produktih hidrogenacije, ker niso dovolj termostabilni.

Ker bazira analiza s pomočjo merjenja masnih spektralnih podatkov na molekularnih težah molekulskih ionov in ionskih fragmentov, ki nastanejo pri bombardiranju z elektroni, nismo mogli dobiti s pomočjo masne spektrometrije zanesljivih rezultatov. Kljub skrbnemu frakcioniranju smo vedno imeli v vzorcih, ki smo jih preiskovali, spojine z različnimi molekularnimi težami. Vendar moremo tudi iz mešanice identificirati eno ali več komponent ako kombiniramo podatke, ki smo jih dobili pri analizi z masnim spektrometrom



Slika 5 Figure

Infrardeči spektri oksidirane materiala, dibenzotiofena in dibenzotiofena (4) dioksida
Infrared spectra of oxidized material, dibenzothiophene and dibenzothiophene (4) dioxide

s podatki, ki so rezultat kemičnih metod. Pripravili smo derivate žveplovih spojin iz posameznih frakcij z visokim deležem žvepla za merkuri acetatom po metodi *Steinkopf*-a in *Killingstad*-a (5). Dalje smo primarne produkte hidrogenacije raškega premoga ponovno hidrogenirali. Te poizkuse smo izvrševali po predpisu *Blicke* in *Sheets*-a z uporabo *Raney*-nikljevega katalizatorja (1).

Iz zbranih masnih spektralnih podatkov in rezultatov naknadnih hidrogenacij, pri katerih smo spremenili žveplove spojine v alkane in končno na osnovi dejstva, da nismo pri segrevanju le-tega materiala, ki je imel povprečno molekularno težo 220 do temperature 200° v stekleni cevi, dobili sledov plinastih ogljikovodikov ali tekočih produktov smemo sklepati, da ni bilo v preiskanih frakcijah sulfidov, di- in polisulfidov.

Zaključek

Čeprav ni bila možna izolacija individualnih žveplovih spojin iz produktov hidrogenacije raškega premoga, smo s pomočjo reakcij kot so oksidacija in redukcija in s pomočjo infrardečih absorpcijskih spektrov identificirali nastanek sulfonov v frakcijah, ki smo jih pridobili pri kromatografski razsebitvi produktov kontrolirane hidrogenacije. Sulfoni nastajajo pri oksidaciji žveplovih spojin, kot so sulfidi, di- in polisulfidi, tiofeni in kondenzirani tiofeni. Sulfidi z žveplovim atomom v stranski verigi in ciklični sulfidi so termodinamično manj stabilni in oddajajo pri segrevanju in obdelovanju z vodikom pod pritiskom žveplov vodik, medtem ko aromatične žveplove spojine tiofenskega tipa ostanejo zaradi večje termične stabilnosti neizpremenjene. Delež organskega žvepla, ki je ostal v produktih hidrogenacije raškega premoga je potemtakem tiofenskega tipa. Na osnovi podatkov, ki bazirajo na deležu žvepla, povprečni molekularni teži in zabeleženih infrardečih absorpcijskih spektrov preiskanih frakcij sklepamo, da se nahajajo v organskem žveplu raškega premoga molekularne enote, kondenzirane spojine, ki imajo žveplove atome v obroču.

Na osnovi študija kinetike hidrogenacije pa sklepamo, da sta v raškem premogu dve vrsti vezav žveplovih atomov, od teh je ena termodinamično manj, druga pa bolj stabilna. V prvi je žveplo v stranskih verigah (tioetri, disulfidi in pod.), v drugi pa v obročkih tiofenskega tipa.

Slovenska akademija znanosti in umetnosti
Kemični inštitut »Boris Kidrič«
Ljubljana

Priljeno 5. novembra 1957

S U M M A R Y

The chemical nature of hydrogenation products of Raša coal

by

Rajko Kavčič

The action of hydrogen upon Raša coal as a means of a mild degradation into smaller coal units was investigated. Hydrogenation yielded products soluble in benzene and the resulting reaction products were studied chromatographically with silicagel and aluminium oxide as adsorbents. It proved impossible to isolate pure sulphur compounds. During chromatographic fractionation it was found that the hydrogenation products are separated in fractions with high percentage of sulphur. The detection of sulphones by means of the infrared spectroscopy shows that at least a part of sulphur is linked in the

same way as in thiophene. From the study of the kinetics of hydrogenation it is concluded that the occurrence of two types of sulphur linkages in the hydrogenation products, and therefore in the Raša coal, is likely. A condensed polycyclic sulphur containing nucleus must be one of the units.

Slovene Academy of
Arts and Sciences
Chemical Institute »Boris Kidrič«
Ljubljana

Received November 5, 1957

Literatura

- 1) *Blicke, F. F., Sheets, D. G.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4010 (1949)
- 2) *Connor, R., Folkers, K., Adkins, H.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1138 (1932)
- 3) *Kreulen, D. J. W.*, Fuel **31**, 462 (1952)
- 4) *Mair, B. J., White, J. D.*, J. Res. Natl. Bur. Standards, **15**, 51 (1935)
- 5) *Steinkopf, W., Killingstad, A.*, Ann., **532**, 288 (1937)

PROIZVODNJA KOKSA IZ DOMAČIH LIGNITOV S POMOČJO DELNEGA HIDRIRANJA

od

RAJKA KAVČIČA

Cilj večine raziskovalnih del iz področja hidriranja premogov od *Bergius*-a dalje je bil kompletna konverzija premogov v tekoče produkte. Problematika začetne faze reakcije vodika s premogovo substanco je zato doslej bila le slabo obdelana. Angleški avtorji *Crawford*, *Williams*, *King* in *Sinnatt* (1) so bili prvi, ki so sistematično študirali učinek vodika na premog v odsotnosti faktorjev, ki proces komplicirajo, kot na primer topila, katalizatorji in slično. Vendar so uporabljali pri svojem delu vzorce angleških premogov, označenih kot »longflame non-coking« premogi, ki so dali pri karbonizaciji pri 600° po metodi *Gray-King*-a ostanek, ki je še bil koherenten.

V pričujočem prispevku so opisani rezultati, ki smo jih dobili pri poizkusih parcialnega hidriranja domačih lignitov iz bazenov Kreka, Kosovo in Kičevo. Zamisel je bila doseči oplemenitenje teh najmlajših vrst naših premogov, da jih bo mogoče uporabiti same ali vsaj delno pri proizvodnji domačega koksa. Zbrani so zanimivi izsledki, ki so važni tako s štališča študija konstitucije mladih premogov kakor tudi zaradi potencialne industrijske aplikabilnosti.

Da bi spoznali fizikalne in kemične faktorje, ki so važni pri tej spremembi premogove substance, smo tretirali lignite s plinastim vodikom v tlačni posodi pri relativno milih pogojih in študirali vpliv pritiska, temperature, časa, anorganskih primesi in katalizatorjev.

Ugotovili smo, da je mogoče spremeniti lignite v trdne produkte, ki tvorijo pri karbonizaciji preostanke, ki so več ali manj koherentni. V nekaterih primerih so dali trdne, goste kokse in tudi nabreknene in porozne koksne preostanke. Poleg tega, da smo dobili koks, smo dosegli tudi večji dobiček katrana. Vendar je bil v bilanci vseh produktov znaten primanjkljaj, ki gre na račun odstranjevanja kisika iz lignitov.

Možno pa je voditi proces obdelovanja premogov z vodikom pod pritiskom tudi tako, da dobimo iz premoga dragocene snovi, ki so v moderni kemični industriji še vedno deficitne. Izolacija le-teh sicer ni enostavna, vendar izvedljiva. Vrednost teh proizvodov bi

precej znižala stroške opisanega načina oplemenitenja domačih lignitov in izboljšala izgleda izkoriščanja tega postopka v industrijskem merilu.

Eksperimentalni del

Karakteristika premogov, ki smo jih preiskovali, je razvidna iz tabele 1. Pripomniti moramo, da smo vse vzorce lignitov najprej oprali in odstranili glavni del odvišnih mineralnih primesi.

Tabela 1 Table
Analitski podatki preiskanih lignitov
Analytical data of lignites studied

	Kreka	Kosovo	Kičevo
vlaga % moisture %	34,22	45	45
hlapno % volatile matter %	31,02	25,4	25,4
C-fix fixed carbon %	26,22	19,6	17,5
pepel % ash %	8,54	10,0	12,1
C %	65,22	65,5	64,9
H %	4,66	5,7	5,7
S %	0,87	1,30	1,08

Naprava za hidriranje in postopek

Vse eksperimente v laboratorijskem merilu smo izvrševali v rotacijskem avtoklavu izdelka tvrdke A. Hofer, Mühlheim, Ruhr, ki je rotiral v horizontalni legi ves čas eksperimenta s hitrostjo 30 obratov na minuto. Segrevali smo avtoklav od zunaj z mestnim ali koksarniškim plinom. Procedura je bila naslednja: zmlat in posušen vzorec lignita z ali brez katalizatorja smo spravili v očiščen avtoklav, sprali z vodikom in takoj natlačili vodik do 100 atm. Avtoklav smo rotirali eno uro v hladnem, nato pričeli z ogrevanjem s tako hitrostjo, da je bila dosežena želena reakcijska temperatura v določenem času, t. j. približno 3° na minuto. Pri reakcijski temperaturi smo obdelovali lignite eno do tri ure. Po tem času smo prenehali s segrevanjem, rotirali še 30 do 60 minut in nato pustili avtoklav ohlajevati preko noči. Naslednji dan smo avtoklav odprli, spustili in izmerili pline ter preostalo vsebino spravili v štipovnik z brušenim zamaškom.

Serija eksperimentov je bila izvršena pri temperaturah 300—380°, procedura je bila pri vseh poizkusih ista. Vsi karakteristični eksperimentalni pogoji so razvidni iz tabele 2.

Tabela 2 Table

Ekperimentalni podatki preiskanih lignitov
Details of experiments with lignites studied

Štev. poizkusa Experiment No.	Kreka			Kosovo			Kičevo		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
premog v g coal g	500	500	500	500	500	500	500	500	500
katalizator catalyst	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl	SnCl_2 NH_4Cl
začetni pritisk v atm. pressure, intial, atm.	98	99	101	98	100	100	101	102	101
maksimalni pritisk v atm. pressure, maximum, atm.	233	248	270	248	256	266	220	260	277
končni pritisk v atm. pressure, final, atm.	94	90	70	92	88	82	93	84	72
temperatura v °C temperature, deg. °C	340	360	380	340	360	380	340	360	380
čas segrevanja v min. time of heating, mins.	180	180	180	180	180	180	180	180	180

Vložki so bili 500 g, velikost zrna 0—2 mm ter sušeni v laboratorijskem sušilniku pri 105°. Začetni pritisk vodika je znašal 100 atmosfer pri vseh poizkusih zaradi boljše primerjave. Analitski podatki povprečnega vzorca vodika, ki smo ga uporabljali, so razvidni iz tabele 3. Komprimirani vodik je dobavila »Elektro-Bosna« Jajce.

Tabela 3 Table

Analitski podatki za vodik
Analytical data of hydrogen used

	%
CO_2	—
C_2H_6	—
O_2	0,2
CO	—
H_2	98,0
N_2	1,8
CH_4	—

Za presojo učinka vodika smo stehali preostanek potretiranju z vodikom pod pritiskom, zmerili količino plina in analizirali trdne in plinaste produkte. Ugotavljali smo bilanco ogljika, vodika in kisika v produktih iz razlike ter količino vodika, ki se pri procesu porabi.

Porabo vodika smo izračunali takole: Na osnovi analize plinov, ki nastanejo pri eksperimentu smo izračunali količino vodika, ki je preostal, in iz difference med vodikom, ki smo ga natlačili v avtoklav in količino preostalega vodika smo dobili količino vodika, ki je reagiral.

Rezultati

Rezultate naših poizkusov smo zbrali v tabeli 4.

Poizkusimo analizirati vpliv posameznih faktorjev pri parcialnem hidriranju lignitov.

a) Temperatura

Izvršili smo serijo poizkusov v območju od 300 do 380°. Znano je, da reakcije, ki nastopajo pri hidriranju materialov kot so premogi, depolimerizacija, naknadna repolimerizacija, cepitev, hidriranje in dehidriranje, zavisijo od temperature. Zato se količina in elementni sestav produktov spreminja s temperaturo. Ugotovili smo, da pričnejo ligniti reagirati z vodikom že pri 300°, dosti preje kot pa zrelejši premogi. Povišanje temperature ima za posledico povečanje uporabe vodika, nastane več vodice in plinastih produktov.

b) Čas reakcije

Kemični in fizikalni procesi, ki potekajo pri mili hidrogenaciji so odvisni od časa. Podaljšanje časa je imelo za posledico podoben učinek kot povišanje temperature. Zanimiva je krivulja odvisnosti temperature od pritiska. Rezultati so bili že objavljeni drugod (2). Hitrost absorpcije vodika je večja pri višji temperaturi, in se pokaže tako, da prične pritisk v tlačni posodi pojemati.

c) Katalizator

Izmed množice katalizatorjev, ki so bili že preiskani glede na učinkovitost, smo se posebej zanimali za učinek rdečega blata, ki je odpadni produkt pri proizvodnji glinice in ki vsebuje precej TiO_2 in mešanice kositrovega klorida in amonijevega klorida. Teoretični del katalitičnega učinkovanja mešanice kositrovih soli in amonijakovega klorida so že obdelali ameriški avtorji *Weller, Clark in Pelipetz* (3).

Ker imajo naši ligniti tudi precej pepela, smo študirali ali in kako vpliva pepel. Ker je proces hidrogenacije brezdvomno katalitičen proces, prisotnost katalizatorjev ugodno vpliva na končni produkt. Z dodatkom rdečega blata (5%) in še bolj z dodatkom kositrovih soli (1% Sn) smo že pri temperaturi 340° dosegli zeleni efekt. Do 10% pepela v premogu je učinek vodika ugodno pospeševalo.

c) Vodik

Pritisk vodika je v premem sorazmerju z intenzivnostjo hidrogenacije. Minimalni pritisk, s katerim smo še dosegli potrebni efekt, je bil 50 atm.

d) Velikost delcev premoga

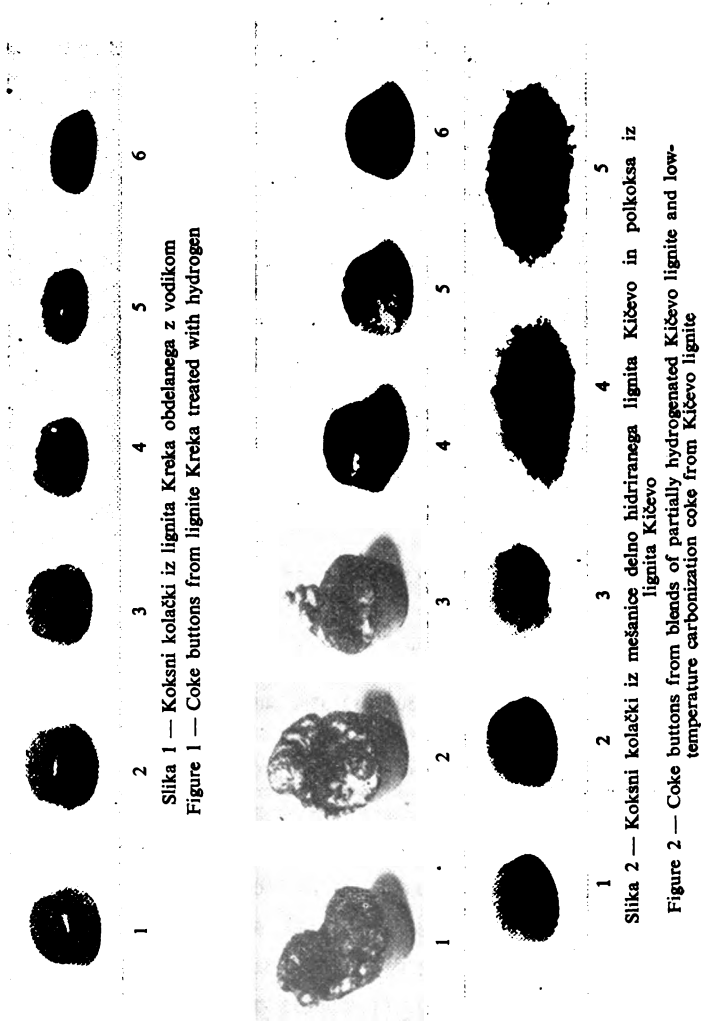
Pri procesu hidriranja premoga imamo opraviti z difuzijo vodika. Čim manjši je diameter delcev, tem lažja je difuzija, vendar če gremo

Tabela 4 Table

Podatki o produktih hidriranja lignitov
Summary of data on products from hydrogenations of lignites

Štev. poizkusa Experiment No.	Kreka			Kosovo			Kičevo		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
teža preostalega trdnega produkta v g — weight of solid product g.	460	410	400	420	380	335	450	380	320
teža vode v g. weight of water, g.	—	25,0	29,6	—	22,2	31,0	2,2	18,8	25,0
v benzenu topljivo v % benzene soluble in %	16,4	22,6	58,57	10,7	13,3	14,21		21,67	32,88
Karbonizacija trdnega produkta po Bauer-ju Carbonization assay of solid product according to Bauer									
koks coke	64,9	62,5	61,66	60,60	68,81	63,31	67,5	58,5	56,8
katran tar	9,19	9,5	12,74	2,87	2,91	6,78			
plinska voda liquor	4,81	4,24	2,44	3,73	4,12	6,39			
plin cm^3 gas ml.	4600	4750	4352	3387	4090	4562			
opis koksne preostanka description of coke	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong	trden strong
analitski podatki za plin analysis of residual gas									
CO ₂	—	0,6	—	—	0,11	—			
CnHm	5,9	6,1	6,1	1,63	5,60	1,5			
H ₂	34,7	37,3	45,0	62,75	52,31	50,8			
CO	12,8	13,3	10,8	16,55	3,88	15,3			
CnH _{2n+2}	38,4	30,6	31,3	17,24	35,24	29,8			
N ₂	8,2	12,1	6,8	1,83	3,74	2,6			
H ₂ ki je reagiral v % H ₂ reacting, per cent	1,07	1,4	1,51	0,9	1,1	1,7	1,2	2,04	2,75

pod 2 mm nismo mogli opaziti nobene znatne razlike. Z rotiranjem avtoklava smo difuzijo pospešili.



e) *Predhodna obdelava*

Ker smo imeli na razpolago surove lignite, od katerih so nekateri vsebovali tudi 45% vode, smo študirali tudi vpliv predhodne obdelave na učinek vodika pod pritiskom. Osušeni ligniti z vlago do 5 ali 6%

so dali najboljše rezultate. Najboljši efekt smo dosegli pri eksperimentu, kjer smo premog impregnirali z raztopino katalizatorja. S tem smo dosegli tudi najboljši kontakt med katalizatorjem in površino premoga z vodikom.

Tipični eksperimentalni pogoji parcialnega hidriranja, pri katerih smo dosegli želeni efekt so bili: Šaržirali smo 500 g premoga in dodali 2 do 5% katalizatorja. Začetni pritisk je bil 100 atmosfer, končni maksimalni 250 atmosfer, končni pritisk po ohladitvi avtoklava pa 90 do 80 atmosfer, maksimalna temperatura 360°, čas segrevanja pa 120 do 180 minut. Količina vodika, ki je reagirala, računano na suho in čisto premogovo substanco, je bila od 0,7 do 1,5%. Uspeh eksperimenta smo ugotovili šele, ko smo odprli avtoklav. Če smo našli le prah, je to bil dokaz, da je reagiralo le malo vodika. Če smo pa premog tretirali predolgo, smo dobili poleg preostanka tudi precej oljnatega materiala. Pri večini poizkusov, t. j. pri tistih, ki so dali produkte, ki so dobro koksali, smo opazili, da so v teku procesa bili v več ali manj tekoči fazi, ker smo kot končne produkte dobili črne, skepljene mase s sijajem in močnim vonjem po olju.

Za primerjavo z originalnimi ligniti smo karbonizirali z vodikom tretirane premoge. Poizkuse smo izvršili v majhni peči in dobili koksne kolačke, dalje v *Bauer*-jevi aparaturi in v *Jenkner*-jevi retorti. Poizkuse smo izvršili s produkti, ki jih nismo predhodno osušili, da ne bi izgubili znaten del hlapnih olj in s produkti, ki smo jih osušili pri 200 in 300°.

Na sliki 1 smo reproducirali serijo poizkusnih kolačkov, ki smo jih izdelali iz trdnih produktov parcialnega hidriranja lignita Kreka.

Na sliki 2 smo reproducirali serijo poizkusnih kolačkov, ki smo jih izdelali iz mešanice delno hidriranega lignita Kičevo in obdelanega lignita Kičevo. Serijo predstavljajo kolački izdelani iz 100% z vodikom tretiranega lignita (prvi od leve na desno) ter iz mešanice z vodikom tretiranega lignita in polkoxa iz lignita Kičevo (pri 500°) v raznih razmerjih od 10 do 90% dodatka polkoxa. Zadnji kolaček na desni je preostanek po karbonizaciji pri 900° samega polkoxa iz lignita Kičevo.

Zaključek

Iz zgoraj navedenih podatkov je razvidno, da je mogoče nekatere domače lignite umetno »postarati« in iz njih pridobiti material, ki da sam ali v mešanici z neobdelanim lignitom koks. Na opisani način je mogoče skrajšati proces poogljjevanja, ki poteka v naravi pri navadnih pogojih zelo počasi. S poizkusi, da bi zmanjšali porabo vodika in izdelali industrijsko atraktivnejši postopek, po katerem naj bi vzporedno pridobili še nekatere dragocene kemične surovine, nadaljujemo.

Zahvala

Najlepše se zahvaljujem akademiku prof. dr. *M. Samec*-u, predstojniku Kemičnega inštituta »Boris Kidrič« Slovenske akademije znanosti in umetnosti v Ljubljani, ki mi je dal pobudo za to raziskovalno delo in za ves interes in pomoč.

Slovenska akademija znanosti in umetnosti
Kemični inštitut »Boris Kidrič«
Ljubljana

Priljubeno 6 novembra 1957

S U M M A R Y

Coke manufacture from domestic lignites via partial hydrogenation

by

Rajko Kavčič

Experiments on the partial hydrogenation of lignites from Kreka, Kosovo and Kičevo were carried out. The samples were treated in quantities of 500 gm in a 5 l. autoclave filled with hydrogen at a pressure of 100 atm., using varying concentrations of tin salts and ammonium chloride and red mud as catalysts. The effect of catalyst, pressure, temperature and duration of reaction have been studied. The products of partial hydrogenation of coal differ from the original lignites. They have considerable caking power. On carbonisation, they leave a hard and strong coke. The treatment with hydrogen has a resemblance to increasing the rank of the lignites. In the process described the costs of hydrogen and equipment have to be reduced in order to make it commercially attractive. The problem awaits further investigations.

Slovene Academy
of Arts and Sciences
Chemical Institute »Boris Kidrič«
Ljubljana

Received November 6, 1957

Literatura

- 1) *Crawford, A., Williams, F. A., King, J. G., Sinnatt, F. S.*, D. S. I. R. Technical Paper No. 29 (1931)
- 2) *Hadži, D., Kavčič, R., Samec, M.*, Brennstoff. Chem, 35, 44 (1954)
- 3) *Weller, S., Clark, E. L., Pelipetz, M. G.*, Ind. Eng. Chem., 42, 334 (1950)

ПОЛУКОКС ЛИГНИТА КАО КОМПОНЕНТА У СМВШИ ЗА КОКСОВАЊЕ

од

БОЖИДАРА ПОПОВИЋА и ГРАДИМИРА ПАВЛОВИЋА

Све већа оскудица у добрим коксним угљевима која се у току последњих 15 година јако осећа нарочито у Европи, нашла је одраза у све већој употреби мешавина за производњу кокса. Првобитно су мешавину сачињавали искључиво камени угљеви бољих и слабијих коксујућих особина и подесним избором њиховог односа у смеси одржаван је квалитет кокса као што је био и раније. Временом, са порастом тешкоћа у добављању каменог угља, ширио се и избор компонената и то углавном у правцу антрацита. Овакав развој производње кокса карактеристичан је за све земље које поседују геолошки старије угљене формације.

У нашој земљи, која обилује резервама геолошки млађих угљева насупрот малим резервама камених угљева, вршена су још пре другог светског рата лабораториска испитивања и индустриске пробе у циљу налажења могућности и услова за употребу лигнита у производњи кокса (1). Ови радови, нарочито примена полукоса у смеси, иако извођени под врло тешким условима и са ограниченим могућностима, отворили су једно ново поље рада на коксовању смеша које је још у току II Светског рата а нарочито после овог било предмет многобројних обимних истражних радова у Немачкој, Француској, Холандији и Источној Немачкој. Нарочито интензиван рад на овом пољу одвијао се у нашој земљи и овде су изнети постигнути резултати лабораториског и индустриског истраживања у поратном периоду, који су такве природе да се непосредно могу користити у пракси, а истовремено пружају нове основе за студију механизма настајања кокса, што је предмет даљег рада Института за угаљ НР Србије.

Лабораториски радови

У ранијим радовима (1) констатовано различито понашање полукоса добијеног на различитим температурама било је предмет примарног интереса због чега је извршен низ швеловања на различитим температурама а у циљу одређивања оптималних

Таблица 1 Table

Анализе угља употребљеног за пробе швеловања и коксовања
Analysis of coals used for low-temperature and coking tests

	а) суш. Крека Dried lignite Kreka	б) Раша Raša	в) Камена угљ Coking coal	г) Кокс из Лукавица Semi-coke from Lukavac
Пепео — Ash	7,64	5,91	6,10	10,21
<i>S</i> укупан — <i>S</i> tot.	0,80	8,72	0,67	0,67
<i>S</i> везан — <i>S</i> fix	0,56	0,46	траг. — trac.	0,63
<i>S</i> сар. — <i>S</i> comb.	0,24	8,26	0,67	0,04
Кокс — Coke	50,60	57,35	79,17	69,41
<i>C</i> везан — <i>C</i> fix.	42,96	51,44	73,07	59,20
Исп. мат. — Vol. mat.	49,40	42,65	20,83	30,59
Сар. мат. — Comb. mat.	92,36	94,09	93,90	89,79
Кал. моћ, горња — Cal. val. br.	5980	7803	8168	6150
Кал. моћ, доња — Cal. val. net	5715	7536	7910	5969
<i>C</i>	63,17	74,10	82,48	68,57
<i>H</i>	4,91	5,00	4,52	3,37
<i>O</i> + <i>N</i>	23,48	6,27	6,24	17,18

Таблица 2 Table

Резултати швеловања сушене креке на разним температурама
Low-temperature distillation of dried lignite Kreka at various temperature

	380°	400°	450°	480°	510°
Полукок — Semicoke %	74,0	73,0	70,4	67,4	60,2
Катран — Tar %	5,5	5,8	6,6	7,1	—
Гасна вода — Gas water %	9,2	9,3	10,3	11,3	—
NH_3 gr/m ³	—	—	—	—	—
H_2S gr/m ³	—	4,2	1,5	—	—
Бензин — light oil ml/m ³	—	17,0	18,3	32,0	—
Гас — Gas m ³ /t	56,5	59,0	90,8	110,5	153,0
Гасна анализа — Gas analysis					
CO_2	54,5	32,2	31,9	31,8	—
C_nH_m	1,0	0,4	0,4	0,5	—
H_2	6,4	11,0	12,5	18,4	—
CO	16,8	31,0	29,9	26,6	—
CH_4	15,5	16,4	16,5	16,9	—
N_2	5,8	9,0	8,8	5,8	—
Густина гаса — Gas density	1,48	1,27	1,24	1,17	—
Полукок — Semicoke					
Пепео — Ash	—	11,0	12,3	12,7	—
<i>S</i> ук. — <i>S</i> tot.	—	0,75	0,77	0,80	—
Испар. мат. — Vol. mat.	26,4	25,4	20,7	17,1	14,8

услова и квалитета полукокса за употребу у смешама. Огледи швеловања изведени су у апаратури по *Jenkner*-у на температурама 380°, 400°, 450°, 480° и 510°. За швеловање је употребљен сушени лигнит из Креке крупноће мање од 3 mm. Анализа овог лигнита дата је у таблици 1 под а).

Резултати огледа швеловања на разним температурама дати су у таблици 2.

Испитивање полукокса као компоненте у мешавини извођено је у пробама коксовања смеше константног састава: 10% Раше, 50% каменог угља, 40% полукокса. Добијеном коксу испитивана је чврстина у лабораториском добошу за одређивање чврстине и на основу ових резултата оцењивана је подобност полукокса за употребу у мешавинама. У таблици 3 дати су упоредни резултати коксовања смеша са полукоksom добијеним на разним температурама.

Таблица 3 Table

Коксовање смеша са полукоksom из Креке добијеним на разним температурама
Coking tests of the blends with the semicoke obtained at various temperature

Смеша — Blend	Раша 10 % Raša	камени угљ 50 % coking coal		+ пкок semicoke
	пкок 380° semicoke	пкок 450° semicoke	пкок 480° semicoke	пкок 510 semicoke
Кокс — Coke %	74,3	75,5	77,8	80,0
Катран — Tar %	3,4	3,9	—	—
Гасна вода — Gas water	1,5	1,1	—	—
Бензол	19,4	—	—	—
Light oil ml/m ³	334	18,4	—	—
Гас — Gas m ³ /t	—	325	—	—
Гасна анализа Gas analysis				
Co ₂	5,3	5,9	—	—
C _n H _m	0,9	0,9	—	—
H ₂	59,5	57,1	—	—
CO	10,4	13,1	—	—
CH ₄	13,3	16,3	—	—
N ₂	11,4	6,7	—	—
Чврстина кокса Coke hardness				
> 10 mm	61,0	67,0	62,5	45,0
< 1 mm	29,0	25,0	30,0	43,0

Из добијених резултата за чврстину кокса јасно произилази да се оптимални квалитет полукокса за ове сврхе добија швеловањем на температури око 450°, пошто је кокс из смеше са полукоksom од 450° показао најмању трошност (% < 1 mm) и највећу чврстину (% > 10 mm).

Изведени закључак о постојању оптималне температуре швеловања проверен је и на угљу из Косовског базена, који је такође швелован на разним температурама а затим коксован у смешама. Резултати ових огледа дати су у таблици 4.

Таблица 4 Table

Коксовање смеша са полукоксом из угља Косовског басена добијеним на разним температурама
Coking tests of the blends with the semicoke from Kosovo lignite, obtained at various temperature.

пкок — semicoke										
340° (45,3 % vol.)	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—
„ 420° (38,2 % vol.)	30	—	35	—	40	—	—	—	—	50
„ 460° (30,1 % vol.)	—	—	—	—	—	—	45	—	—	—
„ 520° (23,8 % vol.)	—	—	—	—	—	40	—	45	—	—
„ 560° (19,0 % vol.)	—	—	—	—	—	—	—	—	45	—
„ 750° (10,6 % vol.)	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
Камени угаљ — coal	15	15	15	15	10	15	15	15	15	15
Ртањ — coking coal Rtanj	55	55	50	45	45	45	40	40	40	35
Проба бр. — Test №.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кокс — Coke %	79,7	84,6	78,0	75,3	78,0	81,5	81,5	81,5	82,6	79,5
Чврстина кокса — Coke hardness										
> 10 mm	64,5	слаб	60,0	38,5	45,0	61,5	57,0	62,0	63,0	слаб
< 1 mm	29,5	soft	31,0	40,5	38,0	30,5	35,0	30,0	30,0	soft

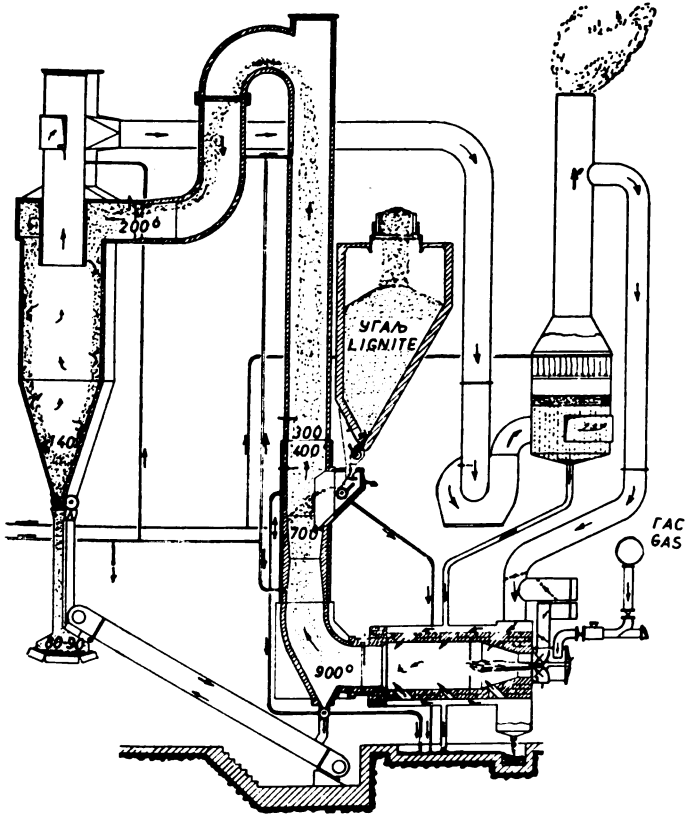
Лако се може и у овом случају запазити постојање оптималне температуре судећи по чврстини кокса и висини његовог удела у смеси. Ова оптимална температура код лигнита из Косова лежи око 560°. Полукокс добијен на овој температури имао је 19,3% испарљивих материја и по овом био близак најбољем полукоксу из Креке. На темељу изнетих резултата није могуће утврдити да ли исти проценат испарљивих материја код ова два полукокса значи истовремено и подједнаку подобност за употребу или су то разлике у коксујућим особинама других компонената у смеси које су маскирале евентуално постојеће разлике између ова два полукокса.

Индустријска испитивања

Лабораториски радови на коришћењу полукокса у смеси за коксовање проширени су индустријским испитивањем производње полукокса и његове употребе у коксари »Борис Кидрич« у Лукавцу.

Производња полукокса из сушеног лигнита Крека захтевала је примену начина швеловања могућег за ситан угаљ. Један од новијих принципа прераде угља у лебдећем стању био је једини могућан и рационалан начин. Ово решење је било утолико пре прихватљиво, што се и сушење угља врши у лебдећем стању. У том циљу било је потребно извршити извесне адаптације на једно

од јединица за сушење у Коксари у Лукавцу. На слици 1 дата је шема јединице за сушење Коксаре у Лукавцу. Исту сачињава пећ у којој се сагоревањем гаса ствара потребна топлота за сушење угља. Димни гасови на свом даљем путу служе као преносиоци топлоте и истовремено кинетичком енергијом прихватају и носе зрна угља који улази у систем у доњем делу вертикалне цеви. У интимном



Слика 1 Fig.

Јединица за сушење употребљена за пробе швеловања
Drying unit used for low temperature distillation of lignite

додиру са врелим гасовима у кратком времену зрна угља се осуше и издвајају у циклонима, док димни гасови и паре после мокрог издвајања прашине одлазе у атмосферу. При нормалном раду температуре су у систему биле следеће:

у пећи при улазу у вертикалну цев	900°
на месту додавања угља	700°
после додавања угља	300—400°
на улазу у циклон	200°
на дну циклона	140°
температура сувог угља	80—90°

Сушени угаљ садржавао је још око 7% влаге што је индикација да за све време сушења није био загрејан изнад 100°. За загревање изнад ове температуре у циљу швеловања било је потребно овај остатак влаге елиминисати, што је било могуће само поновним пуштањем сушеног угла кроз систем. Због очекиваних виших температура предузете су потребне мере хлађења система на осетљивим местима. Уосталом процес је вођен као и код сушења. На овај начин постигнуто је загревање угла чак и до 610° у самим циклонима. За контролу процеса швеловања коришћена је баш ова температура у циклону при константној количини додаваног угла, тако да је у овом специфичном случају добијена следећа зависност између температуре и садржаја испарљивих материја:

t° иза циклона	540°	560°	580°	600°	610°
% исп. материја	29,0	28,2	25,8	24,9	24,3

Полукокс је на излазу изциклана био хлађен водом ради спречавања паљења. Димни гасови били су жуто-мрке боје од развијених гасова дестилације и пара катрана, који је највећим делом напуштао систем. Један мањи део таложио се заједно са најфинијом прашином на местима која су морала бити хлађена.

У вези са напред изнетим односом између температуре гаса иза циклона и садржаја испарљивих материја потребно је истаћи да мерење температуре никако нису биле температуре до којих је угаљ био загрејан у просеку. Оне су на основу лабораториског проверавања биле за око 150° ниже од температуре гаса, судећи према садржају испарљивих материја. Стога треба правити разлику између температуре дестилације угла, која је због велике брзине кретања честице и кратког времена додира са врелим гасовима знатио нижа од температуре ових последњих. Пошто нису постојале могућности да се мери и температура полукокса служили смо се у индустријским пробама само температурама гаса и напред изнетим односом према садржају испарљивих материја у полукоксу који нам је давао податке о стварно постигнутој температури загревања сушеног угла.

Већи број огледа изведен на разним температурама показао је да се у адаптираном систему може дуже времена без већих тешкоћа радити ако се температура иза циклона одржава између 540 и 560° (при вишим температурама долазило је брзо до јаког прегревања). На овој температури произведена је у неколико наврата већа количина (око 500 t) полукокса која је употребљена

Таблица 5 Table

Анализа сушеног лигнита Крека и полукокса из проба у Лукавцу
Analysis of dried lignite Kreka and semicoke obtained in Lukavac

	Сушени лигнит Dried lignite	Полукокс Semicoke
Пепео — Ash	7,23	11,46
S укупан — S tot.	0,78	0,72
S везан — S fix	0,53	0,69
S сагорљ. — S comb.	0,25	0,03
Кокс — Coke	52,61	72,11
Испарљ. материје — Vol. matter	47,39	27,89
Сагорљ. материје — Comb. matter	92,77	88,54
Горња кал. моћ — Cal. value, br.	5909	6166
Доња кал. моћ — Cal. value, net	5909	6166
Битумен — Bitumina	3,97	0,80
C	63,17	68,57
H	4,91	3,37
O + N + S	24,69	16,60

за припрему смеша за коксовање у индустријским пећима. Истовремено је узет средњи узорак сушеног угља и добијеног лигнита, који су подвргнути лабораторијском испитивању у циљу утврђивања насталих промена. Резултати техничке и елементарне анализе ових узорака дати су у табlici 5.

На основу садржаја испарљивих материја у полукоксу, а према лабораторијским пробама дестилације може се закључити да је угаљ током свог пута кроз систем претрпео промене које одговарају његовом загревању до температуре од око 380° . Треба запазити разлике у елементарном саставу између сушеног лигнита Креке и полукокса добијеног из њега.

Обзиром на релативно широке границе крупноће угља који је употребљен за швеловање у лебдећем стању као и због разлике у спољњем изгледу између крупног и ситног зрна полукокса, извршена су лабораторијска испитивања полукокса по фракцијама крупноће. Иста испитивања извршена су и на сушеном лигниту. Резултати су приказани у табlici 6.

Из резултата анализе сејања види се да не постоје веће разлике у крупноћи зрна између сушене Креке и полукокса. Карактеристично је за оба материјала да садржај пепела и укупног сумпора расте код зрна мање крупноће. Сагорљиви сумпор сушеног лигнита из Креке губи се током швеловања практично сав, тако да га у полукоксу скоро више и нема.

Садржај испарљивих материја одн. С-везан како код сушеног лигнита из Креке тако и код полукокса указује на један важан моменат код швеловања у лебдећем стању. Наиме, из резултата се види да крупноћа од 2 mm претставља граничну крупноћу за дате услове рада (температура, време) изнад које на зрнима нема већих промена. Напротив, код сушеног лигнита одн. његових фракција испод 2 mm , судећи по садржају испарљивих материја, већ при сушењу дошло је до извесног прегревања одн. почетка дестилације. Код полукокса су ове разлике још изразитије пошто зрна изнад 3 mm нису претрпела скоро никакву промену, а зрна $2\text{--}3\text{ mm}$ тек започела да се швелују. Исправност ових закључака може се проверити на приносима екстрахованог битумена који потврђују да се у изведеним огледима швеловања код зрна изнад 3 mm има у најбољем случају само појачано сушење или тек почетак швеловања.

Да би се испитао утицај зрновитости полукокса извршено је коксовање смеша истог процентуалног састава са разним фракцијама крупноће полукокса. Резултати су дати у табlici 7.

Пробе 1, 2 и 3 јасно показују значај једноликости кокса. У проби 4 млевање угља на мању крупноћу имало је за последицу оксидацију сушеног лигнита који је, као што се види из табlice 6, током сушења био загрејан до температура које проузрокују у угљевима, а нарочито код лигнита, врло реактиван производ.

Поред индустријске пробе производње полукокса швеловањем у лебдећем стању и испитивања добијеног полукокса, изведене су и индустријске пробе коксовања смеша са полукоksom. Резултати су дати у табlici 8.

Таблица 6 Table
 Резултати упоредног испитивања сушеног лигнита и полукокса по фракцијама крупноће
 Parallel analysis of the size fractions of the dried lignite and semicoke

Анализе сејања — Sreening Крупноћа — Size mm	3	3-2	2-1	1-0,75	0,75-0,50	0,50-0,20	0,20-0,10	0,10
Техничка анализа — Analysis								
Пепео — Ash	a) 5,53 b) 4,48	5,55 5,79	5,92 7,98	6,46 9,69	6,97 10,67	8,23 12,05	11,69 15,22	20,61 24,68
S укупан — S total	a) 0,68 b) 0,63	0,72 0,61	0,75 0,60	0,76 0,65	0,77 0,72	0,76 0,63	0,83 0,73	1,33 1,23
S везан — S fix	a) 0,44 b) 0,50	0,44 0,54	0,47 0,60	0,49 0,63	0,53 0,68	0,60 0,63	0,73 0,73	1,00 1,18
S сагорљив — S comb.	a) 0,24 b) 0,13	0,28 0,07	0,28 0,00	0,27 0,02	0,24 0,04	0,16 0,00	0,10 0,00	0,33 0,05
Кокс — coke	a) 49,04 b) 51,88	49,07 61,38	50,47 69,97	51,21 71,75	53,01 72,86	56,11 75,53	58,40 76,22	59,40 75,16
S-везан — S-fix	a) 43,51 b) 47,40	43,52 55,59	44,55 61,99	44,75 62,05	46,04 62,19	47,88 63,48	46,71 61,00	38,79 50,48
Испарљиве материје — Vol. mat.	a) 50,96 b) 48,12	50,93 38,62	49,53 30,03	48,79 28,25	46,99 27,14	43,89 24,47	41,60 24,78	40,60 24,84
Сат. мат. — comb. mat.	a) 94,47 b) 95,52	94,45 94,21	94,08 92,02	93,54 90,31	93,03 89,31	91,77 87,95	88,31 84,78	79,35 75,32
Горња кал. — Cal. v. br. kcal/kg	a) 6141 b) 6433	6135 6464	6182 6394	6176 6321	6186 6267	6203 6246	5954 6013	5294 5384
Доња кал. — Cal. v. nett. kcal/kg	a) 5963 b) 6322	5957 6353	5998 6283	6004 6210	6008 6156	6025 6135	5776 5902	5116 5278
Битумен — Bitumina	a) 3,94 b) 3,90	3,80 3,97	4,25 0,84	4,64 0,40	4,56 0,35	4,25 0,30	3,82 0,43	5,44 0,66

a) Сушени лигнит Крека — Dried lignite Kreka

b) Полукокс — Semicoke.

Таблица 7 Table

Коксовање смеша са разним фракцијама крупноће полукокса
Coking of blends with various size fractions of semicoke

50 % коксни угаљ — coking coal 10 % Раша — Raša 40 % полукокс — semicoke	1	2	3	4	5
Кокс — Coke %	74,2	73,3	69,8	70,5	73,5
Катран — Tar %	4,4	3,5	4,8	4,4	4,8
Бензол — Light oil ml/m ³	16,4	15,6	21,9	20,3	13,8
Гас — Gas m ³ /t	332	328	386	291	329
Чврстина кокса — Coke hardness					
> 10 mm	58,5	61,5	49,0	26,0	52,0
< 1 mm	32,0	31,5	35,5	44,0	39,0

1. рађено са средњом пробом — average sample
2. рађено са зрном < 2 mm — < 2 mm fraction
3. рађено са зрном > 2 mm — > 2 mm fraction
4. рађено са зрном > 2 mm самлевеним на < 2 mm — > 2 mm fraction reduced at < 2 mm size
5. рађено са зрном > 2 mm самлевеним на < 2 mm и враћено у средњу пробу у орг. уделу — < 2 mm fraction reduced at < 2 mm size and turned back in the average sample in original percentage.

Таблица 8 Table

Индустриске пробе коксовања смеша са полукоksom
Industrial coking tests of blends with semicoke

Полукокс — Semicoke Раша — Raša Камени угаљ — Coal	29*	30	30	35*	35	40	62*
Чврстина кокса Coke hardness							
M ₄₀	76,0	79,0	80,0	74,0	76,0	75,0	76,0
M ₁₀	13,4	11,6	14,0	14,0	12,0	19,0	15,4
Пенео — Ash	—	11,2	10,8	11,1	11,7	11,5	—
S укупан — S total	1,7	1,5	0,8	1,4	2,4	2,11	3,9

* пeћи шаржиране колачима — oven with stamped charge

У табlici 8 дати су само подаци о чврстини кокса и о садржају пепела и сумпора с обзиром да су ово најбитнији показатељи применљивости кокса. Према добијеним вредностима може се закључити да је полукокс као компонента у смеси за коксовање потпуно задовољно иако се у адаптираном постројењу нису могли постићи услови за производњу полукокса оптималног квалитета. На основу добијених резултата произилази да ће удео учешћа полукокса у смеси зависити углавном од дозвољеног садржаја сумпора у коксу и моћи ће да се креће између 30 и 40%.

Анализа процеса швеловања и понашање полукокса у смешама за коксовање у свешлослици јоскојејих теорија о настајању кокса

Резултати испитивања полукокса као компоненте у смеси за коксовање који имају непосредног практичног значаја, намећу једно од основних питања теориског значаја, наиме шта је узрок различитог понашања сушеног лигнита и полукокса у смеси за коксовање, услед чега се добија кокс различитог квалитета, као и какав је значај оптималне температуре швеловања. Иако одговор на ово питање које задире у суштину данас још врло неодређеног процеса постанка кокса није предмет овог рада, на темељу неких резултата могу се учинити претпоставке, чије би проверавање могло допринети упознавању механизма процеса постанка кокса.

Познато је да постанак кокса са њему карактеристичном структуром условљава постојање тзв. пластичне фазе, која у разним случајевима, зависно од угља, лежи између 330 и 500°. Стога суштину одговора на питање зашто неки угљеви коксују а други не, треба тражити баш у појави пластичности. О узроку ових појава дато је много различитих теорија које су произишле из различитог прилажења проблему. С друге стране, статистичким путем дошло се до неких општих закључака о томе који угљеви коксују а који не. Тако напр. важи једно врло опште правило да угљеви са око 83% C по правилу коксују. Нешто прецизније говори о томе теза да се само при одређеном односу C/H може очекивати појава коксовања (2). У новијим радовима говори се о »расположивом водонику«. Најзад чињенице да дихидроантрацен загреван са угљем прелази у антрацен (3), као и да се благом хидрогенацијом чак и лигнит преводи у облик који при загревању стапа (4), довеле су до закључка да се у току загревања угља одиграва нека врста узајамне хидрогенације честица угља при којој једне играју улогу донора, а друге акцептора водоника. Као последица ове хидрогенације долази до омекшавања масе угља у већој или мањој мери зависно од количине водоника који у ту сврху стоји на располагању.

Ако се на основу предњег разматрања разлике између сушеног лигнита и полукокса, онда је могуће следеће објашњење истих. Из елементарних анализа сушеног лигнита и полукокса види се да постоји разлика у садржају O + N од око 6%. Пошто је садржај N у угљу редовно низак (око 1%), то и у овој разлици главни део сачињава кисеоник. Овај је, пак, код сваке врсте хидрогенације непожељан, јер се јавља као потрошач водоника, стварајући воду. У случају угља а на бази постављених теорија, долази се до закључка да ће степен хидрирања зависити од садржаја кисеоника у угљу одн. у смеси. Како је у смешама за коксовање са сушеним лигнитом и полукоксом стајала иста количина кокских угљева које ћемо овде једноставности ради сматрати као једине доноре водоника, то је и количина овог била у оба случаја иста. Међутим, расподела утрошка истог била је различита.

У случају сушеног лигнита већи део водоника морао је бити претходно утрошен на везивање кисеоника, што код полукокса

није био случај. Према томе у смеси са лигнитом је знатно мања количина расположивог водоника утрошена на хидрогеновање него у смеси са полукоксом, услед чега је и дошло до слабијег омекшавања те и до слабијег кокса. Када се, пак, ова разлика у утрошку расположивог водоника за хидрогеновање елиминише повећањем укупне количине водоника у реакцији повишењем удела коксног угља у смеси са сушеним лигнитом, добиће се као резултат кокс доброг квалитета.

Предње излагање дато је на примеру где је ради лакшег излагања у погледу коксовања инактивна компонента узета као акцептор водоника а коксни угљ као донор. Међутим, у сваком угљу постоје материје које се овако понашају, с тим што однос међу донорним и акцепторним материјама, па према томе и квалитет резултујућег кокса, зависе од ранга угља. На овом месту потребно је указати на резултате екстракције сушеног лигнита и полукокса (таблица 6) из којих се јасно види да битумен (растворне супстанце у смеси алкохол-бензол) није елемент који утиче на коксујуће особине код полукокса, пошто га у овом нема. С друге стране, ако се има у виду постојање оптималне температуре швеловања, као и то да коксна прашина даје много слабије резултате у смешама, може се извести закључак да се швеловањем врше у погледу коксовања два супротна процеса и то: а) издвајање непожељних материја за процес коксовања путем термичког цепања истих и б) инактивисање лигнита у процесу коксовања путем пиролитичког разлагања материја које повољно утичу на коксовање. Однос између интензитета промена на угљу кроз ова два процеса, одређује подобност полукокса за употребу у смеси за коксовање. Док је суштина првог процеса углавном позната, докле промене које воде инактивисању угља нису. Тезе о постојању у угљу тзв. »ствараоца битумена« у извесној мери могу објаснити инактивисање, ако се том створеном битумену (у полукоксу битумена није било према испитивању) припишу активне коксујуће особине. *Dryden* и *Pankhurst* (5) успели су да путем наглог загревања угља издвоје материју растворну у хлороформу, којој приписују учешће у пластичном омекшавању угља. Принос њен ишао је и до 10%. При дужем загревању ова материја очвршћава дајући кокс. Овакво понашање издвојене материје може објаснити процес инактивисања полукокса на вишим температурама на којима се разлаже.

У вези са активним учешћем полукокса као компоненте која стапа у постанку кокса треба споменути рад *Boyer-a*, *Durif-a* и *Alpern-a*, који су на микроскопским препаратима кокса из смеша успели да покажу прелазне зоне између честица коксног угља и честица угља одн. полукокса који не стапају (5). Постојање ових прелазних зона, чија дебелина зависи од каменог угља и природе друге компоненте у смеси, сведочи да не постоје угљене материје које су у процесу коксовања у смислу везивања 100% инактивне тј. да је процес искључиво »цементовања« материја које не стапају само при издвојању »цементовања« материја које не стапају само при издвојању »цементовања« нађена је при употреби коксне прашине у смеси, када су границе међу фазама врло оштре без прелазних зона. Несумњиво је да је хомогеност масе кокса битан

услов за његову чврстину, те ако запажене зоне третирамо као пут ка хомогенизацији, онда је јасно да зависно од њихове дебљине имамо јачу или слабију хомогенизацију, па према томе чвршћи или слабији кокс.

И з в о д

Извршена су лабораториска и индустриска испитивања употребе полукокса лигнита за производњу кокса из смеша са каменим угљем. Лабораториски радови су показали да постоји оптимална температура швеловања лигнита, која код лигнита из Креке лежи око 450°. Индустриска проба швеловања изведена је у адаптираном постројењу сушаре у Лукавцу. Испитивање добијеног полукокса дало је основне податке о условима швеловања у лебдећем стању. Утврђено је да при овом начину швеловања границе крупноће полазног угља не смеју бити много широке у циљу добијања једноличног полукокса. Изведене индустриске пробе коксовања смеша са полукоksom показале су да се може са успехом производити кокс уз употребу 30—40% полукокса у смеси.

У светлости новијих теорија о постанку кокса размотрене су разлике у понашању сушеног лигнита и полукокса при коксовању.

Институт за угљ
Баоград

Примљено 2 августа 1956

S U M M A R Y

The semicoke from lignite as a component in the coking blend

by

Božidar Popović and Gradimir Pavlović

The possibilities and conditions for the use of the semicoke from lignite for the production of coke are studied in the laboratory and industrial scale tests. The results of the laboratory investigation have shown that for the purpose of coke production an optimum distillation temperature exists, which in the case of the lignite Kreka lies at 450°. The industrial test of the low temperature distillation is carried in the adapted unit of the drying plant in Lukavac. The examination of the obtained semicoke gave the basic informations about conditions of the distillation in the fluidised state. It has been shown that for the production of semicoke in the fluidised state the limits for the size of coal dare not be too broad to obtain a uniformly distilled product. By the results of the industrial scale tests of coking the blends with the semicoke it is shown that the use from 30—40% of the last is possible.

In the light of the theories about the coke formation the differences in the behaviour of dried lignite and semicoke during carbonisation are discussed.

Institute of Coal
Beograd

Received August 2, 1956

Литература

- 1) *Појосић, Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 321 (1956)
- 2) *van Krevelen D.*, реферат дат 1955 год. у Гелену у Холандији
- 3) *Hadži, D.*, Disertacija, 1952 god., Ljubljana
- 4) *Самец М.*, приватно саопштење
- 5) *Boyer, Durif, Alpern*: реферат дат 1955 год. у Гелену у Холандији

ОПЛЕМЕЊИВАЊЕ СУШЕЊЕМ ЛИГНИТА ИЗ БАСЕНА КОЛУБАРА, ВЕЛЕЊЕ, КОСОВО И КИЧЕВО

од

БОЖИДАРА ПОПОВИЋА и ЉУБОМИРА НОВАКОВИЋА

Опlemeњивање угља нижег ранга добива све већи како практични тако и научни значај. Повећана потрошња високо калоричних угљева и њихова ограничена производња захтева употребу угљева нижег ранга. Испитани су и примењују се у индустриској производњи разни поступци опlemeњивања угљева нижег ранга. Могућност примене једне од постојећих метода (сепарација, брикетирање, сушење) или њихове комбинације зависи од физичких и хемиских особина испитиваног угља у сировом стању.

Овде су изнети резултати испитивања добивени опlemeњивањем лигнита сушењем. Циљ испитивања је био да се утврди да ли и под којим условима наши лигнити сушењем у аутоклаву под притиском дају производат више калоричне вредности и потребних физичких особина, као и да се добију извесни подаци који ће допринети научном објашњењу процеса сушења.

Карактеристика испитиваних лигнита је да садрже висок проценат влаге (око 50%) и да се сушењем на ваздуху распадају. Према томе требало је наћи поступак по коме ће се моћи свизити проценат влаге а да се лигнит при томе не распадне, него да остане у комаду способном за транспорт и лагеровање. Испуњење ових захтева, уклањање влаге и постизање чврстоће, могуће је остварити само ако радни услови опlemeњивања одговарају квалитету и особинама лигнита.

Механичка стабилност сирових лигнита се при лагеровању смањује због великог порозитета, знатне заступљености крипто пора и квалитета кохезионих сила. Висок порозитет и велики број крипто пора имају за последицу и висок садржај влаге у лигниту.

Проблем сушења лигнита и добијање комадног чврстог продукта почива на проналажењу и усавршавању таквих радних услова код којих је уклањање воде праћено истовременним смањењем крипто пора, повећањем густине и смањењем *van der Waals*-ових сила (1).

Пошто се при уобичајеним поступцима сушења (директно или индиректно загревање воденом паром или отпалим гасовима на атмосферском притиску) не води рачуна о особинама лигнитске материје (загревање и сушење брзо и неравномерно, атмосфера незасићена), то уклањање воде и термичко разлагање лабилних радикала и компонената није праћено и потребним физичко-структурним променама за добијање стабилног продукта. Наиме, разлагање лабилних компонената и уклањање воде је брзо и неравномерно. Последица тога је да се спољне површине брже суше и очвршћују, што проузрокује прскање на додирној површини сушеног и несушеног лигнита.

Дугогодишњим испитивањима и индустријским искуством усавршена је метода оплемењивања која је позната као метода сушења по *Fleissner*-у (2, 3, 4, 5, 6), чија битна карактеристика, равномерно загревање, омогућава добијање комадног стабилног продукта.

Главне фазе оплемењивања сушењем по *Fleissner*-у су:

- 1) загревање под притиском;
- 2) парење;
- 3) опуштање притиска и
- 4) евакуисање.

1) Загревање: сирови лигнит загрева се засићеном паром. Рад са засићеном паром спречава испаравање воде из лигнита за време загревања угљене материје, омогућава њено равномерно загревање, а самим тим и потребне хемике и физичке промене целе масе. Овакви услови спречавају неравномерну деhidратацију која при обичном сушењу проузрокује распадање лигнита. Оптимална брзина загревања зависи од особина лигнита који се оплемењује.

За време фазе загревања већ на температури од 140° долази до равномерног скупљања угљене масе. Последица овога је и уклањање дела воде садржане у лигниту у течной фази, што проузрокује смањење количине влаге. На тај начин се смањује за сушење потребна количина топлоте за топлоту испаравања дела воде која се уклања у течной фази.

2) Парење: фаза парења наставља сабијање лигнитске материје.

Контракција која настаје загревањем и парењем проузрокује уклањање 40—65% воде у течной фази. Напр. код угљева са 50% влаге чији производ оплемењивања има 20% влаге уклони се у течной фази за време парења и загревања 12—19% воде.

Загревање и парење поред наведеног проузрокују: термичко разлагање периферних радикала, смањивање *van der Waals*-ових сила и замењивање истих валентним. Стабилност лигнита је повећана пропорционално хемјским и физичким променама.

3) Отпуштање притиска проузрокује уклањање воде у парној фази. Ово уклањање последица је термичких услова — смањења притиска од радног до атмосферског. Овом операцијом уклања се 15—30% воде, зависно од радног притиска, пада температуре у аутоклаву и особина испитиване лигнитске материје.

Ефекат треће фазе могуће је учинити знатно ефикаснијим увођењем рада са прегрејаном паром. Ако се води рачуна о захтевима прве фазе, производ може да буде истог квалитета, као и при раду са засићеном паром.

4) Евакуисање: коначно смањење процента заостале влаге евакуисањем износи 20—30% уклоњене воде, а постиже се термичким (температура врења воде код 80% вакуума је 60°) и механичким условима. Механичко одвођење је приоритетног значаја. Напр. код лигнита који има 1000 kg угљене супстанце и 488 kg воде испари због снижења тачке кључања воде свега 59 kg воде док се евакуисањем уклони 190 kg (30%).

У циљу проналажења радних услова за поједине лигните и доприноса научном објашњењу процеса сушења ова испитивања су вршена у два дела.

І. Лабораториска и полундустријска испитивања моућности примене методе сушења за ојлемењавање

Код свих лабораториских испитивања сушења лигнита Колубара, Велење, Косово и Кичево имали смо потпуно исте услове рада у следећим фазама:

- а) време загревања 90°
- б) парење засићеном паром на свим радним притисцима и
- в) евакуисање у вакуму од 740 mm.

Таблица 1 Table

	%	%
Влага Moisture	50	—
Пепео Ash	7,8	—
Сумпор укупан Sulphur total	0,6	—
Сумпор везан Sulphur in the ash	0,3	—
Сумпор сагорљив Sulphur combustible	0,3	0,71
Кокс Coke	27,5	46,7
С-везан C-fix	19,7	46,7
Испарљиве материје Volatile matters	22,5	53,3
Сагорљиве материје Organic matters	42,2	100,0
Калорична вредност одређена у калориметру у kcal/kg Calorific value in kcal/kg		
Горња Gross	2760	6540
Доња Net	2350	—
C	28,3	67,0
H	2,0	4,8
O + N	11,9	28,2
Топивост пепела, т. пол. Ash fusion, hemispherical point	1190°	
Топивост пепела, т. разл. Ash fusion fluid point	1212°	

Сва испитивања смо извршили у аутоклаву од 2 l са електричним загревањем.

Остале услове рада (количина додатне воде, радни притисак, време испуштања сувишне воде и време парења и евакуисања) варирали смо у различитим границама, а према особинама почетне лигнитске материје.

На лигнитима из Колубарског и Велењског басена извршили смо и полуиндустриска испитивања.

Код ових огледа су време загревања и висина вакума, као и квалитет радне паре (засићене) били исти као код лабораториских огледа.

Табела 2 Table

Оглед — Test	P у атм P in atm	H ₂ O у ауто-клаву kg H ₂ O in autoclave kg	Трајање		Влага moisture %	Трошност		Хигро-влага Hygroscopic moisture %
			парења мин.	евакуисања мин.		пре	после	
			Duration of			квашења Degradation by abrasion		
			steam cooking min.	evacuating min.		before	after	
						wetting		
						%	%	
1	13	1000	120	120	28,6	5,4		15,8
2	15	1000	120	120	27,5	5,8		14,3
3	18	1000	120	120	26,5	4,9		14,4
4	20	1000	120	120	20,0	7,4		13,4
5	25	1000	120	120	13,9	8,1		12,1
6	20	1000	60	120	20,7			
7	20	1000	60	60	23,6			
8	20	1000	120		31,0			
9	15	1000	60	120	30,3			
10	20	500	20	30	33,25	6,3		15,1
11	20	400	20	60	22,05	7,1		15,0
12	20	400	20	30	31,78	9,5		15,7
13	20	400	20	120	13,30	7,8	19,5	14,7
14	20	400	20	200	11,34	8,9	21,4	14,5
15	20	600	60	120	19,78	7,0	17,3	14,7
16	20	500	60	120	19,13	4,3	6,9	14,7
17	20	250	60	120	11,55	10,4	25,8	14,2

II. Ушврђивање йромена йроузрокованих ойлемењивањем сушењем

1. Испитивање колубарског лигнита

Баластни део који проузрокује смањење калоријне вредности горива код лигнита из Колубарског басена износи 50—55% влаге и око 19% пепела, одн. просечно 70%.

Ови подаци указују да је битније повећање гориве вредности колубарског лигнита везано за смањење процента влаге, а мање за смањење пепела.

Овде ће бити речи само о испитивањима могућности смањења влаге.

Испитивање могућности оплемењивања сушењем је извршено у два дела. Први део испитивања је урађен у лабораториском обиму, а други у полуиндустриском.

Лабораториско испитивање сушења је вршено на лигниту крупноће 100—20 mm.

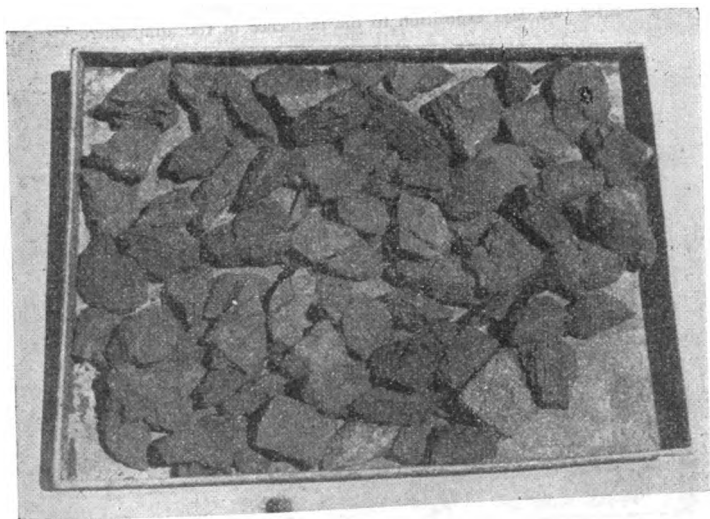
Квалитет средњег узорка је дат у табlici 1.

Могућност оплемењивања сушењем колубарског лигнита је лабораториски испитана варирањем радног притиска од 13—20 атм., времена трајања константног радног притиска од 20—120', времена евакуације од 30—200' и количине воде у аутоклаву.

Резултати испитивања су изложени у табlici 2.

Анализа резултата изнетих у табlici 2 показује:

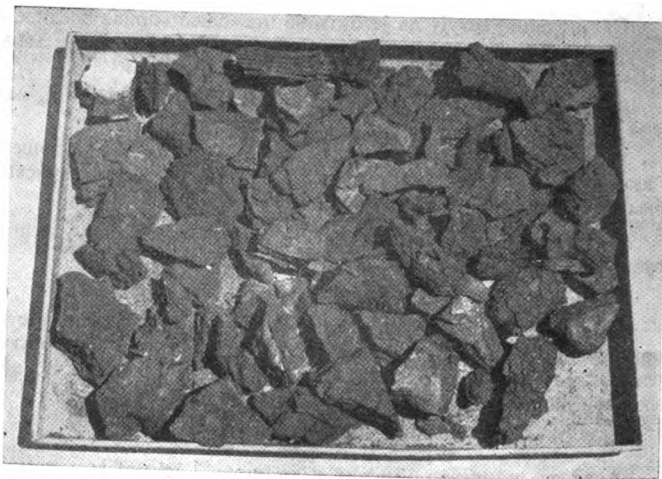
а) да при истом трајању дејства паре (огледи 1—5) и евакуисању, повишењу притиска због веће температуре одговара процентуално снижење влаге;



Слика 1 Figure

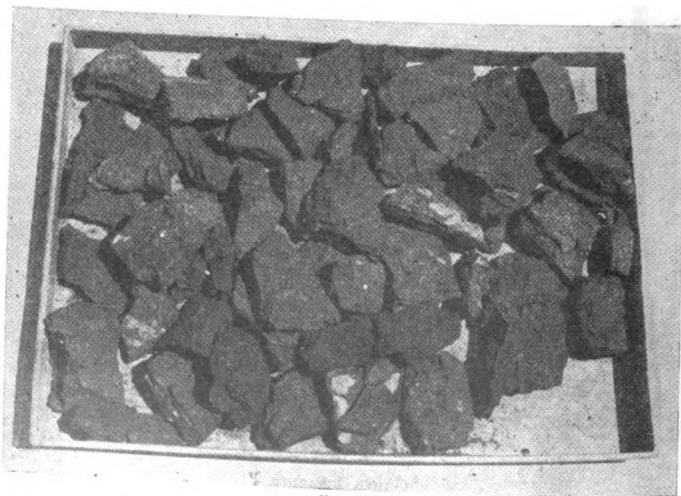
Узорак кичевског лигнита оплемењен сушењем на 20 атм.
(снимљен после дводневног излагања атмосферским утицајима)

Sample of the »Kičevo« lignite dried under 20 atm
(photographed after two days exposition to the influence of the atmosphere)



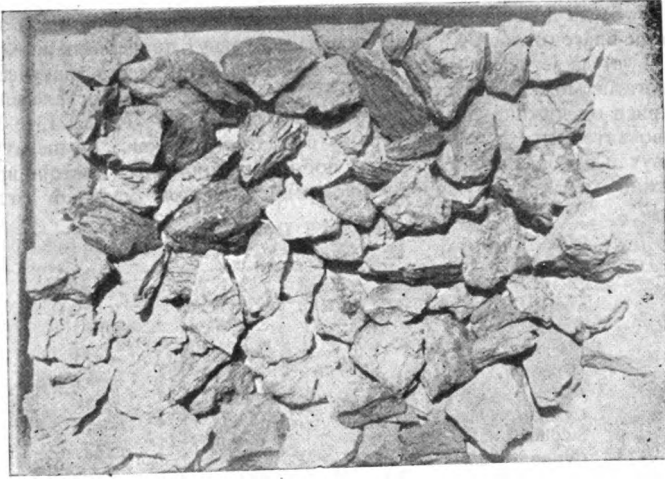
Слика 2 Fig.

Сирови узорак кичевског лигнита
снимљен после дводневног излагања атмосферским утицајима
Row sample of the »Kičevo« lignite
after two days exposition to the influence of the atmosphere



Слика 3 Fig.

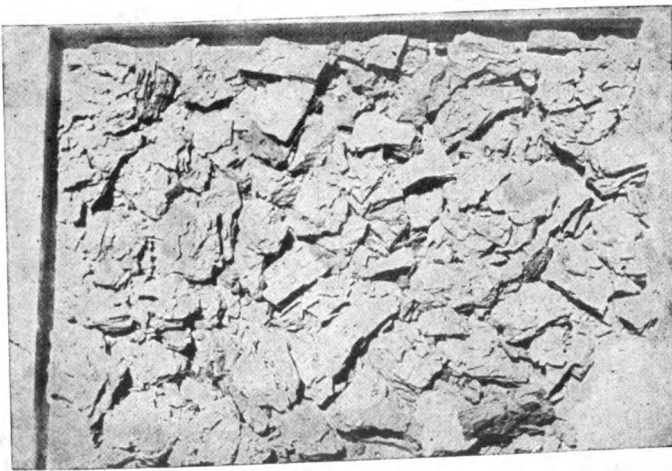
Свежи лигнит Кичевског базена
Row lignite of »Kičevo«



Слика 4 Fig.

Узорак кичевског лигнита оплемљен сушењем на 20 ат.
снимљен после 10-дневног излагања атмосферским утицајима (трошност 2,1)

Sample of the »Kičevo« lignite dried under 20 at.
(photographed after ten days exposition to the influence of the atmosphere
crumbling 2,1)



Слика 5 Fig.

Сирови узорак кичевског лигнита
снимљен после 10-дневног излагања атмосферским утицајима (трошност 34,0)

Row sample of the »Kičevo« lignite
after ten days exposition to the influence of the atmosphere (crumbling 34,0)

б) да дужина парења није од великог значаја за проценат заостале влаге (огледи 4 и 6) уколико је постигнут потребни минимум;
 в) да је дејство евакуисања велико, тј. да се без евакуисања влага не може да спусти испод 30%, и да проценат заостале влаге зависи од дужине евакуације (огледи 4 и 8; 6 и 7; 11, 12, 13 и 14). Ово зато што осим испаравања воде због снижења температуре кључања и експанзије паре у слободном простору, постоји врло важно механичко уклањање воде из капилара осушеног угља;

Таблица 3 Table
Oiaeg 15 Test

	%	%
Влага Moisture	20	—
Пенео Ash	15,3	—
Сумпор укупан Sulphur total	0,95	
Сумпор везан Sulphur in the Ash	0,49	
Сумпор сагорљив Sulphur combustible	0,46	0,71
Кокс Coke	42,9	48,2
С-везан C-fix	31,2	48,2
Испарљиве материје Volatile matters	33,5	51,8
Сагорљиве материје Organic matters	64,7	100,0
Калорична вредност у kcal/kg одређена у калориметру Calorific value in kcal/kg		
Горња Gross	4370	6765
Доња Net	4115	—
H	3,1	4,8
C	43,9	68,0
O + N	17,9	27,8
Топ. пепела: Ash fusion:		
тачка полулопте hemispherical point	1208°	
тачка разливања fluid point	1239°	

г) уочљив је значај количине воде у аутоклаву. Док је смањење воде у аутоклаву веома позитивно у погледу заостале влаге у осушеном угљу, дугле при раду са недовољним количинама исте долази до знатног повећања трошности (оглед 17);

д) да трошност расте са смањењем заостале влаге (оглед 13, 17). Трошност пре упијања не прелази 10%; трошност после квашења се повећава у зависности од услова сушења и угља.

Таблица 4 Table

Огледни — Test	P у атм. P in atm.	Време		Хигро- влага Hygrosco- pic mois- ture %	Пенео Ash %	Трош- ност Degrada- tion by abrasion %
		парења	евак.			
		у минутима Duration of		steam cooking min.	evacuating min.	
1	13	120	60	16,2	16,9	14,0
2	18		120		10,0	14,0
3	18	60	120	13,4	10,1	1,5
4	18	180	60	13,4	10,3	13,2
5	18	240	120		14,5	15,0
6	19	120	90		16,6	13,5
7	21	120	240	12,5	9,9	9,8
8	21	120	60	13,5	11,7	9,0
9	без воде without water 23	120	120		8,8	11,8
	без воде without water					

Таблица 5 Table

Огледни — Test	% влаге		Прираст Increase	% влаге после 60' Moisture after 60'	Прираст Increase	% влаге после 24 h Moisture after 24 h	Прираст Increase
	пре	после 15'					
	квашења Moisture %						
	before	after 15'					
wetting							
1	13,3	17,9	4,6	21,1	7,8	33,5	20,2
2	13,9	19,2	5,3	22,5	8,6	31,0	17,1
3	10,9	13,9	3,0	16,5	5,6	26,5	15,6
4	17,8	20,8	3,0	25,4	7,6	32,9	15,1
5	10,5	12,5	2,0	14,5	4,0	23,2	12,0
6	17,0	19,5	2,5	23,5	6,5	32,1	15,1
7	13,3	18,4	15,1	22,0	8,5	32,5	19,2
8	10,7	15,0	4,3	17,2	6,5	27,6	16,9
9	15,4	20,1	4,7	22,9	7,5	32,5	17,1
Просек увијања: Average increased			3,8		7,0		16,5

Испитивање трошности има за циљ да да слику механичке стабилности угљених комада, и вршено је у ротационом бубњу са 4 уздужне преграде које се налазе са унутрашње стране. Апарат има 100 обртаја за 4

минута. Процент сортимана испод 10 *mm* даје величину трошности. Трошност после квашења се одређује на продуктима после 24-часовног потапања у воду и накнадног сушења под атмосферским условима до хигро-влаге.

Из таблице 2 произилази да се под лабораториским условима оптимални производ сушења добија на 20 *atm* са 60 *min* парења, 120 *min* евакуисања и 600 *ml H₂O*.

Квалитет добијеног продукта је приказан у табlici 3.

Продукти добијени полуиндустриским сушењем су квашени 15 мин., 60 минута и 24 часа. Поновно упијање у зависности од дужине потапања је дато у табlici 5.

Разматрањем таблица 4 и 5, а нарочито огледа 2, 3, 4 и 5 који су вршени под истим притиском и истим условима, осим трајања дејства паре, може се закључити да од дужине дејства паре зависи примање воде од стране сушеног лигнита, тј. уколико је ово дуже утолико ће примање бити мање. Тако у огледу 5 који је извршен под притиском од 19 *atm* као и у огледу 2, за првих 15 минута упијено је 2%, а код огледа 2–5, 3%. Ово исто се поновило и при потапању у воду од 60 минута и 24 часа и указује да су у самој структури лигнита настале промене, чији квалитет и квантитет зависе од радних услова.

Максимални садржај влаге после 24-часовног стајања у води износи 33,5% код огледа 1, а просечно износи око 28% према 56% у несушеном угљу.

После 24-часовног стајања у води узорци су осушени до хигровлаге и подвргнути испитивању трошности. Резултати су сређени у табlici 6.

Таблица 6 Table

Оглед Test	Притисак атм. Pressure atm.	Трошност пре квашења % Degradation by abra- sion before wetting	Трошност после квашења % Degradation by abrasion after wetting	Прираст % Increase
1	13	14,0		23,7
2	18	14,0		
3	18	18,5		0,9
4	18	13,2		
5	18	15,0		0,9
6	19	13,5	15,9	8,8
7	21	9,8	19,0	9,2
8	21	9,0	23,3	14,3
9	23	11,8	24,9	13,1

Упоредњем трошности сушеног лигнита пре и после квашења опажа се повећање трошности после квашења. Повећање трошности је нарочито изразито код притиска од 13 *atm*, док је код притиска од 18 *atm* врло мало. Са даљим порастом притиска (19 и 21 *atm*) прираст расте до 8,8% одн. 9,2%. При раду без воде (огледи 8 и 9), ово повећање износи 13,1% и 14,3%.

2. Испитивање лигнита Велењског басена

За испитивање могућности сушења добивен је узорак од 30 kg класираног лигнита из рудника Велење, крупноће 30—150 mm. Из овако добијеног узорка узета је средња проба за анализу. Добивени резултати наведени су у табlici 7.

Таблица 7 Table

Укупна влага % — Moisture total	44,22
Пепео % Ash	5,12
Хигро-влага % Hygroscopic moisture	18,60
Кал. вредност у kcal/kg	
Cal. value in kcal/kg	24,19
Горња — Gross	20,19
Доња — Net	20,19

Лабораториско испитивање. Извршене су три серије огледа и то на притисцима са 13, 16 и 20 atm. У свакој серији уз константан притисак варирали смо трајање притиска од 20—120' и време евакуације од 30—200'. Вршене су анализе сушених продуката, као и потапање у води и одређивање трошности.

Добивени резултати су изложени у табlici 8.

Таблица 8 Table

Оглед — Test	Притисак атм Pressure atm	Време		Влага Moisture %	Пепео Ash %	Хигро-влага % Hyg. mois.	влага за 24 h кваш. Moisture after 24 h wetting %	Доња кал. вредн. Cal. value net kcal/kg	Трошност	
		парења у минутима steam cooking min.	евак. минутима evacuating min.						пре квашења Degradation by abrasion	после квашења after wetting
		Duration of							before	after
1	13	20	30	34,20	7,02	18,4	41,8	3340	2,8	35,0
2	13	90	30	20,72	8,63	18,2	30,3	4226	3,19	24,0
3	13	40	120	20,74	8,75	16,7	31,4	4195	4,2	20,0
4	13	90	120	19,45	9,39	15,9	26,2	4215	4,9	15,2
5	13	30	200	17,8	9,1	17,3	30,1	4374	4,4	33,8
6	13	45	200	17,12	9,46	14,4	23,9	4389	3,6	21,2
7	13	90	200	16,35	9,92	15,6	31,7	4169	0,4	19,8
8	16	50	60	15,74	9,28	15,3	31,9	4197	4,4	18,1
9	16	50	200	15,30	9,30	13,8	26,5	4271	6,8	14,7
10	16	90	120	16,04	7,13	13,9	27,2	4512	6,2	10,5
11	28	50	60	15,70	8,01	13,8	27,5	4559	6,9	28,2
12	28	120	120	14,34	9,45	13,6	33,27	4612	3,9	18,7
13	28	50	200	12,88	11,06	13,3	30,35	4492	5,6	20,7

Као што се види из табlice 8 уз константан притисак мењали смо дужину парења од 20—120 min. При томе се показало да трајање притиска преко границе од 40—50 мин. није од већег значаја

за снижавање процента влаге, али да је од великог значаја за ступањ трошности. Трошност опада са порастом времена трајања притиска. На количину влаге у сушеном производу већи утицај има време трајања евакуације (огледи 2, 4, 7, 9, 10, 12 и 14).

Таблица 9 Table

Влага Moisture %	16,04
Пепео Ash %	7,13
Калорична вредност у <i>kcal/kg</i> одређена у калориметру Calorific value in <i>kcal/kg</i>	
Горња Gross	4743
Доња Net	4512
Трошност после квашења Degradation by abrasion after wetting %	10,5

Таблица 10 Table

%	комад Lumps			коцка Doubles		
	%	%	%	%	%	%
Влага Moisture	34,6	12,17	—	40,7	16,0	—
Пепео Ash	6,4	8,73	—	8,22	9,10	—
Хигро-влага Hygroscopic moisture	18,4	—	—	17,9	—	—
Сумпор укупан Sulphur total	—	2,05	—	—	2,01	—
Сумпор везан Sulphur in the Ash	—	0,99	—	—	1,02	—
Сумпор сагорљив Sulphur combustible	—	1,06	1,34	—	0,99	1,32
Кокс Coke	—	38,76	37,95	—	39,94	41,17
C-везан C-fix	—	30,03	37,95	—	30,84	41,17
Испарљиве материје Volatile matters	—	49,07	62,05	—	44,06	58,83
Сагорљиве материје Organic matters	—	79,10	100,0	—	74,90	100,0
Калорична вредност у <i>kcal/kg</i> одређена у калориметру Calorific value in <i>kcal/kg</i>						
Горња Gross	—	4721	5968	—	4533	6052
Доња Net	—	4513	—	—	—	—

Количина влаге коју сушени угаљ упија после потапања у воду у трајању од 24 часа зависи од дужине парења (огледи 1 и 2; 3 и 4). Квалитет добијеног продукта велењског лигнита дат је у табlici 9.

Полуиндустриско испитивање. За полуиндустриско испитивање сушења лигнита Велење добијено је 30 тона угља и то 15 тона комадног и 15 тона коцке.

Угаљ је због пута и стајања већ пре почетка испитивања био по површини испуцан. Из приспелог угља узете су средње пробе за анализе. Добијени резултати су дати у табlici 10.

Полуиндустриски је извршено седам огледа. Из огледа 1—4 узети су средњи узорци читавог огледа за испитивање квалитета производа после сушења, а из огледа 6 и 7 узети су узорци једног компактног комада чистог барског и силитног угља. За испитивања у генератору узета је средња проба из 3 тоне осушеног лигнита.

Огледи су рађени на 15 и 20 atm. При овом испитивању мењано је време парења, количина воде и време рада ротационе пумпе.

Резултати испитивања су дати у табlici 11.

Таблица 11 Table

Оглед — Test	P у атм. P in atm	Трајање парења мин. Duration of steam cooking min.	Влага — Moisture %	Пепео Ash %	Трошност		Кал. вредност		
					пре после		Горња	Доња	Б. в. п.
					квашења				
					Degradation by abrasion		Calorific value		
					before	after	Gross	Net	mafr
wetting		kcal/kg							
		%	%						
1	20	72	16,79	12,77	3,27	17,21	4687	4482	6226
2	20	60	17,84	9,29	3,55	18,67	—	—	—
3	20	40	18,35	6,88	3,62	19,6	4995	4805	6150
4	15	90	19,85	12,17	4,53	25,3	4752	4554	6090
6	пре сушења before drying		37,45	7,80	—	—	—	—	—
6a	15	60	19,2	9,65	2,94	21,65	—	—	—
6б	20	60	15,62	9,85	1,09	16,05	—	—	—
7	пре сушења before drying		22,85	1,95	—	—	—	—	—
7a	15	60	11,25	0,88	1,64	3,44	—	—	—
7б	20	60	10,94	0,78	1,46	1,84	—	—	—
Генератор: Generator:			15,12	9,79	—	—	4677	4438	6229

Уз константан притисак варирали смо време трајања парења од 40—90 минута. Из огледа 1, 2 и 3 види се утицај времена константног притиска на заосталу влагу и паралелно смањивање трошности. Тако у проби 1, где је време константног притиска 72 минута заостаје 16,79% влаге уз трошност после квашења од 17,21%. У проби 2 са 60 минута парења влага износи 17,84, а трошност после квашења 18,67%, док у проби 3, где парење износи

40 минута, имамо 18,35% влаге уз трошност од 19,6%. Важност радног притиска се види из огледа 4, јер је продукат добијен на радном притиску на 15 atm (парење 90 min) задржао 19,85% влаге, а трошност је порасла чак на 25,30%. Ови резултати су потврђени и резултатима из компактних комада ксилита и барског угља (огледи 6 и 7).

Квалитет добијених продуката је изнет у табlici 12.

Таблица 12 Table

%	Оглед 1 Test		Генератор — Large Cabbles	
	%	%	%	%
Влага Moisture	11,67	—	15,12	—
Пепео Ash	13,05	—	9,79	—
S укупан S total	2,35	—	2,03	—
S везан S in the Ash	1,11	—	1,16	—
S сагорљив S combustible	1,24	1,47	0,87	1,15
Кокс Coke	45,16	42,65	40,72	41,19
C — везан C — fix	32,11	42,65	30,93	41,19
Испарљиве материје Volatile matters	43,17	57,35	44,16	58,81
Сагорљиве материје Organic matters	75,28	100,0	75,09	100,0
Калорична вредност у kcal/kg Calorific value in kcal/kg				
Горња Gross	4687	6226	4677	6229
Доња Net	4482	—	4438	—

3. Испитивање лигнита из басена Косово

Испитивање могућности оплемењивања сушењем извршена су на три узорка: 1) јама Косово I, радилиште 71; 2) радилиште Водозбир и 3) јама Крушевац.

У излагању ће се изнети само резултати добивени на узорку из јаме Косово I радилиште 71. Испитивањем других двају узорака добивени су практично исти резултати.

Лабораториско испитивање. За испитивање употребљен је узорак од око 300 kg који претставља средњу пробу целог слоја. Из овог узета је средња проба за анализе, а резултати су дати у таблицама 13 и 14.

Таблица 13 Table

	%	%	%	%
Влага Moisture	13,31	50,00	—	—
Пепео Ash	16,02	9,24	18,48	—
<i>S</i> — укупан <i>S</i> — total	1,05	0,60	1,21	—
<i>S</i> — везан <i>S</i> — in the Ash	0,76	0,44	0,88	—
<i>S</i> — сагорљив <i>S</i> — combustible	0,29	0,16	0,33	0,41
Кокс Coke	46,90	27,05	54,10	43,70
<i>C</i> — везан <i>C</i> — fix	30,88	17,81	35,62	43,70
Испарљиве материје Volatile matters	39,79	22,95	45,90	56,30
Сагорљиве материје Organic matters	70,67	40,76	81,52	100,0
Калорична вредност у <i>kcal/kg</i> одређена у калориметру Calorific value in <i>kcal/kg</i>				
Горња Gross	4460	2572	5145	6311
Доња Net	4175	2154	4909	—

Таблица 14 Table

	%	%	%	%
Влага Moisture	13,86	50,00	—	—
Пепео Ash	15,92	9,24	18,48	—
<i>C</i>	44,93	26,08	52,16	63,99
<i>H</i>	3,77	2,19	4,38	5,40
<i>S</i> — сагорљив <i>S</i> — combustible	0,28	0,16	0,33	0,40
<i>C + N</i>	21,24	12,33	24,65	30,21

Таблица 15 Table

Оглед Test	P у атм. P in atm.	Време		Влага Moisture %	Пепео Ash %	Трошност		Сорпциони капацитет Sorption capacity %
		парења	евакуис.			пре	после	
		у минутима Duration of				квашења Degradation by abrasion		
		steam cooking	evacuating			before	after	
		у мин.	min			wetting		
						%	%	
1	15	80	20	18,68	8,44	3,55	11,27	30,62
2	15	60	20	14,0	23,78	11,60	21,20	28,71
3	15	40	20	18,44	8,05	4,61	13,74	28,01
4	15	20	20	22,23	7,41	7,43	12,65	31,58
5	15	20	60	19,20	7,36	5,63	7,53	26,92
6	15	60	60	15,12	9,72	14,31	20,40	33,28
7	15	10	20	23,07	13,94	7,38	12,65	37,51
8	20	60	20	15,09	10,85	4,37	8,36	27,12
9	20	40	20	17,11	9,59	6,30	8,80	25,11
10	20	20	20	17,24	8,27	5,92	6,25	25,00
11	20	20	60	16,39	12,54	3,74	4,45	25,34
12	20	40	20	16,99	10,88	6,31	13,60	29,18
13	30	40	20	10,72	13,93	5,89	14,09	22,17
14	35	40	20	9,65	20,57	12,71	18,00	21,18
15	20	60	20	14,72	—	—	16,92	—
16	20	40	20	17,35	—	—	16,64	—
17	20	20	20	17,51	—	—	23,25	—
18	15	20	60	19,08	—	—	22,76	—
19	20	20	60	16,40	—	—	19,79	—

У оквиру ових испитивања најпре смо тражили најповољније време парења и евакуисања на радним притисцима од 15 и 20 атм. Држећи константним 2 до 3 променљива фактора, покушали смо да пронађемо најповољније радне услове. Испитујући значај дужине парења на квалитет продукта нисмо могли да утврдимо сигурну правилност. Трошност после квашења код прелаза рада са 80 мин на 60 мин парења расте са 11,27% на 21,2% (огледи 1 и 2). Даља скраћивања времена парења на 40, 20 и 10 мин дала су производе трошности од 13,74%; 12,65% и 12,65%. По овим резултатима изгледа да време трајања није од значаја, уколико се држи границе од 40 до 10 мин. При преласку на радни притисак од 20 атм добијени производи имали су, са 60 мин парења, трошност од 8,3%, а са 40 и 10 мин парења 8,8% и 6,25% (огледи 3, 4 и 7 и огледи 8, 9 и 10 на 20 атм). Ови резултати били би довољни да се закључи да је најповољније време парења од 20 мин на радном притиску од 20 атм. Због изванредне нехомогености косовског лигнита поновили смо, у циљу провере резултата, огледе 8, 9 и 10. Код поновљених огледа (огледи 12, 15, 16 и 17) трошност је износила

16,92%; 16,64%; 13,60% и 23,25%. Под иначе истим радним условима (упореди огледе 8 и 15) трошност је скочила са 8,36% на 16,92%. Сличан скок је забележен и код огледа 9, 12 и 16. Код овог треба нагласити да и код поновљених огледа трошност не прелази 17% и квалитет продукта је задовољавајући. И треће, не само што је код огледа 10 и 17 највеће неслагање (16,25% и 23,25%), већ постоји контрадикторност и са закључком изведеним из огледа 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 и 10. Наиме, време парења од 20 мин више није најповољније. Испитивања другог фактора, времена евакуисања, извршено у огледима 4 и 5; 2 и 6; 10 и 11, показала су такође неправилности. Док производат огледа 4 има трошност од 12,65%, дотле овај из огледа 5, код кога је повећано време евакуисања на 60 мин, има далеко мању трошност, 7,53%. Насупрот овоме упоређење огледа 2 и 6 показује далеко слабије изражену зависност (21,2% и 20,4%). Огледи 10 и 11 су у складу са огледима 4 и 5. И овде би закључак био да су контролна испитивања оптималних услова дала задовољавајућу потврду горњих резултата. Међутим, поновљени огледи 5 и 11, и огледи 18 и 19 дали су изванредно велико неслагање. На крају испитивања ове серије прешли смо и на утврђивање значаја фактора — радни притисак. При овим огледима држали смо се услова огледа 3 и 9, јер је оглед 9 у три пута поновљеним анализама увек дао трошност испод 17%. Повећање радног притиска на 30 atm под истим радним условима дало је производат углавном истих квалитета. Битна разлика налази се само у повећању количине заостале влаге (производ из огледа 12 има 16,99% влаге, а из огледа 13 има 10,72%). Међутим, даље повећање радног притиска на 35 atm (оглед 14) дало је и знатно повећање процента трошности.

Анализе осушеног угља Косово I, радилиште 71, под условима огледа 12 дате су у таблицама 16 и 17.

Таблица 16 — Table
Оглед 12 Test

	%	%	%
Влага Moisture	17,03	—	—
Пепео Ash	10,90	13,14	
C	47,66	57,44	66,13
H	3,82	4,60	5,30
S — сагорљив S — combustible	0,26	0,31	0,36
O + N	20,33	24,51	28,21

Испитивање могућности сушења косовског лигнита показује да се најповољнији производат добија радом на 20 atm са дужином парења од 40 мин и евакуирања од 20 мин.

Таблица 17 Table
Оглед 12 Test

	%	%	%
Влага Moisture	16,79	—	—
Пепео Ash	10,93	13,14	—
S — укупан S — total	1,13	1,36	—
S — везан S — in the Ash	0,87	1,05	—
S — сагорљив S — combustible	0,26	0,31	0,36
Кокс Coke	44,75	53,78	46,79
C-везан — C-fix	33,82	40,64	46,79
Испарљиве материје Volatile matters	38,46	46,22	53,21
Сагорљиве материје Organic matters	72,28	86,86	100,0
Калорична вредност у kcal/kg одређена у калориметру Calorific value in kcal/kg			
Горња Gross	4691	5638	6490
Доња Net	4383	5390	—
Топивост пепела Ash fusion			
Тачка полулопте Hemispherical point	1330°		
Тачка разливања Fluid point	1345°		
Топивост пепела сировог узорка Ash fusion of raw coal			
Тачка полулопте Hemispherical point	1210°		
Тачка разливања Fluid point	1225°		

Пошто су више пута поновљени огледи дали продукте који се по особинама прилично разликују мишљења смо, и ако је квалитет истих задовољавајући, да је неопходно извршити полуиндустриске опите који би дали поузданије резултате.

4. Испитивање угља Осломеј — Кичево

Лабораториска испитивања. За ово испитивање употребљен је лигнит Кичевског басена крупноће 20—100 mm и то за радне притиске од 10,15 и 20 atm, средњи слој окна у експлоатацији, а за притиске од 25 и 30 atm из окна бр. 1.

Особине испитиваног лигнита изложене су у таблицама 18 и 19 за угаљ из окна у експлоатацији, а у таблицама 20 и 21 за угаљ из окна бр. 1.

Таблица 18 Table

	%	%
Влага Moisture	59,00	—
Пепео Ash	6,70	—
C	22,64	65,99
H	2,01	5,87
S — сагорљив S — combustible	0,15	0,43
O + N	9,50	27,71

Таблица 19 Table

	%	%
Влага Moisture	59,00	—
Пепео Ash	6,70	—
S — укупан S — total	0,42	—
S — везан S — in the Ash	0,27	—
S — сагорљив S — combustible	0,15	0,43
Кокс Coke	20,75	40,96
C — везан C — fix	14,05	40,96
Испарљиве материје Volatile matters	20,25	59,04
Сагорљиве материје Organic matters	34,30	100,0
Калоријна вредност у kcal/kg одређена у калориметру Calorific value in kcal/kg		
Горња Gross	2126	6191
Доња Net	1664	5877

Резултати испитивања напред наведених узорака изложени су у табlici 22.

Као што се види из таблице испитали смо важност радних притисака од 10, 15, 20, 25 и 30 atm, као и значај парења и евакуисања уз промену времена од 20 до 60 мин. Из добијених резултата извели смо следеће закључке.

Таблица 20 Table

	%	%
Влага Moisture	59,00	—
Пепео Ash	10,64	—
<i>C</i>	19,76	65,07
<i>H</i>	1,84	6,05
<i>S</i> — сагорљив <i>S</i> — combustible	0,25	0,83
<i>O</i> + <i>N</i>	8,51	28,05

Таблица 21 Table

	%	%
Влага Moisture	59,00	—
Пепео Ash	10,64	—
<i>S</i> — укупан <i>S</i> — total	0,45	—
<i>S</i> — везан <i>S</i> — in the Ash	0,20	—
<i>S</i> — сагорљив <i>S</i> — combustible	0,25	0,83
Кокс Coke	22,52	39,13
<i>C</i> — везан <i>C</i> — fix	11,88	39,13
Испарљиве материје Volatile matters	18,48	60,87
Сагорљиве материје Organic matters	30,36	100,0
Калорична вредност у <i>kcal/kg</i> одређена у калориметру Calorific value in <i>kcal/kg</i>		
Горња Gross	1873	6167
Доња Net	1420	5840

1) Лигнит из Кичевског басена веома је подесан за оплемењивање сушењем. Продукти свих огледа имају задовољавајућу механичку стабилност која варира у релативно уским границама.

2) Добијени продукти су веома стабилни. Трошност пре квашења се креће код свих огледа од 4,35% до 15,80%. При разматрању ових резултата важно је да се подвуче да са изузетком по једног узорка огледа 7 и 10 трошност свих осталих продуката са радних притисака од 10, 15 и 20 *atm* не прелази 8,48%. Из таблице 22 види се да је код виших радних притисака, 25 и 30 *atm*, трошност по правилу већа од 10%.

Таблица 22 Table

Оглед Test	P у атм.	Трајање		Влага Moisture	Пенео Ash	Трошност				
		парења	евак.			пре	после	после 7 дана		
		мин.	мин.			квашења				
		Duration min. of				Degradation by abrasion				
		steam cooking				evacuating		before	after	after 7 days
		%	%			%	%	%		
1	10	20	20	25,8	11,07	5,60	7,50	11,90		
				25,25	10,00	5,90	8,68	11,70		
2	10	20	60	22,70	7,13	6,60	12,20	10,45		
				22,60	11,30	5,95	12,45	12,30		
				22,30	12,80	5,15	9,85	11,95		
3	10	60	20	24,00	10,17	7,18	8,10	10,50		
				26,80	10,39	5,73	8,52	10,30		
4	10	60	60	21,00	10,80	6,44	7,10	8,40		
				21,90	9,72	7,85	8,35	11,70		
5	15	20	20	22,20	6,28	4,76	9,00	9,70		
				21,10	9,08	5,14	9,80	8,20		
6	15	20	60	17,10	18,25	6,85	9,25	10,50		
				16,58	9,80	7,00	9,50	9,88		
				16,39	8,45	6,45	8,52	10,85		
7	15	60	20	16,50	24,60	8,05	10,60	9,39		
				15,90	20,60	10,30	7,00	8,58		
8	15	60	60	17,80	13,90	4,96	9,50	9,75		
				17,30	12,35	7,65	9,70	7,84		
9	20	20	20	17,11	8,88	5,69	6,40	9,12		
				16,80	8,10	7,35	12,70	11,10		
10	20	20	60	13,50	10,85	10,20	7,20	6,80		
				14,50	12,35	7,35	6,75	10,15		
11	20	60	20	15,25	10,10	8,48	6,85	6,37		
				14,80	9,75	7,31	6,12	7,29		
12	20	60	60	10,60	9,50	6,25	5,61	6,64		
				11,00	10,13	7,50	6,13	6,86		
13	25	20	20	15,40	15,00	11,30	8,10	10,39		
				14,30	12,80	9,42	5,70	10,17		
14	25	20	60	14,10	13,39	10,00	7,12	14,00		
				14,58	18,59	10,60	8,82	14,71		
15	25	60	20	14,40	13,44	11,29	10,48	13,30		
				12,10	16,20	11,10	8,28	16,27		
16	30	20	20	13,30	20,70	14,60	11,48	14,57		
				12,75	17,55	15,80	9,85	14,59		

Трошност се после квашења сушеног лигнита није битно променила и не прелази 12,70%.

Испитивања механичке стабилности, извршена на продуктима после излагања атмосферским утицајима у трајању од 7 дана

потврдила су да виши радни притисци нису пожељни (25 и 30 atm). Продукти добивени на радном притиску од 10 atm имали су трошност 11,01%. За продукте третиране на 15, 20, 25 и 30 atm овај просек износи 9,64%; 8,04%; 13,12% и 14,58%.

Упоредна анализа трошности показује да су најбољи производи добијени на притисцима од 15 и 20 atm.

3) При истом трајању дејства паре у истом времену евакуисања повишење радног притиска има за последицу снижење влаге (огледи 1, 5, 9 и 16; 2, 6, 10 и 14; 3, 7, 11 и 4, 8 и 12). Овај значај радног притиска је нарочито важан за радне притиске до 20 atm (огледи 1, 5 и 9; 4, 8 и 12). Утицај радног притиска повећањем изнад 20 atm је знатно мањи (огледи 10 и 14; 11 и 15; 9, 13 и 16).

4) Дужина трајања радног притиска није од нарочитог значаја за снижење количине влаге са изузетком огледа 5 и 7; 10 и 12 (огледи 1 и 3; 2 и 4; 4, 6 и 8; 9 и 11; 13 и 15).

5) Време евакуације је важно за снижење садржаја влаге (огледи 1 и 2; 3 и 4; 5 и 6; 9 и 10; 11 и 12; 13 и 14). Од значаја је да се подвуче да су за квалитет продукта битни радни притисак и време евакуације. Уколико су ови фактори већи, утолико је проценат заостале влаге, при осталим истим условима, нижи.

Најповољнији услови за оплемењивање кичевског лигнита сушењем су радни притисак од 20 atm, парење 60 мин и евакуирање 20 мин.

Резултати испитивања квалитета добијеног продукта дати су у таблицама 23 и 24.

Таблица 23 Table

	Оглед 11 Test		Оглед 11a Test	
	%	%	%	%
Влага Moisture	15,06	—	12,69	—
Пенео Ash	10,08	—	9,29	—
C	50,84	67,94	53,56	68,65
H	3,84	5,13	4,11	5,27
S — сагорљив S — combustible	0,58	0,76	0,24	0,31
O + N	19,58	26,17	20,11	25,17

У циљу провере лабораторских закључака о механичкој стабилности осушеног лигнита Кичево урађено је 10 огледа под оптималним условима са угљем из горњег и доњег слоја окна у експлоатацији. После дводневног излагања атмосферским утицајима овај производат смо снимили и упоредили са снимком свежег сировог лигнита и снимком сировог лигнита после двоневог излагања истим атмосферским утицајима. Упоредњем већ ових снимака запажене су следеће карактеристике: 1) сирови лигнит (слика 3) се одликује потпуном механичком компактнoшћу и

Таблица 24 Table

	Оглед 11 Test		Оглед 11a Test	
	%	%	%	%
Влага Moisture	15,18	—	12,97	—
Пепео Ash	10,07	—	9,26	—
S — укупан S — total	1,16	—	0,79	—
S — везан S — in the Ash	0,58	—	0,55	—
S — сагорљив S — combustible	0,58	0,76	0,24	0,31
Кокс Coke	42,54	43,44	44,08	44,77
C — везан C — fix	32,47	43,44	34,82	44,77
Испарљиве материје Volatile matters	42,28	56,56	42,95	55,23
Сагорљиве материје Organic matters	77,45	100,00	77,77	100,00
Калорична вредност у kcal/kg одређена у калориметру Calorific value in kcal/kg				
Горња Gross	4716	6309	4995	6423
Доња Net	4418	6032	4695	6138

нема никакве пукотине; 2) сирови лигнит после дводневног дејства атмосферских утицаја има по целој својој површини неправилне уздужне, попречне, хоризонталне и вертикалне пукотине. Пукотине су маркантне, али још не сувише дубоке (слика 2 и 3). Угаљ оплемењен сушењем има искључиво хоризонталне пукотине (сл. 1).

Узорци 1 и 2 били су изложени даљим десетодневним атмосферским утицајима. Температура се кретала за то време од 20,4 до 38,7° са јаким падавинама. Под овим условима стајања узорци су задобили следеће промене:

а) узорак оплемењивања продукта је задржао потпуно исте особине које је имао и одмах после оплемењивања (слике 1 и 4).

Просејавањем на сити 20 *mm* утврђено је да оплемењени угаљ после дванаестодневног стајања на сунцу има свега 2,1% крупноће испод 20 *mm*;

б) узорак сировог лигнита одликује се великом механичком нестабилношћу. Све пукотине су веома напредовале, а узорак је знатно распаднут (слике 2, 3 и 5). Просејавањем на сити од 20 *mm* утврђено је да сирови угаљ после дванаестодневног стајања на сунцу има 34,0% зрна испод 20 *mm*.

На бази напред наведених резултата види се да је метода сушења кичевског лигнита погодна за добијање квалитетног продукта.

Основне карактеристике овог продукта су:

Влага	15,00%
Пепео	9,90%
Трошност после квашења	6,50%
Калорична вредност у $kcal/kg$ одређена у калориметру	
Доња	4500

Квалитет осушених њродукаша Колубаре, Велења, Косова и Кичева

Упоређењем добијених продуката колубарског, велењског, косовског и кичевског лигнита са њиховим сировим узорцима види се да се оплемењивањем сушењем постиже следеће.

1) Повећање калоричне вредности: а) код Колубаре са 2350 $kcal/kg$ на 4115 $kcal/kg$; б) код Велења са 2019 $kcal/kg$ на 4512 $kcal/kg$; в) код Косова I радилиште 71 са 2154 $kcal/kg$ на 4383 $kcal/kg$ и г) код кичевског лигнита са 1664 $kcal/kg$ на 4500 $kcal/kg$.

Ово повећање калоричне вредности последица је снижења процента влаге, а само делимично и вештачког угљенисања уз издвајање CO_2 , хемиски везане воде, итд.

2) Снижење процента влаге (релативно уклањање влаге): а) код Колубаре са 50% на мање од 20%; б) код Велења са 44,2% на 16,0%; в) код Косова са 50% на 17,0% и г) код Кичева са 59,0% на 15,0%.

3) Повећање процента угљеника на чисту угљену материју: а) код Колубаре са 67% на 68%; б) код Велења са 64,8% на 66,6%; в) код Косова са 64,0% на 66,1% и г) код кичевског лигнита са 66,0% на 68,7%.

4) Смањење процента кисеоника, односно $O+N$ на чисту угљену материју: а) код Колубаре са 28,2% на 27,2% ($O+N$); б) код Велења са 30,3% на 26,2%; в) код Косова са 30,2% на 28,2% ($O+N$) и г) код кичевског лигнита са 27,7% на 25,8% ($O+N$).

5) Повећање калоричне моћи на чисту угљену материју: а) код Колубаре за 225 $kcal/kg$; б) код Велења за 174 $kcal/kg$; в) код Косова за 189 $kcal/kg$ и г) код Кичева за 261 $kcal/kg$.

Код свих угљева ово повећање топлотне моћи је мерило степена вештачког угљенисања.

6) Смањење сорпционог капацитета и хигро-влаге: а) код Колубаре смањење хигро-влаге са 18,9% на 14,7% и смањење сорпционог капацитета (апсолутно уклањање воде) са 50,0% на 26,5%; б) код велењског лигнита смањење хигро-влаге са 18,6% на 13,9% и смањење сорпционог капацитета са 44,2% на 29,5%; в) код Косова смањење сорпционог капацитета са 50,0% на 29,0% и

7) Трошност: а) код Колубаре 17,3%; б) код Велења 10,5%; в) код Косова 13,6% и г) код Кичева 6,5%.

Анализом изнетих резултата може се закључити да је оплемењивање сушењем наведених угљева праћено:

1) иреверзибилним апсолутним уклањањем воде у степену који одговара смањењу укупног капиларног простора и услова рада, а оно је изражено разликом између грубе влаге и сорпциског капацитета;

2) релативним уклањањем воде које зависи од: а) радног притиска и температуре и б) услова под којима угаљ лагерије;

3) стицањем задовољавајуће механичке стабилности повећањем дејства кохезионих сила (квалитативно и квантитативно);

4) равномерном дехидратацијом капиларне воде и смањењем порозитета уз смањење крипто пора.

Физичке и хемиске промене

Испитујући физичке и хемиске промене, које су проузроковане оплемењивањем сушењем дошли смо до следећих закључака

Физичке промене (8)

1) Стварна густина сирових лигнита сушењем повећана је: а) са 1,312 Велење-ксилит на 1,420 Велење-ксилит 20 *At* и са 1,218 Колубара-ксилит на 1,364 Колубара-ксилит 20 *At* и б) 1,394 Велење барски на 1,567 Велење-барски 20 *At*; односно са 1,304 Колубара-барски на 1,538 Колубара-барски 20 *At*.

2) Унутрашња површина мерена методом топлоте квашења износи: 188 m^2 за Велење-ксилит, сиров; 143 m^2 за Велење-ксилит 20 *At*; 399,5 m^2 за Велење-барски, сиров и 310 m^2 за Велење-барски 20 *At*.

3) Сорпција капиларном кондензијом износи 117,3 код сировог велењског ксилита, а 97,1 cm^3 код ксилита са 20 *At*, односно 183,2 cm^3 код сировог Велења-барски узорак, а 165,9 cm^3 код истог узорка са 10 *At*.

Имајући у виду ове и већ објављене резултате (1) сматрамо да може даље да се закључи:

1) да је метода оплемењивања сушењем праћена контракцијом угљене материје уз смањење доступности порне површине;

2) да ксилитне партије имају знатно једноличнији порни распоред од барских делова (правци сорпциских криви, сл. 6 и 7) и

3) да су петрографске групе од великог значаја за механичку стабилност.

Испитујући термичке криве разлагања (9) утврдили смо да код понтских угљева имамо почетак наглог разлагања на 20 *At*, а да се максимална брзина декомпозиције угљене материје налази на око 330°.

Пошто су повишени притисци (код Косова 35 *At*, а код Кичева 30 *At*) проузроковали пораст трошности, а овим притисцима

одговарају температуре од 241,4 и 232,7°, мишљења смо да је ово последица нагле декомпозиције. Разлагање лабилних компонената и периферних радикала проузрокује пуцање и нестабилност угљене материје (трошност пре квашења је повишена код Косова са 5,32% — 20 At на 12,71% — 35 At, а после квашења са 8,39% — 20 At на 18,0% — 35 At, односно код Кичева са 6,52% — 20 At, на 15,20 — 30 At и са 9,55 — 20 At на 10,66% — 30 At). Нарочито је упадљиво смањење стабилности пре квашења које је више од 130%.

Хемиске промене

Испитивање елементарног састава сирових оплемењених продуката показује смањење процента кисеоника, а повећање процента угљеника. Међутим, ове промене нису значајне (в. табл. 14).

Термичке криве разлагања понтских угљева (10) показују да узорци оплемењени на радним притисцима од 10—20 At нису променили особине испарљивих материја. Наиме, испарљиве материје су задржале исти почетак и максимум уз релативно мало смањење количине разлагања.

Сматрамо да су ови резултати довољни као потврда да хемиске промене прате оплемењивање сушењем, али да су мале.

Употреба сушеног лигнита

У циљу утврђивања могућности употребе сушеног лигнита, вршена су испитивања сагоревања овога у локомотивском котлу као и газификација у генератору.

Испитивања сагоревања сушеног лигнита под локомотивским котлом која је вршило Машински институт САН (6) показала су, да је сушени лигнит из Колубаре раван нашим најбољим мрким угљевима.

Огледи газификације сушеног лигнита у генератору које је вршило Предузеће „Рудник“ показали су да не постоји разлика између сушеног лигнита и мрког угља при употреби у генератору.

И з в о г

Испитана је могућност сушења под притиском у аутоклаву лигнита из басена: Колубара, Косово, Велење и Кичево.

Утврђени су оптимални услови за добивање сушеног лигнита физичких особина које омогућују његову рационалну употребу.

Дате су хемиске анализе сирових лигнита и сушених продуката.

Констатоване су хемиске промене које настају као последица сушења под притиском.

Изложени су резултати испитивања физичких промена.

Институт за угљ
Београд

Примљено 2 августа 1956

S U M M A R Y

Refining by drying of Lignite Kolubara, Velenje, Kosovo and Kičevo

by

Božidar Popović and Ljubomir Novaković

In the beginning and the theoretical part of this paper is given the theoretical basis of the Fleissner method for the improvement of coal by drying.

The authors have established the physical and chemical changes of the coal substance effected by drying.

The physical change of lignite matter has been researched on every sample with true density, internal surface area (with heat of wetting), sorption with capillar condensation and degradation by abrasion.

By the research of elementary composition and of the thermal decomposition the degree of chemical change produced with drying has been established.

In the practical (technical) part of this note we give the results of the laboratory and semi-industrial researches on the possibility of the improvement by drying of the following lignites: Kolubara, Velenje, Kosovo and Kičevo.

Institut of Coal
Beograd

Received August 2, 1956

Литература

- 1) *Новаковић, Љ.*, Зборник радова Геолошког института »Јован Жујовић«, VII, 128 (1954)
- 2) *Fleissner, H.*, Sparwirtschaft, 10/11, (1927) 499, 557.
- 3) *Klein, H.*, Braunkohle, 29, 1, 21 (1930)
- 4) *Rosin, P.*, Braunkohle, 29, 649 (1929)
- 5) *Simek, B., Ružička, A.*, Mitteilungen des Kohlenforschungsinstituts, Prag, 1, 355 (1931—1933)
- 6) *Величковић, Д.*, Зборник радова Машинског института САН, 24, 4, 69 (1952)
- 7) *Jeppelt, A.*, Службени извештај, Београд, 1953
- 8) *Новаковић, Љ.*, Саопштење на V Саветовању хемичара НРС, Београд, (1956)
- 9) *Пойовић, Б., Новаковић Љ.*, Гласник хемиског друштва, Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 515 (1956)

ФЛОТАЦИЈА УГЉА ИЗ РУДНИКА »РТАЊ« И »ЈЕРМА« ДОМАЋИМ И СТРАНИМ ФЛОТАЦИОНИМ СРЕДСТВИМА

од

МИРЕ МИТРОВИЋ

Ова испитивања су извршена са циљем да се утврди могућност чишћења угља из рудника Ртањ и Јерма путем флотације и добијања чистог угља са што нижим садржајем пепела.

Пошто оба испитивана угља садрже доста сумпора, а нарочито пирита, то је отстрањивање пирита из угља било такође један од наших задатака.

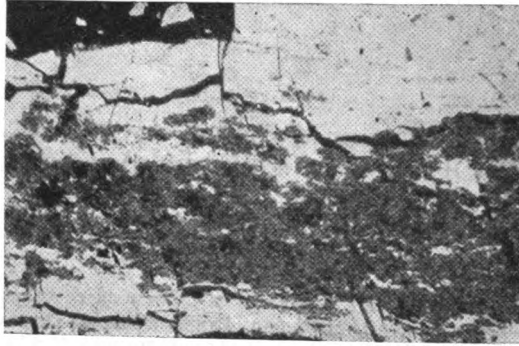
Паралелно са наведеним радовима требало је испитати вредност и примену неких домаћих флотационих средстава. У ту сврху извођени су огледи флотације под истим условима домаћим и страним флотационим реагенсима.

Особине испитиваног угља

Образовање угља из рудника Ртањ (IX слој) пада у Сенон — Горња креда (11). Услед снажних тектонских поремећаја угаљ је јако издробљен и пун страних примеса: глина, калцит и пирит (слика 1 и 2). Пирит се јавља претежно у виду ситно-зрнастих конкреција са пречником зрна од 0,03 до 0,1 *mm* (микроскопски налаз). Угаљ је црне боје, сјајан и врло трошан. По петрографском саставу је кларит поред кога има око 15% витрита. Садржај испарљивих материја износи 24,8%. Од 5,7% укупног сумпора на неоргански сумпор отпада 4,3%. Пепео у угљу (на 105°) износи 29,9%. Састав пепела је кисео. Збир SiO_2 и Al_2O_3 је 51,6%, а CaO и MgO 15,8%. Садржај угљеника је 86,5%, а водоника 4,5%. У табелици 1 су дати елементи који карактеришу овај угаљ и који га сврставају у групу камених угљева.

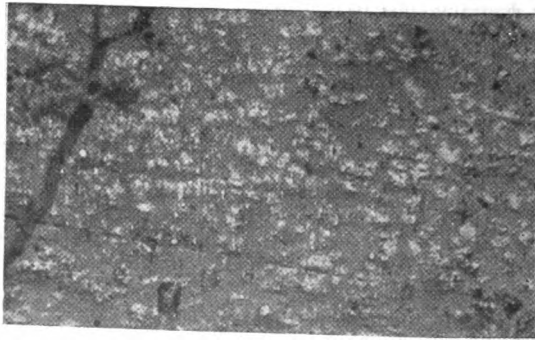
Постанак угља из рудника Јерма пада у Доњи лијас — Јура (12). Угаљ је издробљен услед тектонских поремећаја. Боје је црно сиве и има графитни изглед. Лако је ломљив. Има доста јалових пратилаца и то: калцијумкарбонат, глину и пирит (слика 3 и 4). Према микроскопском налазу пирит се јавља у виду ситно-зрнастих конкреција са пречником зрна од 0,02—0,09 *mm*. По петрографском саставу угаљ је кларит поред кога има око 26% витрита.

Укупан сумпор у угљу износи 4,0% од чега је 1,9% неоргански. Процент испарљивих материја је 21,2%. Садржај пепела (на 105°) је 34,8%. Састав пепела је кисео. Збир SiO_2 и Al_2O_3 је 73,45%



Слика 1 Abb.

Р та њ. Глиновита супстанца (сива) у угљу
(Одб. светл. — Пов. $\times 176$ — уље)
R та њ. Tonschiefer in der Kohle (dunkelgrau)
(Auflicht. — Ver. $\times 176$ — Öl)



Слика 2 Abb.

Р та њ. Кларит са пиритском импрегнацијом и калцитском жицом
(Одб. светл. — Пов. $\times 176$ — уље)
R та њ. Clarit, feinkonkretionärer Schwefelkies und Kalkspat
(Auflicht. — Ver. $\times 176$ — Öl)

а CaO и MgO 9,54%. Према елементарној анализи угљеника у угљу има 87,1%, а водоника 4,2% (таблица 1). Из напред наведених особина произилази да угаљ из рудника Јерма припада групи камених угљева.

Начин испитивања

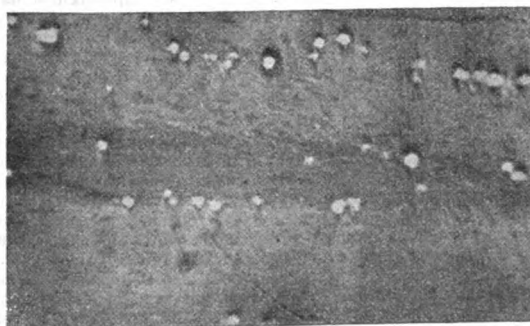
За испитивање су употребљавани средњи узорци равног угља. Обзиром на велику прораслост угља са јаловином, дробили смо за флотирање угаљ у млену са куглама на зрновитост од 1,0 — 0,0 *mm*; 0,75 — 0,0 *mm*; 0,5 — 0,0 *mm*; 0,3 — 0,0 *mm* и 0,15 — 0,0 *mm*. На испитеним узорцима извршили смо анализе сејања (табл. 3 и 3а) и огледе флотације. У фракцијама анализе сејања



Слика 3 Abb.

Јерма. Глиновита супстанца (сива) у угљу
(Одб. светл. — Пов. $\times 176$ — уље)

Јерма. Tonschiefer in der Kohle (dunkelgrau)
(Auflicht. — Ver. $\times 176$ — Öl)



Слика 4 Abb.

Јерма. Пиритска импрегнација витрита
(Одб. светл. — Пов. $\times 176$ — уље)

Јерма. Vitrit mit feinkoncretionärem Schwefelkies.
(Auflicht. — Ver. $\times 176$ — Öl)

Таблица 1 Tabelle

Рудник Grube	Ртањ IX слој Rtanj, Flöz IX	Јерма Jerma
Влага Wasser %	1,8	3,8
Пепео (на 105°) Asche %	29,9	34,8
S (на 105°) Gesamtschwefel %	5,7	4,0
Органски сумпор Org. Schwefel %	1,4	2,1
Неоргански сумпор Anorg. Schwefel %	4,3	1,9
Испарљиве материје (без влаге, без пепела) % Flüchtige Bestandteile (waf)	24,8	21,2
C (без влаге, без пепела) % (waf)	86,5	87,1
H (без влаге, без пепела) % (waf)	4,5	4,2
S sag. (без влаге, без пепела) % Verbr. Schwefel (waf)	6,1	4,1
O + N (без влаге, без пепела) % (waf)	2,9	4,6
SiO ₂ %	39,4	44,2
Fe ₂ O ₃ %	18,0	7,2
Al ₂ O ₃ %	12,2	29,25
CaO + MgO %	15,8	9,54
SO ₃ %	11,6	7,34

одређен је садржај пепела. На средњим узорцима здробљеним на величину зрна 0,50—0,0 mm извели смо два тока флотирања. У првом току издвојили смо чист угаљ од јаловине. У другом току самлели смо чист угаљ (зрновитост 0,50—0,0 mm) на величину зрна 0,15—0,0 mm и поново флотирали. Да би упознали особине угља, односно могућност одвајања јаловине из угља, израдили смо на средњим узорцима анализе пливања и тоњења. Резултати анализе P-T дати су у табlici 4.

Флотацију смо изводили са густином пулпе од 200 gr/l и при pH = 7,4. (Изузетак је оглед бр. 5 где је вредност pH износила 10 због додатка креча). По завршеним огледима отфилтрирали смо воду из концентрата помоћу водене вакум пумпе и сушили концентрате на 105° до константне тежине. У концентратима је одређен садржај пепела и по потреби укупан сумпор. Код свих огледа евидентирано је време флотирања и потрошња флотационих средстава. Експерименти флотације праћени су микроскопским посматрањем зрна угља из концентрата и јаловине. У ту сврху правили смо и препарате угља у смоли и снимили карактеристичне примере. Преглед резултата флотирања дат је у таблицама 5 и 5а, 6 и 6а. Огледи рефлотирања приказани су графички по Henry-Reinhardt-у на сл. 5 и 8.

Ћелија у којој смо изводили флотацију је лабораториског типа, широка је 78 mm, а пречник импелера износи 50 mm. Брзина обртања импелера је 700 обртаја у минути. Удувавање ваздуха у ћелију врши се са стране импелера. Запремина ћелије је 2 l.

Као флотациона средства употребљавали смо стране и домаће производе. Радили смо са немачким уљима, домаћим уљима и калијумбутилксантатом. За дисперзију иловаче користили смо водено стакло, а за депримирање

пирита креч. Уље и водено стакло додавали смо у ћелију у виду капљица, а ксантате и креч као 10%-ни раствор. Од немачких уља имали смо на расположењу »Carbopol« и »Gefanol« флотациона уља фирме Ekof-Vochum. Спец. тежина на 20° Carbopol-а износи 0,98 а Gefanol-а 1,09. Carbopol садржи 1,2% воде а Gefanol 2,2%. Од домаћих уља користили смо продукте суве дестилације дрвета из Теслића. Спец. теж. југословенског уља А на 20° је 0,92 а уља Б 1,06. Подаци о уљима изложени су у табlici 2.

Таблица 2 Tabelle

Уље Öl	Гефанол G	Карбонол C	Југ. уље Југ. Öl A	Југ. уље Југ. Öl B
Спец. теж. на 20° Spez. Gew. /20°/	1,09	0,98	0,92	1,06
Вода % Wasser	2,2	1,2	—	—
Тежина kg: Gewicht kg				
a/ 20 капљица Tropfen	0,468	0,450	0,372	0,522
b/ 1 капљица Tropfen	0,023	0,022	0,018	0,026
Цена: Preis				
1 kg	0,65 DM	0,72 DM	150 дин. — Din.	45 дин. — Din

Резултати

Резултати анализа пливања и тоњења (таблица 4) показују да се из угља Ртањ и Јерма не може добити већа количина чистог продукта са малим садржајем пепела. На спец. теж. 1,5 добија се из угља Ртањ 37,0% продукта са 11,5% пепела (105°) а из угља Јерма 40,0% са 10,9% пепела. Фракција, одвојена из угља Ртањ на спец. теж. 1,8 износи 80,9% и садржи 21,5% пепела. Удео фракције исте спец. тежине код угља Јерма је 66,3%, а пепео 17,9%. Тежински износ јаловине одвојене на спец. теж. већој од 1,8, код угља Ртањ је 19,1%, а код угља Јерма 33,7%. Јаловина првог угља садржи 69% пепела а другог 66,4%.

Из анализа сејања, извршених на средњим узорцима угља зрновитости 1,0—0,0 mm; 0,75—0,0 mm; 0,5—0,0 mm; 0,3—0,0 mm и 0,15—0,0 mm (таблице 3 и 3а) се види да зрна крупноће 1,0—0,75 mm као и 0,75—0,5 mm садрже доста пепела и то код Ртања око 32%, а код Јерме 59,9—47,2%. Садржај пепела у зрнима величине испод 0,5 mm је нижи него у претходним, али још увек висок. Из микроскопске студије зрна угља свих фракција анализе сејања следује да је највећи део зрна угља срастао са јаловином, да је мали проценат зрна чистог угља и да има доста ситних честица чисте јаловине.

Таблица 3 Tabelle
Р-гавь IX слој — Rianj, Flöz IX

Вел. зрна mm Körnung mm	1,0—0,0 mm		0,75—0,0 mm		0,50—0,0 mm		0,3—0,0 mm		0,15—0,0 mm	
	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %
1,0 — 0,75	13,4	31,1	—	—	—	—	—	—	—	—
0,75 — 0,5	26,1	30,4	25,2	31,6	—	—	—	—	—	—
0,5 — 0,2	28,4	31,1	33,6	32,2	—	—	—	—	—	—
0,5 — 0,3	—	—	—	—	32,9	33,4	—	—	—	—
0,3 — 0,2	—	—	—	—	18,3	30,4	23,3	36,9	—	—
0,2 — 0,1	13,1	26,8	17,7	27,9	26,7	26,0	—	—	—	—
0,2 — 0,15	—	—	—	—	—	—	19,9	29,6	—	—
0,15 — 0,1	—	—	—	—	—	—	15,6	27,0	31,9	35,6
0,1 — 0,0	19,0	27,2	23,5	26,3	22,1	25,8	41,2	26,9	68,1	28,4
Укупно - gesamt	100,0	29,6	100,0	29,9	100,0	29,2	100,0	29,7	100,0	30,6

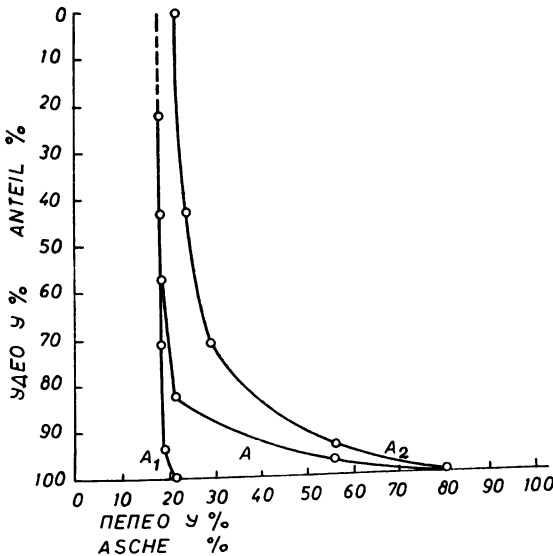
Таблица 3 а Tabelle
Јерма — Јерма

Вел. зрна mm Körnung mm	1,0—0,0 mm		0,75—0,5 mm		0,5—0,2 mm		0,3—0,1 mm		0,15—0,0 mm	
	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %	удео Anteil %	пепео Asche %
1,0 — 0,75	9,6	59,9	—	—	—	—	—	—	—	—
0,75 — 0,50	19,6	47,7	26,3	47,2	—	—	—	—	—	—
0,50 — 0,20	24,2	32,9	31,2	36,4	18,0	46,2	—	—	—	—
0,50 — 0,30	—	—	—	—	15,5	36,9	22,7	47,0	—	—
0,30 — 0,20	—	—	—	—	27,4	35,0	—	—	—	—
0,20 — 0,10	18,2	26,4	15,3	23,3	—	—	17,3	34,8	—	—
0,20 — 0,15	—	—	—	—	—	—	15,0	30,0	22,7	39,5
0,15 — 0,10	—	—	—	—	—	—	45,0	29,3	77,3	32,9
0,10 — 0,0	28,4	25,1	27,2	26,4	39,1	26,8	100,0	34,3	100,0	34,3
Укупно - gesamt	100,0	34,8	100,0	34,5	100,0	34,1	100,0	34,3	100,0	34,3

Таблица 4 Tabelle

Спец. теж. Spez. Gew.	Ртањ IX слој — Rtanj, Flöz IX				Јерма — Jerma			
	Удео Anteil %	Пепео на 105° Asche %	Σ удео Σ Anteil %	Σ пепео Σ Asche %	удео Anteil %	пепео на 105° Asche %	Σ удео Σ Anteil %	Σ пепео Σ Asche %
-1,5	37,0	11,5	37,0	11,5	40,0	10,9	40,0	10,9
1,5—1,8	43,9	30,0	80,9	21,5	26,3	28,7	66,3	17,9
+1,8	19,1	69,0	100,0	30,6	33,7	66,4	100,0	34,3
	100,0				100,0			

Огледи флотације изведени на угљу Ртањ зрновитости 1,0—0,0 mm дају са страним уљима 60,0—67,7% продукта са 21,1—21,4% пепела, са домаћим уљима 60,2—62,1% продукта са 20,9—21,1%

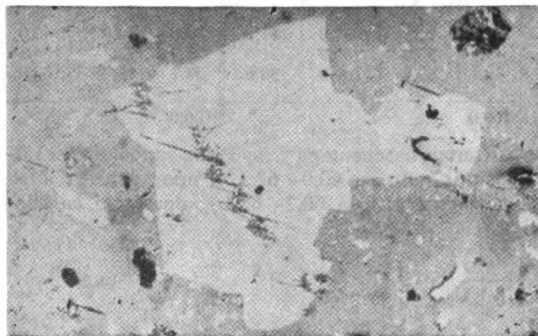


Слика 5 Abb.

- A — Крива граничних слојева угља,
A₁ — Крива средњег садржаја пепела у угљу,
A₂ — Крива средњег садржаја пепела у јаловини
A — Verwachsungskurve,
A₁ — Kurve des durchschnittl. Aschengehaltes der Kohle,
A₂ — Kurve des durchschnittl. Aschengehaltes der Berge

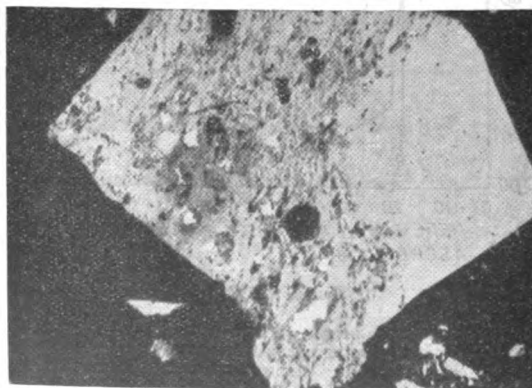
пепела а са ксантатом 57,7% са 20,6% пепела. Удео јаловине код свих огледа креће се од 32,3—42,3%, а садржај пепела у јаловини од 43,4 до 48,3%. Потрошња страних флотационих уља на 1 t

угља износи 450—468 g, домаћих 372—522 g а ксантата и креча 1 kg+900 g. Вредност страних уља потрошених за флотирање 1 t угља је 0,32—0,34 DM а домаћих 25—53 дин. Потрошња страних и домаћих уља као и вредност истих крече се у економски дозвољеним границама. Велика потрошња ксантата као и висока цена



Слика 6 Abb.

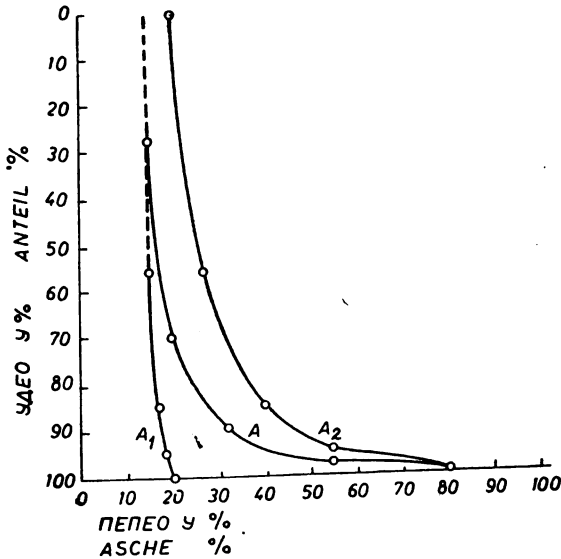
Ргањ. Витрит (бео) са пиритом у средини
(Одб. светл. — Пов. $\times 360$ — уље)
R t a n j. Vitrit (weiss), Schwefelkies in der Mitte
(Auflicht. — Ver. $\times 360$ — Öl)



Слика 7 Abb.

Ргањ. Витрит (бео) остало кларит са глином и пиритом
(Одб. светл. — Пов. $\times 320$ — уље)
R t a n j. Vitrit (weiss), Clarit mit Ton und Schwefelkies.
(Auflicht. — Ver. $\times 330$ — Öl)

ових не оправдава чишћење угља ксантатима. Из огледа бр. 1, 2, 3 и 4 таблица 5 се види да домаћа уља дају приближно исте резултате флотирања као и страна и да могу потпуно да замене страна уља. Резултати експеримената бр. 1, 2, 3, 4, 5 (таблица 5) показују да се путем флотације из угља Ртањ иситњеног на величину зрна 1,0—0,0 mm добија производ са високим садржајем



Слика 8 Abb.

- A — крива граничних слојева угља,
- A₁ — крива средњег садржаја пепела у угљу и
- A₂ — крива средњег садржаја пепела у јаловини
- A — Verwachsungskurve,
- A₁ — Kurve des durchschnittl. Aschengehaltes der Kohle,
- A₂ — Kurve des durchschnittl. Aschengehaltes der Berge

пепела, око 21%, и јаловина са ниским садржајем пепела, 43,4—48,3%. Најбоље резултате дао је оглед бр. 6 извршен са домаћим уљем и воденим стаклом на угљу самлевеном на величину зрна од 0,75—0,0 mm и то 75,2% продукта са 21,1% пепела. Садржај сумпора у овом продукту износи 4,7%, што је за 1% ниже од сумпора у полазном угљу. Јаловина огледа бр. 6 има 57,0% пепела. Огледи флотације извршени на угљу иситњеном на величину зрна 0,5—0,0 mm; 0,30—0,0 mm и 0,15—0,0 mm дали су слабије резултате од претходних огледа. Код ових огледа добили смо продукте са већим тежинским износом (77,3—87,5%) и са већим садржајем пепела. Време флотирања је нешто дуже (20 минута) од времена код претходних огледа. Потрошња флотационих средстава била је

Таблица 5 Tabelle
 Резултати флотације-Ргав IX слој — Flotationsergebnisse-Rgav IX, Flöz I

Оглед Бр. Versuch Nr.	Зрновитост mm Körnig mm	Концентрат			Сумпор укупан Gesam- schwefel	Јаловина			Време флотирања мин. Flotations- dauer Min.	Флотационо средство		Цена на 1 угља Preis pro 1 t Kohle
		удео Konzentrat	пепео Asche	%		удео Berge	пепео Asche	%		врста Flotationsmittel	број капљица Tropfenzahl	
1	1,0 — 0,0	60,0	21,4	—	40,0	43,3	15	G	6	468	0,32 DM	
2	1,0 — 0,0	67,7	21,1	—	32,3	48,3	14	C	6	450	0,34 DM	
3	1,0 — 0,0	60,2	20,9	—	39,8	43,7	14	A	6	372	53 ден. Din.	
4	1,0 — 0,0	62,1	21,1	—	37,9	44,3	15	B	6	522	25 ден. Din.	
5	1,0 — 0,0	57,7	20,6	—	42,3	43,7	20	калцијум бутилсаат, + креч	—	1 kg	—	
6	0,75 — 0,0	75,2	21,1	4,7	24,8	57,0	14	Kal. butylxanth. + Kalk	—	900	—	
7	0,50 — 0,0	77,3	21,7	—	22,7	56,5	20	+ вод. стакло Wasserglas	6	372	53 ден. Din.	
8	0,30 — 0,0	81,4	22,8	—	18,6	60,4	20	+ вод. стакло Wasserglas	10	380	16 ден. Din.	
9	0,15 — 0,0	87,5	24,7	—	12,5	64,7	20	+ вод. стакло Wasserglas	6	372	53 ден. Din.	
								+ вод. стакло Wasserglas	10	380	16 ден. Din.	

Таблица 5а. Tabelle
 Резултати флотације Јерма — Flotationsresultate Јерма

Орден бр. Versuch Nr.	Зрновитост mm Körnung mm	Концентрат				Умор укупан Gesamtschwefel	Јаловина				Време флот. мин. Flotationsdauer	Флотационо средство		Потрошња g/t угља Verbrauch g/t Kohle	Цена на t угља Preis pro t Kohle
		удео Anteil	пепео Asche	удео Anteil	пепео Asche		врста Flotationsmittel	број капаља Tropfen- zahl							
		%	%	%	%		%	%	%		Art				
1	1,0 — 0,0	69,0	15,8	—	—	31,0	76,7	15	G	6	468	0,32 DM			
2	1,0 — 0,0	64,4	16,1	—	—	35,6	68,0	14	C	6	450	0,34 DM			
3	1,0 — 0,0	69,1	16,2	—	—	30,9	74,7	14	A	6	372	53 ден. Din.			
4	1,0 — 0,0	60,2	16,5	—	—	39,8	61,2	15	B	6	522	25 ден. Din.			
5	1,0 — 0,0	60,2	12,8	—	—	39,8	67,8	20	калцијум бутилсантар + креч Kal. butylxanth.	—	900	—			
6	0,75 — 0,0	71,0	16,7	2,9	—	29,0	77,3	14	A + вод. стакло Wasserglas	6 5	372 190	53 ден. Din. 8 ден. Din.			
7	0,50 — 0,0	73,1	20,1	—	—	26,9	72,8	20	A + вод. стакло Wasserglas	6 10	372 380	53 ден. Din. 16 ден. Din.			
8	0,30 — 0,0	77,2	23,3	—	—	22,8	73,2	20	A + вод. стакло Wasserglas	6 10	372 380	53 ден. Din. 16 ден. Din.			
9	0,15 — 0,0	81,0	25,3	—	—	19,0	73,7	20	A + вод. стакло Wasserglas	6 10	372 380	53 ден. Din. 16 ден. Din.			

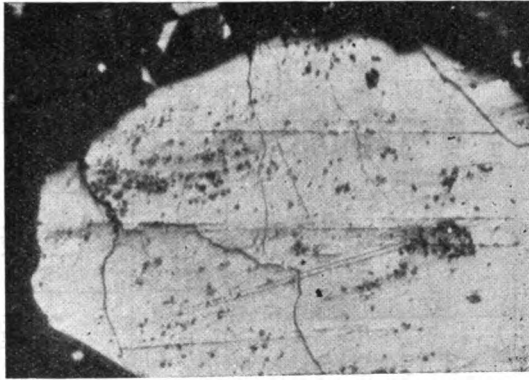
приближно иста. Да би испитали могућност добијања продукта са што нижим садржајем pepела извршили смо рефлотирање концентрата из огледа бр. 7, који смо претходно самлели на величину зрна мању од 0,15 *mm*. Рефлотирање је изведено под истим условима као и оглед бр. 7. Из резултата рефлотирања (таблица 6, сл. 5) се види да се из продукта са 21,7% pepела добија 43% чистог угља (одн. 33,2% од полазног угља) са 18,0% pepела. Микроскопским испитивањем угља из свих добијених концентрата утврђено је да је угаљ врло прорастао са јаловином, па и зрна величине испод 0,15 *mm* (слика 6 и 7.) Услед тога наши огледи флотације на угљу Ртањ нису дали продукте са ниским садржајем pepела.

На угљу из рудника Јерма извршени су експерименти флотације под истим условима као и на угљу из рудника Ртањ IX слој. Из средњег узорка угља Јерма иситњеног на величину зрна 1,0—0,0 *mm* добијено је са страним уљима 69,0—64,4% чистог продукта. Пепео у овом продукту износи 15,8—16,1%. Удео продукта добијеног са домаћим уљима креће се од 60,2—69,1%, а садржај pepела у овом продукту је 16,2—16,5%. Продукат добијен помоћу ксантата и креча је нешто бољи. Садржи 12,8% pepела. Удео овога продукта износи 60,2%. (Оглед бр. 1, 2, 3, 4, 5, таблица 5а). Удео јаловине код свих пет огледа је 30,9—39,8%, а садржај pepела у овој је 61,2—76,7%. Најбољи резултати су постигнути флотирањем средњег узорка самлевеног на величину зрна 0,75—0,0 *mm*. (оглед бр. 6, таблица 5а). Код ове зрновитости издвојено је 71,0% чистог угља са 16,7% pepела. Садржај сумпора у чистом продукту износи 2,9%, што је за 1,1% ниже од сумпора у полазном угљу. Јаловина код огледа бр. 6 се издваја у количини од 29,0% и садржи 77,3% pepела. Огледи бр. 7, 8, 9 — зрновитост 0,50—0,0 *mm*; 0,3—0,0 *mm*; 0,15—0,0 *mm* — дали су већу количину чистог продукта (73,1—81,0%) који има и знатно већи садржај pepела (20,1—25,3%). За ове огледе потрошена је приближно иста количина домаћих флотационих средстава као и за оглед бр. 6 уз нешто дуже време флотирања (20 минута; таблица 5а). У циљу добијања продукта са што нижим садржајем pepела извршено је дробљење угља из концентрата (оглед бр. 7) на величину зрна испод 0,15 *mm* и рефлотирање. Рефлотирање је изведено под истим условима као и оглед бр. 7 (таблица 5а). Из таблице 6а и сл. 8 се виде резултати рефлотирања. Добијено је 55,3% (на полазни угаљ 40,4%) чистог угља са 14,8 pepела. Мали удео чистог угља као и висок садржај pepела не оправдавају овај поступак. Микроскопско испитивање угља Јерма из свих концентрата флотације показало је да су и код овога угља ситна зрна срасла са јаловином и да садрже мање јаловине него што је то случај са угљем Ртањ (сл. 9 и 10).

И з в о г

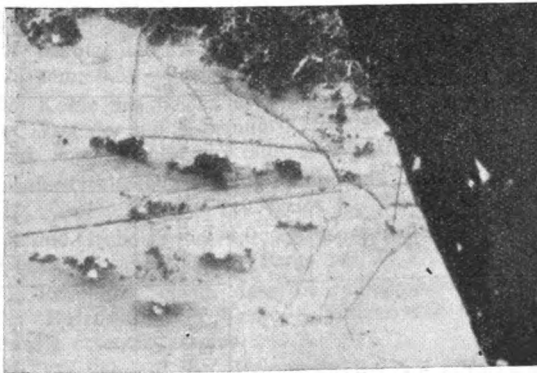
У циљу добијања продукта са што нижим садржајем pepела од угља из рудника Ртањ и Јерма, извршили смо огледе флотације домаћим и страним средствима. Користили смо средње узорке

ровног угља које смо дробили на величину зрна 1,0—0,0 *mm*; 0,75—0,0 *mm*; 0,5—0,0 *mm*; 0,3—0,0 *mm* и 0,15—0,0 *mm*. Угаљ из оба поменута рудника је прорастао јаловином. Из ровног угља иситњеног на величину зрна 0,75—0,0 *mm* добили смо најбоље резултате и то:



Слика 9 Abb.

Јерма. Глиновита импрегнација витрита
(Одб. светл. — Пов. \times 330 — уље)
Jerm. Vitrit mit feinen tonigen Verunreinigungen
(Auflicht. — Ver. \times 330 — Öl)



Слика 10 Abb.

Јерма. Витрит са глином (тамно сива) и пиритом (бео)
(Одб. светл. — Пов. \times 330 — уље)
Jerm. Vitrit mit Ton (dunkelgrau) und Schwefelkies (weiss)
(Auflicht. — Ver. \times 330 — Öl)

из рудника Ртањ 75,2% чистог продукта са 21,1% пепела (на 105°) и са 4,7% укупног сумпора (105°) и 24,8% јаловине са 57,0% пепела;

из рудника Јерма 71,0% чистог продукта са 16,7% пепела и са 2,9% сумпора и 29,0% јаловине са 77,3% пепела.

Резултати показују да домаћа уља, производи суве дестилације дрвета Теслић, могу потпуно да замене страна флотациона уља. За добијање чистих продуката из поменутих рудника, трошили смо 372 g домаћег уља и 190 g воденог стакла на 1 t угља. Ова потрошња одговара захтевима економичности.

Институт за угаљ
Београд

Примљено 2 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Flotation der Kohlen „Rtanj“ und „Jerma“ mit einheimischen und ausländischen Flotationsmitteln

von

Mira Mitrović

Im Bestreben Kohlenprodukte mit möglichst niedrigem Aschengehalt aus den Kohlen der Gruben Rtanj und Jerma, zu erhalten, wurden Flotationsversuche mit einheimischen und ausländischen Mitteln vorgenommen. Es wurden die Durchschnittsproben der Rohkohle benützt und auf Körnung von 1,0—0,0 mm; 0,75—0,0 mm; 0,50—0,0 mm; 0,30—0,0 mm und 0,15—0,0 mm zerkleinert.

Die Kohle aus beiden erwähnten Gruben ist mit Berge durchwachsen. Von der auf Körnung 0,75—0,0 mm zerkleinerten Kohle ausgehend, sind die besten Resultate erreicht und zwar:

aus der Grube Rtanj 75,2% Reinprodukt mit 21,1% Asche (105°) und 4,7% Gesamtschwefel (105°); 24,8% Berge mit 57,0% Asche;

aus der Grube Jerma 71,0% Reinprodukt mit 16,7% Asche und 2,9% Gesamtschwefel; 29,0% Berge mit 77,3% Asche.

Die Resultate zeigen, dass die einheimischen Öle — Erzeugnisse der Holzdestillation Teslić — vollkommen die ausländischen Flotationsöle ersetzen können.

Zur Gewinnung der Reinprodukte aus erwähnten Gruben wurden 372 g einheimischen Öles und 190 g Wasserglas pro 1 Tonne Rohkohle verbraucht, was den Forderungen der Wirtschaftlichkeit entspricht.

Kohlenforschungsinstitut
Beograd

Eingegangen den 2. August 1956.

Литература

- 1) *Götte, A.*, Glückauf, **86**, 493 (1950)
- 2) *Finn, W.*, Glückauf, **88**, 383 (1952)
- 3) *Götte, A.*, Glückauf, **86**, 1185 (1950)
- 4) *Kühlwein, F. L.*, Arch. bergbau. Forsch., **1**, 49 (1940)
- 5) *Menzel, H.*, Glückauf, **80**, 367 (1944)
- 6) *Mackowsky, M. Th.*, Arch. bergbau. Forsch., **4**, 1 (1943)
- 7) *Petersen, W.*, Glückauf, **21**, 211 (1949)
- 8) *Van Ahlen, A.*, Brennstoff-Chemie, **23**, 446 (1936)
- 9) *Horsley, R. M., Smith H. G.*, Fuel, **3**, 54 (1951)
- 10) *Jürgen, Erile H.*, Erdöl und Kohle, **4**, 243 (1955)
- 11) *Пејковић, В. К.*, Природословне расправе 3 (5 св.), Љубљана 1937
- 12) *Пејковић, В. К.*, Записници Српског геолошког друштва 1924—1930, Београд 1932.

СТРУКТУРНА АНАЛИЗА ЈЕДНЕ ЛЕНДАВСКЕ НАФТЕ

од

ЂОРЂА М. ДИМИТРИЈЕВИЋА, ЈОВАНА С. МИЋИЋА, НЕВЕНКЕ М. ОПАЛИЋ, МИЛАНА Т. СТОЈСАВЉЕВИЋА и БРАНКА А. ТАБАКОВИЋА

На испитивању наших домаћих нафти у погледу њиховог хемиског састава, с обзиром на поједине типове угљоводоника који су присутни у одређеним фракцијама, веома је мало рађено. Из досада објављених података види се да су, уколико су оваква испитивања и вршена (10, 11), испитиване само лаке, бензинске фракције. У овом нашем раду, који претставља један прилог испитивања ове врсте, испитиване су поред лаких и средње и теже фракције.

Узорак сирове нафте добивен је још 1951 године од тадашње Дирекције за производњу и прераду нафте, и носио је ознаку »Лендава« без ближег обележја у погледу на ревир или бушотину.

У лаким, бензинским фракцијама овог узорка одређиван је процентуални садржај парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника, док је у средњим и вишим фракцијама одређивана процентуална дистрибуција угљеника на парафинску, нафтенску и ароматичну структуру.

За анализу бензинских фракција примењене су поред једне директне методе — хроматографске атсорпције (14) — и неколико индиректних метода које се заснивају на корелацијама које постоје између одређених физичких константи и хемиског састава појединих фракција. Тако је за одређивање ароматичних угљоводоника поред методе хроматографске атсорпције примењена још и метода специфичне дисперзије (9, 24), а за истовремено одређивање садржаја парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника метода »refractivity intercept«-а (12, 8). Добивени резултати су упоређивани са резултатима добивеним по једноставнијим али мање тачним методама, као што су метода анилинске тачке, густине и индекса рефракције (19, 20), при чему потребна деароматизација није вршена хемиским средствима, већ су за испитивање коришћене парафинско-нафтенске фракције добивене хроматографским одвајањем.

Аналитичком дестилацијом фракције до 180° — при чему је ова раздвојена на 77 уских фракција, којима су одређени индекс

рефракције и густина — добивена је карактеристична слика с обзиром на састав ове фракције нарочито у погледу на поједине присутне ароматичне угљоводонике.

За анализу средњих и виших фракција примењена је једна од метода графичко-статистичке анализе структурних група и то V_k - n - d метода по *Boelhouwer*-у и *Waterman*-у (4). Он се базира на корелацији између кинематичког вискозитета, индекса преламања и густине и хемиског састава минералног уља и њоме се као и познатом n - d - M методом (26) одређује садржај ароматичних и нафтенских прстенова у средњем молекулу, а одавде и процентуална дистрибуција угљеника на ароматичну, нафтенску и парафинску структуру. Ова је метода, за коју су њени аутори утврдили да даје резултате који се врло добро слажу са резултатима добијеним по n - d - M методи, међутим погоднија и лакша за извођење од n - d - M методе, с обзиром да је мерење кинематичког вискозитета једноставније а и тачније од мерења средње молекулске тежине.

Ради упоређења одређиван је процентуални садржај угљеника у ароматичној структури и по методи *Robert*-а (17), која као потребан параметар за израчунавање користи, поред индекса рефракције и густине, још и анилинску тачку.

Експериментални гео

Испитивана сирова нафта била је тамне прљаво-зелене боје, специфичне тежине $d_{20}^{20} = 0,8352$. Узорци који су узимани за испитивање претходно су сушени са калцијумхлоридом по прописима ASTM (3). Прелиминарна дестилација по *Engler*-у под атмосферским притиском дала је следеће резултате:

Таблица 1 *Table*
Дестилација по *Engler*-у — Destillation nach Engler

°C	ml	°C	ml	°C	ml
80	3,0	190	30,0	280	60,0
110	5,0	200	32,5	290	63,0
120	7,0	210	35,5	300	66,5
130	10,0	220	39,0	310	70,0
140	13,0	230	42,0	320	73,0
150	18,0	240	44,5	330	75,0
160	21,0	250	48,5	340	77,0
170	23,5	260	52,5	350	80,0
180	26,5	270	56,0	остатак Rest	20,0

Из таблице 1 се види да лака, бензинска фракција до 180° чини 26,5 запреминских процената, док укупни дестилат до 350° чини 80 запреминских процената рачунато на сирову нафту. Остатак од 20 запреминских процената претставља густу, тамно мрку битуминозну масу.

I. ИСПИТИВАЊЕ ЛАКЕ, БЕНЗИНСКЕ ФРАКЦИЈЕ (до 180°)

1. Аналитичка дестилација

Да би се добила општа карактеристика лаке, бензинске фракције, која дестилише до 180°, извршена је најпре аналитичка дестилација ове фракције.

Из осушене нафте издвојена је обичном дестилацијом под атмосферским притиском фракција до 205° и ова је фракционисана у апаратури за дестилацију по *Todd*-у (25). Апаратура се састојала из балона запремине 1 *lit*, колоне за дестилацију дужине 100 *cm*, унутрашњег пречника 12 *mm*, пуњене прстеновима по *Fenske*-у пречника 3 *mm* од »џекас«-жице дебљине 0,3 *mm*. Апаратура је имала при тоталном рефлуксу 26 теориских подова, што је одређено баждарењем са смешом бензола и тетраклоругљеника (29). Динамички hold-up одређен је са 10%-ним раствором стеаринске киселине у толуолу (7) и износио је 18 *g* толуола, док је за статички hold-up нађена вредност од 3 *g* толуола.

За дестилацију је узето 795 *ml* фракције до 205°. Дестилација је вршена при рефлуксном односу 1:15 и бележена је запремна дестилата у температурним интервалима од по један степен. У интервалу од 29° (почетак дестилације) до

Таблица 2 Tabelle

Аналитичка дестилација — Analytische Destillation

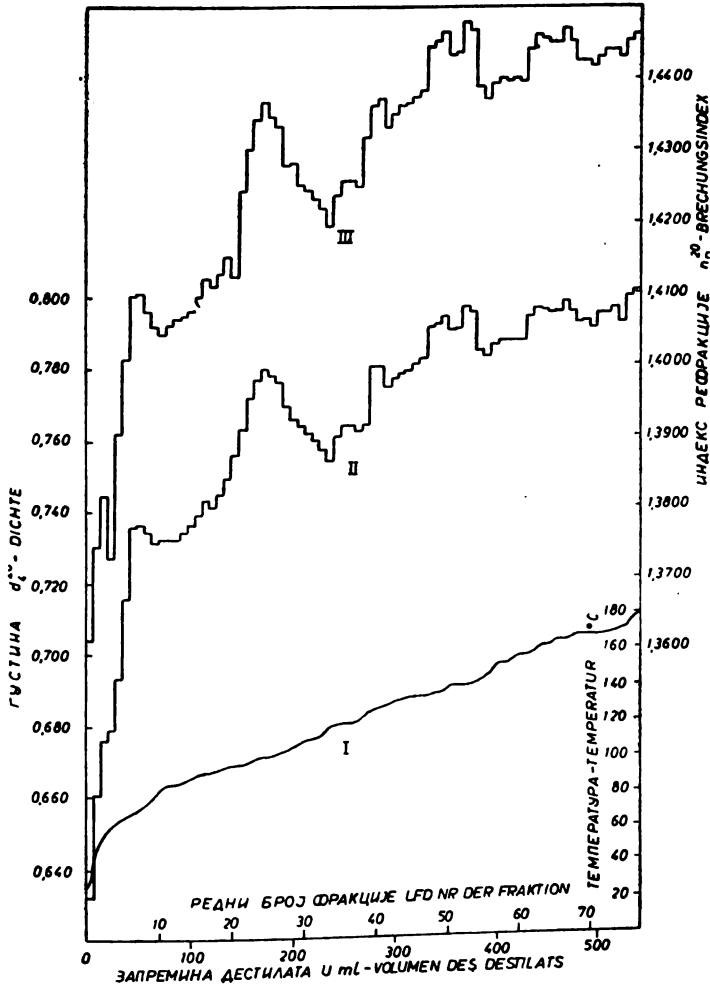
°C	ml	°C	ml	°C	ml	°C	ml	°C	ml
29	0	66	28,4	95	125,8	120	239,2	150	400,1
33	2,3	67	31,2	96	129,9	121	251,8	151	400,7
34	3,8	68	33,9	97	131,3	122	267,0	152	402,7
35	4,4	69	35,5	98	141,0	123	268,2	153	404,7
36	4,6	70	40,8	99	150,9	124	269,2	154	416,3
37	4,8	71	42,6	100	152,8	126	271,6	155	417,0
38	5,0	73	46,7	101	158,5	127	272,6	157	424,2
39	5,3	74	47,5	102	165,8	128	273,8	158	437,5
41	5,9	75	54,3	103	167,5	129	279,7	159	438,5
43	6,6	76	56,0	104	180,3	130	288,5	161	442,1
45	7,1	79	58,7	105	188,3	131	290,6	162	444,4
51	8,9	80	60,0	106	190,6	132	296,4	163	445,9
52	9,1	81	65,5	107	195,3	134	304,3	164	456,6
53	9,5	82	66,8	108	196,8	135	318,0	165	461,5
54	10,3	83	69,2	110	202,5	137	335,5	166	472,7
55	10,9	84	70,2	111	212,4	138	350,7	168	479,2
56	11,4	86	72,9	112	216,8	139	352,1	169	513,0
57	14,2	87	76,6	113	219,1	140	353,2	170	520,8
58	15,8	88	89,6	114	230,1	141	355,0	171	523,8
59	16,6	89	94,0	115	230,7	142	380,7	172	530,5
60	17,8	90	96,0	116	231,8	143	382,4	176	533,6
62	18,4	91	98,7	117	233,0	145	387,8	177	535,7
63	21,3	92	105,7	118	236,1	147	392,6	178	538,6
65	25,4	94	109,1	119	237,7	148	394,9	179	541,7
								180	546,7

Таблица 3 Tabelle

Физичке константе фракција — Physikalische Konstanten der Fraktionen

Редни број Фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Темп. интервал Temperatur- intervall °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Редни број Фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Темп. интервал Temperatur- intervall °C	n_D^{20}	d_4^{20}
1	29 — 45	1,3620	0,6323	40	128 — 129	1,4366	0,7804
2	45 — 57	1,3752	0,6613	41	129 — 131	1,4373	0,7805
3	57 — 63	1,3825	0,6761	42	131 — 132	1,4333	0,7744
4	63 — 66	1,3735	0,6789	43	132 — 134	1,4352	0,7768
5	66 — 69	1,3910	0,6936	44	134	1,4363	0,7785
6	69 — 71	1,4014	0,7158	45	134 — 135	1,4365	0,7791
7	71 — 74	1,4102	0,7359	46	135	1,4376	0,7809
8	74 — 76	1,4104	0,7365	47	135	1,4384	0,7823
9	76 — 80	1,4078	0,7345	48	135 — 137	1,4446	0,7912
10	80 — 84	1,4059	0,7315	49	137	1,4453	0,7923
11	84 — 87	1,4048	0,7324	50	137 — 141	1,4464	0,7939
12	87	1,4062	0,7325	51	141	1,4433	0,7900
13	87 — 88	1,4069	0,7328	52	141	1,4436	0,7903
14	88 — 91	1,4072	0,7345	53	141	1,4480	0,7963
15	91 — 92	1,4080	0,7363	54	141 — 143	1,4468	0,7948
16	92 — 94	1,4100	0,7392	55	143 — 145	1,4390	0,7844
17	94	1,4124	0,7435	56	145 — 148	1,4373	0,7832
18	94 — 95	1,4114	0,7416	57	148 — 153	1,4393	0,7857
19	95 — 97	1,4132	0,7451	58	153	1,4403	0,7873
20	97 — 98	1,4157	0,7495	59	153 — 155	1,4397	0,7869
21	98	1,4127	0,7567	60	155 — 157	1,4399	0,7871
22	98 — 100	1,4247	0,7633	61	157	1,4396	0,7873
23	100 — 101	1,4305	0,7718	62	157 — 159	1,4442	0,7938
24	101 — 103	1,4346	0,7769	63	159 — 163	1,4460	0,7962
25	103	1,4371	0,7801	64	163	1,4457	0,7958
26	103 — 104	1,4350	0,7779	65	163 — 165	1,4450	0,7948
27	104 — 106	1,4337	0,7767	66	165	1,4450	0,7949
28	106 — 108	1,4283	0,7695	67	165 — 166	1,4470	0,7977
29	108 — 110	1,4286	0,7660	68	166 — 168	1,4452	0,7950
30	110 — 111	1,4255	0,7641	69	168	1,4426	0,7918
31	111 — 113	1,4248	0,7623	70	168	1,4425	0,7923
32	113	1,4235	0,7600	71	168	1,4417	0,7903
33	113 — 117	1,4222	0,7575	72	168	1,4431	0,7945
34	117 — 120	1,4197	0,7538	73	168 — 169	1,4440	0,7943
35	120	1,4241	0,7611	74	169 — 171	1,4441	0,7959
36	120 — 121	1,4261	0,7641	75	171 — 172	1,4430	0,7921
37	121	1,4259	0,7639	76	172 — 178	1,4452	0,7991
38	121 — 124	1,4249	0,7623	77	178 — 180	1,4462	0,8012
39	124 — 128	1,4320	0,7646				

180° издвојено је 77 фракција од по 7 ml. Да би се избегли губитци услед лаке испарљивости дестилата и дугог трајања дестилације, температура дестилата одржавана је на 9°. Свакој фракцији одређена је густина d_4^{20} и индекс рефракције n_D^{20} . Густине су одређиване пикнометром типа *Ostwald* са тачношћу $\pm 0,0002$ а индекс рефракције рефрактометром типа *Abbé* са тачношћу $\pm 0,0002$. Добивени резултати дати су у таблицама 2 и 3 и приказани дијаграмима на сл. 1.



Слика 1 Abb.

Дестилациони дијаграм I (сл. 1) показује низ платоа, од којих су неки сасвим изразити (напр. на 94—95°, 97—98°, 103—104°, 120—121°, 134—135°, 141°, 168°), али који не одговарају тачкама кључања чистих угљоводоника већ азеотропских смеша.

Дијаграми густина-запремина (II, сл. 1) и индекс рефракције-запремина (III, сл. 1) дају много карактеристичнију слику него ли дијаграм тачка кључања-запремина (I, сл. 1). Дијаграми II и III показују међусобно велику сличност, што одражава познату појаву да код свих хомологних серија угљоводоника (изузев алкилбензола) постоји линеаран однос између густине и индекса рефракције (27).

Упоредна анализа добивених вредности за тачку кључања, густину и индекс рефракције појединих фракција омогућује извођење извесних закључака о природи присутних угљоводоника.

На дијаграмима II и III (сл. 1) запажају се карактеристични максимуми, који одговарају фракцијама које кључају на температурама 74°, 103°, 137° и 141°. Први максимум указује на присуство бензола, други на присуство толуола а трећи и четврти на присуство изомерних ксилола у одговарајућим фракцијама, будући да наведени угљоводоници, као што је познато (5, 6, 16), дестилују у виду азеотропских смеша на знатно нижим температурама него што су њихове тачке кључања. Бензол је, како се то да закључити из вредности за *d* и *n*, присутан у свим фракцијама које дестилују у интервалу од 66—80° а толуол у фракцијама које дестилују у интервалу од 99—106°. Карактеристичне вредности за *d* и *n* у температурном интервалу од 124—132° указују на присуство етилбензола, док би у интервалу 135—143°, где се могу очекивати ксилоли, први максимум одговарао смеша *m*- и *p*-ксилола а други *o*-ксилолу. Фракције које дестилују у температурним интервалима од 80—92° и 120—122° показују знатно више вредности за *d* и *n* него што одговара парафинским угљоводонцима који би у овим фракцијама могли да буду присутни. Како ове фракције не садрже ароматичне угљоводонике (15) то значи да су у њима присутни и нафтени и то у области 80—90° диметилциклопентани а у интервалу 120—122° диметилциклохексани. За фракције из области 143—180° може се на основу вредности за *n* и *d* рећи једино да садрже вероватно и ароматичне и нафтенске угљоводонике, али с обзиром на њихов сложени састав не би се могао дати никакав ближи коментар.

2. Анализа широких фракција

Из сирове осушене нафте издвојена је обичном дестилацијом под атмосферским притиском фракција до 250° и из ове су поновном дестилацијом у раније описаној апаратури за аналитичку дестилацију издвојене четири шире фракције, које су узете тако да прва фракција садржи од ароматичних угљоводоника само бензол, друга само толуол, трећа етилбензол и сва три изомерна ксилола а четврта више ароматичне угљоводонике (20, 16).

Свакој од ових фракција одређени су индекс рефракције n_D^{20} и густина d_4^{20} . Индекси рефракције и густине су мерени на исти начин и са истом тачношћу као и код раније наведених уских фракција добивених аналитичком дестилацијом. У таблица 4 наведене су температуре дестилације и количине дестилата као и вредности за густину и индекс рефракције ових фракција.

Таблица 4 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Температура дестилације Destillations-temperatur °C	Густина Dichte d_4^{20}	Индекс рефракције Brechungsindex n_D^{20}	Количина дестилата у закр. % у односу на Destillatmenge in Vol. % bezogen auf das	
				дестилат до 180° Destillat bis 180°	сирову нафту Rohöl
I	29 — 95	0,7191	1,4046	21,6	5,7
II	95 — 122	0,7634	1,4261	26,9	7,1
III	122 — 150	0,7836	1,4386	23,3	6,1
IV	150 — 180	0,7953	1,4452	28,2	7,5

У свакој од ових фракција одређиван је садржај ароматичних, нафтенских и парафинских угљоводоника и то садржај ароматичних угљоводоника применом методе хроматографске атсорпције на силикагелу, специфичне дисперзије, »refractivity intercept«-а, густине, индекса преламања и анилинске тачке а садржај нафтенских и парафинских угљоводоника само применом методе »refractivity intercept«-а.

а) *Одређивање ароматичних угљоводоника хроматографском атсорпцијом на силикагелу*

Одређивање ароматичних угљоводоника хроматографском атсорпцијом на силикагелу (14) вршено је са стандардном апаратуром по ASTM (1) код које дужина слоја атсорбенса у колони за атсорпцију износи 120 *cm*. Као атсорбент је служио силикагел марке Light од 28—200 mesh-а (U. S. S.) са селективним капацитетом од 20 *ml* толуола на 100 *g* силикагела из 33%-ног раствора толуола у изооктану. Као елуент употребљаван је апсолутни етилалкохол. Рађено је са мало већим притиском (15—20 *mm* живиног стуба) од атмосферског, који је успостављен са компримованим азотом.

За анализу су узимане пробе од по 35 до 60 *ml* дестилата у зависности од садржаја ароматичних угљоводоника у проби, водећи рачуна да количина ароматичних угљоводоника ни у једној проби не пређе 10 *ml*. Приближан садржај ароматичних угљоводоника претходно је одређиван перколацијом по једне мале пробе кроз кратак слој силикагела у једној малој колони.

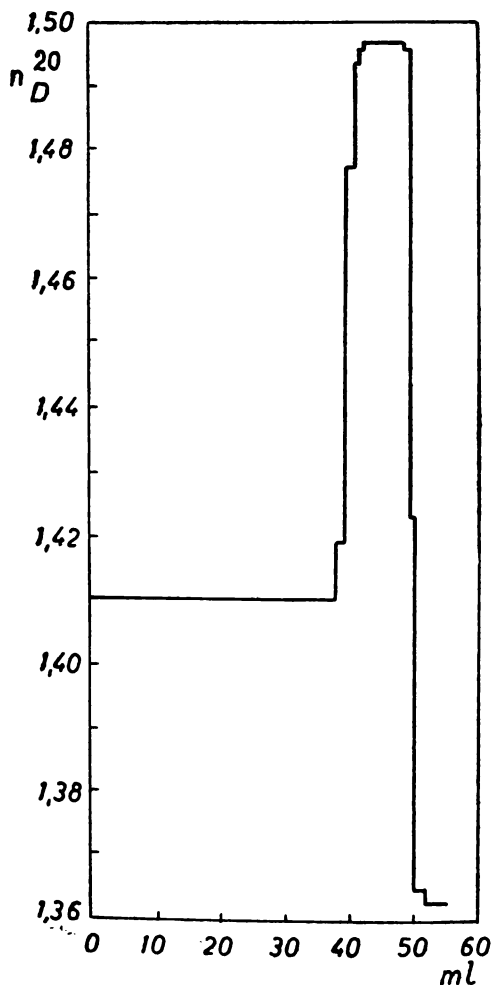
Ток хроматографског фракционисања праћен је мерењем индекса рефракције. У прелазном делу између засићених и ароматичних угљоводоника, као и између ароматичних угљоводоника и елуента, узимане су мале фракције од по 0,7 *ml* са тачношћу читања запремине од 0,005 *ml*. Добивени су сасвим задовољавајући атсорптограми, од којих примера ради наводимо један за фракцију II (95—122°) (сл. 2). Као што се види прелазни део код ове фракције је мали а слично је и код фракције I, док је код фракција III и IV веома шири. Садржај

ароматичних угљоводоника V_A у оба прелазна дела прорачунаван је на бази линеарне зависности индекса рефракције и састава смеше по формули

$$V_A = \sum \left(\frac{n_f - n_a}{n_A - n_a} V_f \right)$$

где је

n_f = индекс рефракције сваке појединачне фракције прелазног дела,



Слика 2 Abb.

n_A = индекс рефракције прве ароматичне фракције (у првом прелазном делу) односно последње ароматичне фракције (у другом прелазном делу),

n_a = индекс рефракције последње парафинско-нафтенске фракције (у првом прелазном делу) односно алкохола у другом прелазном делу,

V_f = запремина појединачне фракције прелазног дела.

За прву ароматичну фракцију узимана је она чији је индекс рефракције био виши или једнак индексу рефракције оног ароматичног угљоводоника, који има најнижи индекс рефракције међу ароматичним угљоводоникима који могу да се јаве у датој смеси.

Резултати одређивања дати су у таблици 5. Поред запреминских процената, који су израчунати директно на основу измерених запремина ароматичне и парафинско-нафтенске фракције, у таблици 5 су дати и тежински проценти, који су израчунати на бази вредности за густине ароматичних угљоводоника присутних у појединим фракцијама (види табл. 7).

Таблица 5 Tabelle

Редни бр. фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Узорак Probe	Запремина у ml Volumen in ml		Запр. % аромат. угљов. Vol. % aromat. KW	Средња вредност за садржај аром. угљов. Mittelwert für den Gehalt an arom. KW	
		Ароматични угљовод. Aromatische KW	Парафини и нафтни Paraffine und Naphtene		Запр. % Vol. %	Теж. % Gew. %
		I	1	5,290		
	2	5,104	54,337	8,58		
II	1	10,086	39,826	20,20	20,1	22,8
	2	10,245	41,018	19,98		
III	1	11,205	29,602	27,47	27,7	30,6
	2	9,685	24,947	27,93		
IV	1	13,322	37,383	26,26	26,1	28,6
	2	8,844	25,202	25,98		

б) Одређивање ароматичних угљоводоника методом специфичне дисперзије

Одређивање по овој методи (9, 24) вршено је на основу мерења специфичне дисперзије фракција за живину g линију (4358 Å) и натријумову D линију (5893 Å). Мерења дисперзије $n_g - n_D$ вршена су Pulfrich-овим рефрактометром са тачношћу од $\pm 0,00002$. Вредности за густине дате су раније (табл. 4). За израчунавање је примењена формула (24)

$$W = \frac{S_f - 122,4}{S_a - 122,4} 100 + C$$

где је W = тежински проценат ароматичних угљоводоника,

S_f = специфична дисперзија испитиване фракције,

S_a = специфична дисперзија ароматичних угљоводоника у испитиваној фракцији,

C = адитивна корекција за отсување од линеарне адитивности.

Вредности за специфичну дисперзију ароматичних угљоводоника, који су присутни у појединим фракцијама, узете су за фракције до 150° по *Thorne*-у и сарадницима (24), док је за фракцију 150—180° ова вредност одређена експериментално у оном делу ове фракције, који је садржавао само ароматичне угљоводонике, а који је добивен хроматографским одвајањем. Вредности за адитивну константу *C* узете су из дијаграма датог у раду *Thorne*-а и сарадника (24).

Резултати одређивања дати су у таблици 6.

Таблица 6. *Tabelle*

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Дисперзија Dispersion $n_D - n_D$	Специфична дисперзија Spezifische Dispersion		Корекција C Корекцион C	Садржај аром. угљоводоника у теж. % Gehalt an arom. KW in Gew. %
		фракције der Fraktion	присутних ароматичних угљоводоника der anwesenden arom. KW		
I	0,00790	134,9	248,4	0,73	10,7
II	0,01134	148,5	241,4	0,65	22,6
III	0,01229	156,9	234,5	0,85	31,6
IV	0,01220	153,4	230	0,57	29,4

Као што се из изнетих резултата види, вредности за садржај ароматичних угљоводоника, добивене методом специфичне дисперзије, добро се слажу са вредностима добивеним методом хроматографске адсорпције.

в) *Одређивање парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника методом »refractivity intercept«-а*

Пошто тачност резултата, који се добивају применом ове методе, зависи у првом реду од тачности вредности узетих за координате тачака потребних за конструкцију концентрационих троуглова, помоћу којих се врши прорачунавање групног састава фракција графичким путем (8, 12), то смо избору ових координата, тј. средњих вредности за густину и »refractivity intercept« оних парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника, који се налазе у одговарајућим фракцијама, посветили посебну пажњу.

Ове се вредности обично узимају као аритметичка средина из вредности за густину и »refractivity intercept« свих индивидуалних угљоводоника одговарајуће угљоводоничне групе, за које можемо да претпоставимо да се налазе у испитиваној фракцији, дајући притом сваком угљоводонику подједнак удео (28). Ми смо међутим покушали да ове вредности израчунамо на бази најверодостојнијих вредности ових константи за индивидуалне

угљоводонике (18) узимајући у обзир и највероватнији процентуални удео сваког од њих у датој фракцији. Овај смо удео израчунавали на бази података о саставу до сада испитаних фракција (21, 22), ослањајући се на констатацију да је и код нафте сасвим различитог порекла однос процентуалног удела индивидуалних угљоводоника у оквиру једне исте угљоводоничне групе приближно константан (15). Једино за парафине и нафтене у IV фракцији нисмо имали никаквих статистичких података о просечном процентуалном уделу индивидуалних угљоводоника, те смо за густину и »refractivity intercept« парафина и нафтена у овој фракцији усвојили вредности блиске онима, које су дали *Ward* и *Kurtz* (28) за ове две групе угљоводоника у фракцији 150—175°, а које представљају средње вредности за све познате угљоводонике који кључају у том интервалу, узимајући да сваки од њих учествује са једнаким делом. Сем тога, пошто смо располагали и са деароматизованим фракцијама, које смо добили приликом хроматографског одвајања, и којима смо одредили густину и индекс преламања (табл. 9), ми смо при избору координата за тачке које обележавају групу парафина, односно нафтена, водили рачуна, да тачке, које обележавају деароматизоване фракције леже на правој која спаја тачке које обележавају парафине и нафтене, или да буду што ближе овој правој. Тиме смо углавном избегли грешку, коју смо при избору координата тачака које одређују ове две угљоводоничне групе могли да учинимо услед непознавања односа нормалних парафина према изопарафинима у групи парафина, односно алкилциклопентана према алкилциклохексанима у групи нафтена. Из положаја тачака које обележавају деароматизоване фракције извели смо закључак да у групи парафина преовлађују изопарафини а у групи нафтена алкилциклопентани, па смо при избору вредности координата за тачке које обележавају парафине односно нафтене и о томе водили рачуна.

Израчунате и усвојене вредности за густину (d_4^{20}) и »refractivity intercept« ($r. i.$) за групе парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника у испитиваним фракцијама дате су у табlici 7. У табlici 8 су поред вредности за $r. i.$ испитиваних фракција, које су израчунате на бази раније наведених вредности за n_D^{20} и d_4^{20} ових фракција (табл. 4), дате добивене вредности за садржај парафинских, нафтенских и ароматичних угљоводоника у испитиваним фракцијама у запреминским и тежинским процентима.

Поред горе наведених одређивања, која су вршена на оригиналним фракцијама, примењена је метода »refractivity intercept«-а и на одређивање садржаја парафина и нафтена у деароматизованим фракцијама добивеним хроматографским одвајањем (види под а).

Израчунавање је вршено на основу измерених вредности за густину и индекс преламања и израчунатих вредности за $r. i.$ деароматизованих фракција и то графичким путем помоћу дијаграма датог у раду *Kurtz*-а и сарадника (13) односно номограма по *Thomson*-у (23). На основу добивених резултата за садржај

парафинских и нафтенских угљоводоника (у запр. %) у деароматизованим фракцијама израчунат је садржај парафина и нафтена у оригиналним фракцијама у запреминским и тежинским процентима, узимајући при томе рачунању за процентуални садржај ароматичних угљоводоника вредности добивене хроматографском анализом. Резултати свих ових мерења и израчунавања дати су у табл. 9.

Таблица 7 Tabelle

Изабране вредности за густину и „refractivity intercept“
испитиваних фракција
Ausgewählte Werte für die Dichte und das Refractivity Intercept
der untersuchten Fraktionen.

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Парафини Paraffine		Нафтени Naphtene		Аром. угљоводонички Aromatische Kws.	
	d_4^{20}	Refractivity Intercept	d_4^{20}	Refractivity Intercept	d_4^{20}	Refractivity Intercept
I	0,676	1,0450	0,765	1,0365	0,8790	1,0616
II	0,700	1,0456	0,758	1,0376	0,8668	1,0635
III	0,706	1,0462	0,779	1,0379	0,8675	1,0646
IV	0,730	1,046	0,797	1,0395	0,8698	1,0645

Таблица 8 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Refracti- vity Intercept	Парафини Paraffine		Нафтени Naphtene		Аром. угљоводонички Aromatische KW	
		Запр. %	Теж. %	Запр. %	Теж. %	Запр. %	Теж. %
		Vol. %	Gew. %	Vol. %	Gew. %	Vol. %	Gew. %
I	1,0450	66,2	62,2	22,1	23,5	11,7	14,3
II	1,0444	26,0	23,8	55,5	55,1	18,5	21
III	1,0468	24,8	22,3	49,5	49,2	25,7	28,5
IV	1,0475	29,3	26,9	46,2	46,4	24,5	26,8

Упоредјујући вредности за садржај ароматичних угљоводоника, добивене по методи »refractivity intercept«-а, са вредностима добивеним по методи хроматографске апсорпције и методи специфичне дисперзије видимо да је слагање углавном задовољавајуће. Вредности добивене по методи »refractivity intercept«-а су нешто ниже (изузимајући прву фракцију) од вредности које су добивене по другим два методама, што су констатовали и други аутори, који су упоређивали ове методе (8). Ово отступање долази делом услед неадитивности густине и »refractivity intercept«-а посматраних угљоводоника а делом и услед немогућности да се израчунају,

односно одаберу сасвим тачне вредности за координате тачака потребних за конструкцију концентрационих троуглова.

Упоредјујући вредности за садржај парафинских и нафтенских угљоводоника добивене испитивањем оригиналних и деароматизованих фракција видимо такође задовољавајуће слагање.

Таблица 9 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Деароматизоване фракције Dearomatisierte Fraktionen					Оригиналне фракције Originalfraktionen			
	d_4^{20}	n_D^{20}	г. и.	Запр. % Vol. %		Парафини Paraffine		Нафтени Naphtene	
				Парафини Paraffine	Нафтени Naphtene	Запр. % Vol. %	Теж. % Gew. %	Запр. % Vol. %	Теж. % Gew. %
I	0,7050	1,3955	1,0430	74	26	67,6	63,5	23,8	25,9
II	0,7403	1,4100	1,0398	32	68	25,6	23,2	54,3	54,0
III	0,7536	1,4172	1,0404	30	70	21,7	19,4	50,6	50,0
IV	0,7691	1,4267	1,0421	38	62	28,1	25,7	45,8	45,7

г) *Одређивање ароматичних угљоводоника методама густине, индекса рефракције и анилинске тачке*

Ове методе, као што је познато, служе за апроксимативно одређивање садржаја ароматичних угљоводоника у фракцијама нафте. С обзиром да смо већ располагали потребним подацима за густину и индекс рефракције како оригиналних тако и деароматизованих фракција, а како је и одређивање анилинске тачке врло једноставно и брзо, то смо упоређења ради одредили садржај ароматичних угљоводоника и по овим трима методама.

Одређивање анилинске тачке извршили смо са апаратуром и по прописима ASTM (2). За израчунавање садржаја ароматичних угљоводоника по методи густине, односно индекса рефракције, користили смо познати образац (20) $y = D_1 - D_2 / C$, а по методи анилинске тачке образац (19) $y = k (T_2 - T_1)$, где у означава садржај ароматичних угљоводоника у тежинским процентима, D_1 густину (или индекс рефракције) а T_1 анилинску тачку оригиналне фракције, D_2 густину (или индекс рефракције) а T_2 анилинску тачку деароматизоване фракције, C фактор густине (или индекса рефракције) а коефицијент k депресију анилинске тачке при 1% ароматичних угљоводоника. Вредности за фактор густине и фактор индекса преламања као и за коефицијент k узете су по *Sachanen-u* (20, 19), тим што су за C и k за прву фракцију узете вредности које одговарају фракцији 60—95°, а за C за четврту фракцију вредности дате за фракцију 150—200°.

Вредности за густину и индекс рефракције оригиналних и деароматизованих фракција дате су раније (табл. 4 и 9), док су вредности за анилинску тачку дате у табели 10, у којој су дате и вредности за фактор густине и фактор индекса рефракције, коефицијент k , као и вредности за садржај ароматичних угљоводоника у тежинским процентима, израчунате по свим трима методама.

Таблица 10 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Фактор густине Dichte-faktor	Фактор индекса преламачања Brechungs-indexfaktor	T ₁	T ₂	K	Теш. % аром. угљов. по методи Gew. % der arom. KW nach der Methode		
						густина Dichte	индекса рефр. Brechungs-index	аналитичко тачно Anilinpunkt
I	0,0013	0,0008	44,8	54,1	1,19	10,8	11,4	11,1
II	0,0010	0,0007	35,5	55,2	1,20	23,1	23,0	23,6
III	0,0009	0,0007	34,8	61,6	1,23	33,7	30,6	33,0
IV	0,00095	0,0006	41,6	66,0	1,22	27,6	30,8	30,0

Упоредњем добивених вредности са вредностима добивеним по претходним трима методама видимо да су и по овим апроксимативним методама добивене за праксу довољно тачне вредности.

II. ИСПИТИВАЊЕ СРЕДЊИХ И ВИШИХ ФРАКЦИЈА

Из једног узорка осушене сирове нафте уклоњене су обичном дестилацијом под атмосферским притиском фракције до 150°, а фракције које дестилишу у интервалу од 150—180° уклоњене су дестилацијом са ректификационом колоном. Преостали део у износу од 658g, који дестилише изнад 180° и који садржи средње и више фракције подвргнут је дестилацији у вакуму. Дестилација је вршена са истом ректификационом колоном са којом је вршена и аналитичка дестилација бензинске фракције с том разликом што је при овој дестилацији узето друго пуњење, које се састојало од стаклених прстенчића, тако да је колона сада имала при тоталном рефлуксу и атмосферском притиску свега 11 теориских подова. Дестилација је вршена под смањеним притиском који се кретао у границама од 0,25-0,80 mm Hg стуба. У температурном интервалу од 180° до 395° (163° на 0,25 mm Hg) издвојено је 15 фракција од по 40 ml у укупном износу од 511 g односно 77% од оног дела нафте који дестилује изнад 180°. У табелици 11 дати су подаци о току ове дестилације.

Таблица 11 Tabelle

Дестилација у вакуму средњих и виших фракција
Vakuumdestillation der mittleren und höheren Fraktionen

Ред. бр. фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Притисак Druck mm Hg	Темп. дест. Destil-lations-temp. °C	Запремина Volumen ml	Ред. бр. фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Притисак Druck mm Hg	Темп. дест. Destil-lations-temp. °C	Запремина Volumen ml
I	0,8—0,45	30 — 36	40	IX	0,4	100—108	360
II	0,45—0,7	36 — 55	80	X	0,4	108—114	400
III	0,45	48 — 57	120	XI	0,35	114—120	440
IV	0,4	57 — 67	160	XII	0,3	120—130	480
V	0,35	67 — 78	200	XIII	0,3	130—139	520
VI	0,4—0,8	78 — 90	240	XIV	0,3	139—153	560
VII	0,35	80 — 86	280	XV	0,25	153—163	600
VIII	0,35	86 — 100	320				

Као што је већ раније напоменуто у свакој од ових фракција одређиван је број укупних (R_T), ароматичних (R_A) и нафтенских (R_N) прстенова у средњем молекулу, као и проценат угљеника у парафинској ($\%C_P$) и цикличној ($\%C_R$) структури и то посебно у ароматичној ($\%C_A$) а посебно у нафтенској ($\%C_N$).

За ова одређивања примењена је графичко-статистичка метода V_k - n_D по *Boelhouwer*-у и *Waterman*-у (4). У ту сврху је свакој фракцији одређен кинематички вискозитет V_k , индекс рефракције n_D^{20} и густина d_4^{20} . Густине су мерене упоредо са два пикнометра по *Ostwald*-у; разлике у одређивањима су износиле $\pm 0,0005$. Индекси рефракције су мерени *Abbé*-овим рефрактометром са тачношћу од $\pm 0,00002$, док су мерења кинематичког вискозитета вршена упоредо са два вискозиметра по *Ostwald*-у. Сва су мерења вршена на 20° изузимајући фракције XIV и XV које су на 20° чврсте. Код ове две фракције мерења су вршена на по три више температуре и то мерења густине и индекса рефракције фракције XIV на 25° , 30° и 35° а фракције XV на 30° , 35° и 40° , а мерења вискозитета за обе фракције на 30° , 40° и 50° . На основу ових мерења одређене су вредности за ове константе на 20° графичком екстраполацијом.

На основу измерених вредности за V_k и n_D^{20} оригиналних фракција и дијаграма $\log V_k - n_D^{20}$ за хидрогеноване фракције нафте, који је дат у раду *Boelhouwer*-а и *Waterman*-а (4), и у коме су упртане криве које дају проценат угљеника у цикличној структури, број прстенова у средњем молекулу, густину и молекулску тежину, нађена је густина d^* . Из разлике Δd између ове густине и измерене густине израчуната је густина d^* и кинематички вискозитет V_k^* одговарајуће (теориски) потпуно хидрогеноване фракције по формулама (4):

$$d^* = d - 0,62 \Delta d - 0,008 \% S \text{ и} \\ \log V_k^* = (1 - 3 \Delta d) \log V_k + \Delta d$$

Помоћу ових вредности и узимајући у обзир да је садржај сумпора $\% S$ у нашим фракцијама тако мали да се може у овом случају да занемари, одређене су директно из горе наведеног дијаграма молекулска тежина M средњег молекула, проценат угљеникових атома у цикличној структури $\% C_R$, и број прстенова у средњем молекулу R_T .

Процент угљеникових атома у ароматичној структури $\% C_A$ израчунат је по обрасцу (4):

$$\% C_A = 600 \Delta d - (40 \Delta d)^2$$

а број ароматичних прстенова R_A :

$$\text{за } R_A > 1 \text{ из } 2 R_A + 1 = \frac{M \% C_A}{2800}$$

$$\text{а за } R_A < 1 \text{ из } 3 R_A = \frac{M \% C_A}{2800}$$

Број прстенова у нафтенској структури R_N , и проценат угљеника у нафтенској и парафинској структури израчунати су из разлике и то:

$$R_N = R_T - R_A \\ \% C_N = \% C_R - \% C_A \\ \% C_P = 100 - \% C_R$$

У табlici 12 дате су измерене вредности за густину d_4^{20} , индекс рефракције n_D^{20} , и логаритам кинематичког вискозитета $\log V_k$ свих оригиналних фракција I—XV и израчунате вредности за густину d^* и логаритам кинематичког вискозитета $\log V_k^*$ одговарајућих (теоретски) потпуно хидрогенованих фракција. У табlici

13 дате су за све фракције I—XV израчунате вредности за укупни број прстенова R_T , број ароматичних прстенова R_A и број нафтенских прстенова R_N у средњем молекулу, проценат угљеникових атома у парафинској (% C_P), цикличној (% C_R), нафтенској (% C_N) и ароматичној (% C_A) структури и просечна молекулска тежина средњег молекула.

За одређивање процента угљеникових атома у ароматичној структури (% C_A) применили смо ради упоређења и методу по *Robert-у* (17), по којој се поред густине d_4^{20} и индекса рефракције n_D^{20} користи као трећи параметар анилинска тачка AP , а за израчунавање примењује емпириска формула:

$$\% C_A = 1039,4 n_D^{20} - 470,4 d_4^{20} - 0,315 AP - 1094,3,$$

која важи за случајеве кад је % C_A мањи од 30 %.

Анилинска тачка је мерена на уобичајени начин (2) а добијене вредности су наведене у табlici 12 док су вредности за % C_A , израчунате по горњој формули, дате у табlici 13.

Упоређењем вредности за % C_A које су добивене по овим два метода видимо да је слагање задовољавајуће.

У дијаграму на слици 3 приказана је дистрибуција угљеника на парафинску, нафтенску и ароматичну структуру.

Таблица 12 *Tabelle*

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Оригиналне фракције Originalfraktionen			(Теориски) потпуно хидрогеноване фракције (Theoretisch) vollständig hydrierte Fraktionen		Оригинална фракције Originalfraktionen
	d_4^{20}	n_D^{20}	$\log V_k$	d^*	$\log V_k^*$	
						AP
I	0,8131	1,45356	0,18320	0,7980	0,1945	50,3
II	0,8217	1,46012	0,25625	0,8026	0,2634	51,5
III	0,8283	1,46334	0,31996	0,8097	0,3212	55,9
IV	0,8414	1,47311	0,38670	0,8157	0,3801	54,4
V	0,8411	1,47255	0,43190	0,8163	0,4201	57,7
VI	0,8523	1,48026	0,48953	0,8227	0,4672	56,5
VII	0,8509	1,47768	0,57080	0,8251	0,5419	61,1
VIII	0,8531	1,47813	0,61420	0,8289	0,5813	64,8
IX	0,8546	1,47842	0,73027	0,8327	0,6527	68,1
X	0,8490	1,47468	0,81793	0,8316	0,7492	74,4
XI	0,8533	1,47706	0,91618	0,8359	0,8392	77,1
XII	0,8645	1,48306	0,97665	0,8442	0,9133	76,2
XIII	0,8741	1,48886	1,14340	0,8518	1,0569	76,5
XIV	0,8734	1,48885	1,20585	0,8507	1,1096	84,1
XV	0,8789	1,49190	1,33583	0,8565	1,2271	84,5

Таблица 13 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Метода V_k-n-d — Methode								Метода по Роберту Methode nach Robert %C _A
	R_T	R_A	R_N	%C _P	%C _R	%C _N	%C _A	M	
I	0,9	0,2	0,7	48	52	38	14	150	18
II	0,9	0,3	0,6	52	48	31	17	163	21
III	1,0	0,3	0,7	50	50	33	17	168	19
IV	1,1	0,5	0,6	50	50	28	22	179	24
V	1,1	0,4	0,7	52	48	27	21	188	23
VI	1,2	0,6	0,6	50	50	25	25	190	25
VII	1,2	0,5	0,7	51	49	27	22	200	22
VIII	1,3	0,5	0,8	49	51	30	21	206	21
IX	1,3	0,5	0,8	49	51	32	19	217	19
X	1,3	0,4	0,9	57	43	28	15	231	15
XI	1,3	0,4	0,9	58	42	26	16	241	16
XII	1,5	0,5	1,0	54	46	28	18	243	17
XIII	1,6	0,6	1,0	53	47	27	20	252	18
XIV	1,6	0,6	1,0	55	45	25	20	258	16
XV	1,5	0,7	0,8	63	37	17	20	300	16

Закључак

Испитивање садржаја ароматичних угљоводоника у бензинским фракцијама до 95°, 95—122°, 122—150° и 150—180°, које је извршено паралелно по више метода, дало је сагласне резултате као што се то види из збирне таблице 14; средње вредности се скоро поклапају са вредностима добивеним хроматографском анализом.

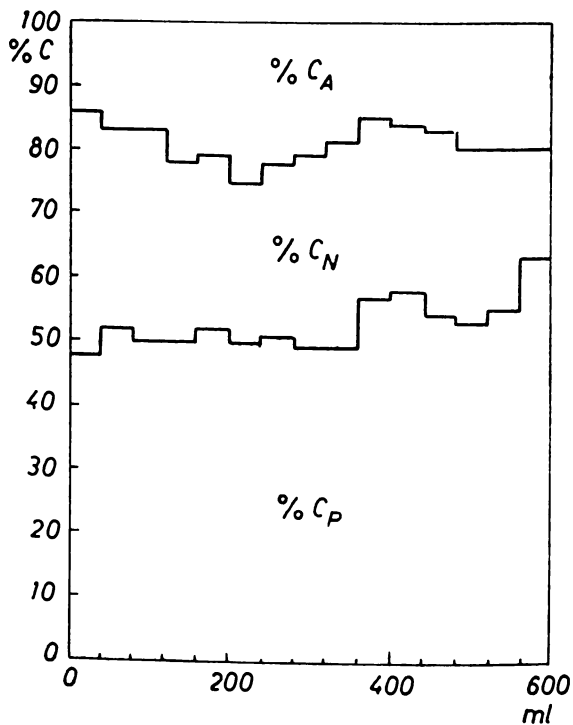
Таблица 14 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Садржај ароматичних угљоводоника у теж. % по методи: Gehalt an aromatischen KW in Gew. % nach der Methode:						
	Хромато- графске анализе Chromato- graphische Absorbtion	Специфичне дисперзије Spezifische Dispersion	Refractivity Intercept	Индекс рефракције Brechungs- index	Густина Dichte	Анлинско таче Anilinpunkt	Средња вредност Mittelwert
I	10,6	10,7	(14,3)	10,8	11,4	11,1	10,9
II	22,8	22,6	21,0	23,1	23,0	23,6	22,7
III	30,6	31,6	28,5	33,7	30,6	33,0	31,3
IV	28,6	29,4	26,8	27,6	30,8	30,0	28,8

Резултати групне анализе прерачунати на сирову нафту и изражени у теж. % приказани су у таблици 15.

Таблица 15 Tabelle

Редни број фракције Lfd. Nr. der Fraktion	Колџина фракције у теж. % у односу на сирову нафту Menge der Fraktion in Gew. % bezogen auf Rohöl	Садржај		
		парафинских угљоводлика у теж. % у односу на сирову нафту Paraffinen in Gew. % bezogen auf Rohöl	нафтених Gehalt an Naphtenen	ароматичних Aromaten
I	4,9	3,1	1,3	0,5
II	6,5	1,5	3,5	1,5
III	5,7	1,1	2,8	1,7
IV	7,2	1,9	3,3	2,1
Укупно Total	24,3	7,6	10,9	5,8



Слика 3 Abb.

Из таблице 15 се види да укупни садржај нижих ароматичних угљоводоника, који припадају бензинској фракцији до 180°, износи у односу на сирову нафту 5,8 теж. %, од чега на бензол отпада 0,5%, на толуол 1,5% а на етилбензол и ксилоле 1,7%. Укупан садржај нафтена у бензинској фракцији, међу којима, како се дало закључити из вредности за густину и „refractivity intercept” деароматизованих фракција, преовлађују алкилциклопентани, износи у односу на сирову нафту 10,9 теж. %, а садржај парафина међу којима преовлађују изопарафини 7,9%.

Испитивање средњих и виших фракција показало је, како се то може видети из таблице 13 и дијаграма на сл. 3, да просечни број прстенова у средњем молекулу поступно расте са порастом молекулске тежине од око 1 у најнижим до око 1,5 у највишим фракцијама. Број нафтенских прстенова је у претежном броју фракција двоструко већи од броја ароматичних прстенова.

Садржај угљеника у парафинској структури, који је у просеку нешто већи од 50%, има у највећем броју фракција скоро сталну вредност од око 50% са једним максимумом од 58% у 11—12 фракцији и једним од 63% у последњој фракцији. Садржај угљеника у нафтенској структури у просеку износи око 30% и варира у већини фракција у ужим границама изузев прве и последње фракције у којима износи 38% односно 17%. Садржај угљеника у ароматичној структури креће се у просеку око 20%, показујући и један карактеристичан максимум од 25% у 6 фракцији и један минимум од 15% у 10 фракцији.

С обзиром на овакву дистрибуцију угљеникових атома у средњим и вишим фракцијама, као и на групни састав бензинске фракције, испитивана лендауска нафта би према хемиској класификацији по *Sachanen*-у (22) припадала парафинско-нафтенском типу са нешто мало јаче наглашеним садржајем ароматичних угљоводоника.

Извод

Испитиван је један узорак лендауске сирове нафте. У бензинској фракцији до 180° одређен је садржај ароматичних, нафтенских и парафинских угљоводоника применом методе хроматографске атсорпције, специфичне дисперзије, „refractivity intercept“-а, густине, индекса рефракције и анилинске тачке. У вишим и средњим фракцијама до 395° одређена је дистрибуција угљеника на парафинску, нафтенску и ароматичну структуру методом V_k-n-d (кинематички вискозитет - индекс рефракције - густина). Константовано је да испитивана нафта припада парафинско-нафтенском типу.

Технолошки факултет
Завод за органску хемију
Београд

Примљено 15 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Strukturanalyse eines Rohöls aus dem Lendava-Gebiet

von

Djordje M. Dimitrijević, Jovan S. Mičić, Nevenka M. Opalić,
Milan T. Stojsavljević und Branko A. Tabaković

Ein Rohöl aus dem Lendava-Gebiet wurde untersucht. In der Benzinfraktion bis 180° wurde der Gehalt an Paraffinen, Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Anwendung der Methoden der Chromatographie über Silikagel, der spezifischen Dispersion, des Refraktivität Intercept, der Dichte, des Brechungsindex und des Anilinpunktes bestimmt. In den mittleren und höheren Fraktionen bis 395° wurde die prozentuelle Verteilung des Kohlenstoffs an paraffinische, naphtenische und aromatische Struktur durch Anwendung der graphisch-statistischen V_n - n - d (kinematische Viskosität-Brechungsindex-Dichte) Methode bestimmt. An Hand der Analyseergebnisse wurde festgestellt, dass das untersuchte Rohöl dem paraffinisch-naphtenischen Typus angehört.

Technologische Fakultät
Institut für Organische Chemie
Beograd

Eingegangen den 15 August 1956

Литература

- 1) Am. Soc. Testing Materials Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 936—49 T, p. 373, Philadelphia, Nov. 1950
- 2) Am. Soc. Testing Materials Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 611—47 T, p. 235
- 3) Am. Soc. Testing Materials Standards on Petroleum Products and Lubricants, p. 707
- 4) Boelhouwer, C., Waterman, H. I., J. Inst. Petrol. Tech., 40, 116 (1954)
- 5) Brunn, H. I., Leslie, R. T., Schickanz, S. T., J. Research Natl. Bur. Standards, 6, 363 (1931)
- 6) Brunn, H. I., Hicks-Brunn, M. M., J. Research Natl. Bur. Standards, 6, 870 (1931)
- 7) Carney, T. P., Laboratory Fractional Distillation, p. 146, Mac Millan, New York, 1949
- 8) Gooding, R. M., Adams, N. G., Rall, H. T., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 18, 2 (1946)
- 9) Grosse, A. V., Wackher, R. C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 614 (1939)
- 10) Killer, M., Slunjski, M., Škaric, V., Nafta, 4, 141 (1953)
- 11) Killer, M., Nafta, 5, 46 (1954)
- 12) Kurtz, S. S., Jr., Headington, C. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 21 (1937)
- 13) Kurtz, S. S., Jr., Mills, J. W., Martin, C. C., Harwey, W. T., Lipkin, M. R., Anal. Chem., 19, 178 (1947)
- 14) Mair, B. J., J. Research Natl. Bur. Standards, 34, 435 (1945)
- 15) Mair, B. J., Rossini, F. D., in »The Science of Petroleum«, edited by Brooks, B. T. and Dunstan, A. E., Vol. V, Part I, Section 2, p. 148, Oxford University Press, London, 1950
- 16) Robert, L., Bouchery, J., Favre, J., Proc. 3rd World Petr. Congr. VI (1951)

- 17) *Robert, L.*, Rev. Inst. Français du Pétrole, 7, 55 (1952)
- 18) *Rossini, F. D., Pitzer, K. S., Taylor, W. J., Ebert, J. P., Kilpatrick, J. E., Beckett, C. W., Williams, M. G., Werner, H. G.*, »Selected Values of Properties of Hydrocarbons«, Natl. Bur. Standards Circular 0 461, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1947
- 19) *Sachanen, A. N.*, »The Chemical Constituents of Petroleum«, p. 92, Reinhold Publishing Corp., New York, 1945
- 20) *Sachanen, A. N.*, »The Chemical Constituents of Petroleum«, p. 102, Reinhold Publishing Corp., New York 1945
- 21) *Sachanen, A. N.*, in »The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons«, edited by Brooks, B. T., Boord, C. E., Kurtz, S. S. Jr., Schmerling, L., Vol. 1, Chapter 2, Reinhold Publishing Corp., New York, 1954
- 22) *Sachanen, A. N.*, in »The Science of Petroleum«, edited by Brooks, B. T., and Dunstan, A. E., Vol. V, Part I, Section 2, Chapter »Hydrocarbons in Petroleum«, Oxford University Press, London 1950
- 23) *Thomson, G. W.*, Anal. Chem., 21, 644 (1949)
- 24) *Thorne, H. M., Murphy, W., Ball, J. S.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 481 (1945)
- 25) *Todd, F.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 175 (1945)
- 26) *Van Nes, K., Van Westen, H. A.*, »Aspects of the Constitution of Mineral Oils«, p. 318, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1951
- 27) *Van Nes, K., Van Westen, H. A.*, »Aspects of the Constitution of Mineral Oils«, p. 183, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1951
- 28) *Ward, A. L., Kurtz, S. S., Jr.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 570 (1938)
- 29) *Weissberger, A.*, Technique of Organic Chemistry, Vol. IV, Distillation, p. 73, Interscience Publishers Inc., New York, 1951

ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА АРОМАТИЧНИХ УГЉОВОДНИКА У БЕНЗИНСКОЈ ФРАКЦИЈИ ЛЕНДАВСКЕ НАФТЕ*

од

БОРБА СТЕФАНОВИЋА, БОРИВОЈА ТЕРЗИЋА, АНЕ СЕКУЛИЋ
и ЈЕЛЕНЕ ВАСИЉЕВИЋ

У заводу за горива и мазива врше се систематска испитивања наших нафти а посебно одређивања садржаја ароматичних угљоводоника у бензинским фракцијама. Да би се добили што прецизнији резултати и да би се одредила најпогоднија стандардна метода за брза одређивања при квантитативном испитивању бензинских фракција, проверене су хемиске и физичке методе за одређивање аромата у бензинским фракцијама.

Ми смо извршили упоредна одређивања садржаја ароматичних угљоводоника у бензинским фракцијама лендавске нафте, при чему је испитивано шест бензина чији је почетак и крај дестилације даг у табlici с резултатима анализа по разним методама.

Као што се из излагања и добивених резултата види хемиске методе које су годинама служиле не могу се ни са корекцијама употребити за тачна одређивања. Од физичких метода је најбржа, иако не најтачнија, метода анилинске тачке. Међутим, апсорпциона метода је најтачнија, али је приметна и захтева специјалну апаратуру.

При нашем раду испитивање бензина извршено је уобичајеним класичним, у основи хемиским методама и једном новијом, физичком. Хемиским методом се не може одредити директно садржај аромата, већ само укупан садржај аромата и олефина, као и олефина засебно, па се из разлике добива садржај аромата.

За одређивање олефина применили смо следеће хемиске методе:

1. Помоћу халојенских елемената (14)

- | | |
|--|----------------------|
| а) Румунска метода за одређивање бромног броја | (34) |
| б) <i>Mc Ihliney</i> -ова | „ „ „ „ (2, 21) |
| в) <i>Francis</i> -ова | „ „ „ „ (3) |
| г) <i>Hübl</i> -ова | „ „ јодног „ (1, 9). |

* Саопштено на III Саветовању хемичара НР Србије, јануара 1954

2. Помоћу H_2SO_4 (11)

- д) *Riesefeld-Bandte*-ова метода са 92% H_2SO_4 (5)
 њ) *Kattwinkel*-ова метода са $H_3BO_3 \times H_2SO_4$ (4).

За одређивање укупног садржаја аромата и олефина:

1. Помоћу конц. H_2SO_4 (12)

- а) Standard Method of Petroleum са 98% H_2SO_4 (18, 19)
 б) *Holde*-ова метода са $H_2SO_4 + P_2O_5$ (13).

2. Помоћу HNO_3

- в) *Hess*-ова метода (6, 10).

Садржај ароматичних угљоводоника одређивали смо овим физичким методама:

- 1) Метода анилинске тачке (7, 15, 20, 23, 25)
 2) Метода индекса преламања (8, 17, 25)
 3) Метода специфичне тежине (8, 16)
 4) Атсорпциона метода (24—33)

Метода анилинске тачке се заснива на разлици у растворљивости разних угљоводоника у поларним растварачима као што су анилин, нитро-бензол и сл.

Код метода индекса преламања и специфичне тежине тежински проценат аромата се одређује из разлике индекса преламања, односно специфичне тежине бензина пре и после одвајања аромата.

Атсорпциона метода једина је метода којом се могу одвојити чисти аромати. Због велике тачности (одређивања се врше са тачношћу $\pm 0,15\%$ запреминских) усвојио ју је ASTM као стандардну методу за одређивање садржаја ароматичних угљоводоника у бензинима.

Принцип методе је селективна атсорпција различитих угљоводоника на силикагелу.

Пре него што смо приступали анализи бензина по наведеним методама извршили смо контролне огледе. Методе смо проверавали одређивањем садржаја аромата у смешама добивеним мешањем познатих количина ароматичних и алифатичних угљоводоника.

На основу резултата анализе смеса познатог процентног састава за одређивање садржаја ароматичних угљоводоника у бензинима одабране су методе које су наведене у табlici 1.

Ради упоређивања, сви резултати су дати у тежинским процентима.

Анализирајући резултате добивене наведеним методама може се закључити следеће: код хемиских метода постоји слагање резултата добивених методама *Holde*-овом, *IP*, *Hess*-овом с једне стране, и методама анилинске тачке, индекса преламања и специфичне тежине с друге стране. Мада се код свих ових метода, сем *Hess*-ове методе, за одвајање аромата употребљава у основи исти реагенс, H_2SO_4 , резултати добивени методама по *Holde*-у, *IP* и *Hess*-у знатно се разликују од резултата по методама анилинске тачке, индекса преламања и специфичне тежине.

Атсорпциона метода даје резултате велике тачности као што је показало испитивање смесе 20% толуола и 80% изооктана. (Таблица: Смеса толуол — изооктан са ситним силикагелом).

Таблица 1 *Table*
Садржај аромата — Aromatic content

Бензин Gasoline	Фракција бензина тачка кљ. у °С Gasoline Fract. boil. p. in °C	М е т о д е — М e t h o d s							
		Адвелн. Тачка Adline Point	Индекс преломља Рефрак. Index	Специф. тежине Specific Gravity	по Hofde-y	Исит. of Ferrol.	по Hes-y	Атсор- циона м. Absorbtion	
1	64—110	3,7	—	—	10,6	9,8	10,6	10,86	
2	96—130	15,8	—	—	13,8	13,5	—	18,12	
3	127—176	26,6	—	—	23,5	23,2	18,15	27,85	
4	45,5—133	12,6	12,7	12,7	17,4	16,9	17,30	14,55	
5	93—145	20,4	20,4	20,2	19,2	19,3	17,5	20,73	
6	114—175	26,6	26,0	26,1	24,1	24,1	19,1	27,69	

Експериментални гео

Сва одређивања, уколико друкчије није означено, рађена су по стандардним прописима.

А. Одређивање олефина

1) Помоћу халоена

а) Румунска методa за одређивање бромног броја (34)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
Бромни број	1,36	1,36	1,65
% олефина теж.	0,71	0,86	1,3

Незгода ове методе је што се крај реакције одређује само појавом неравнотежне боје која врло брзо ишчезава, тако да за овако мали проценат олефина посматрање није сигурно.

б) Метода по Mc Ihliney-и (2, 21)

Упоредо је рађена и контролна проба.

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
Бромни број	2,87	28,3	26,77
% олефина теж.	1,5	17,6	18,38

Резултати за бензин 2 и 3 већи су од резултата добивених по осталим методама, што је последица споредних реакција — адичије и супституције. Ако пођемо од тога да бензин 1 одговара бензолној фракцији, односно да је у њему највећи садржај бензола, а да остала два бензина одговарају толуолној и ксилолној фракцији, морамо претпоставити да се споредне реакције много лакше врше на метил, етил групама толуола, ксилола и етил-бензола него на постојањем бензоловом језгру. Сем тога по овој методи се ради са слободним бромом и његова концентрација је знатно већа него по осталим методама.

Да би се проверила метода одређен је бромни број узорцима чистог бензола, чистог толуола и раствора 10% бензола — 5% толуола у *n*-хексану. Резултати су следећи:

	Бензол	Толуол	10% бензол + 5% толуол
бромни број	0	22,03	5,72
% олефина теж	0	11	—

Јасно је да су резултати нетачни, те смо решили да се овом методом више не служимо.

в) *Meißoga* по *Francis-u* (3)

Нађено је:

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
Бромни број	2,07	2,72	4,59
% олефина теж.	1,08	1,7	3,15

По овој методи сигурније се одређује крај реакције него по румунској.

г) *Ogreђивање јогној броја* по *Hübl-u* (1,9)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
Јодни број није реаговао није реаговао			4,03
% олефина теж.	—	—	1,74

2) Помоћу H_2SO_4

а) *Meißoga* по *Riesensfeld-Bandte-u* (5)

Уместо 92% киселине рађено је са 91,45%, на температури од 0°—7°.

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% олефина по запремини	1,65	3,05	4,82

б) *Meißoga* по *Kattwinkel-u* (4)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% олефина по запремини	2,05	11,8	23,05

Код првог бензина резултати се слажу са претходнима, код друга два видимо да су знатно већи. Сам аутор каже да је метода погодна само за бензине са малим садржајем олефина и аромата, у противном даје непоуздане резултате. Претпоставили смо да је *Kattwinkel*-ова метода дала веће резултате од одговарајућих.

Да бисмо проверили тачност метода а) и б) испитивани су под istim условима раствори познатих количина ароматичних угљоводоника у *n*-хексану.

	<i>n</i> -хексан	Бензол	10% Бензол	10% Толуол	10% Бенз. + 5% тол.
H_2SO_4 (91,45%)	2	—	3,8	3,5	4
H_3BO_3 + H_2SO_4	2	29	9	12,3	12,5

Значи да H_3BO_3 + H_2SO_4 у великој мери реагује и са ароматичним угљоводонцима, да метода није поуздана, те се њоме у даљем раду нисмо служили.

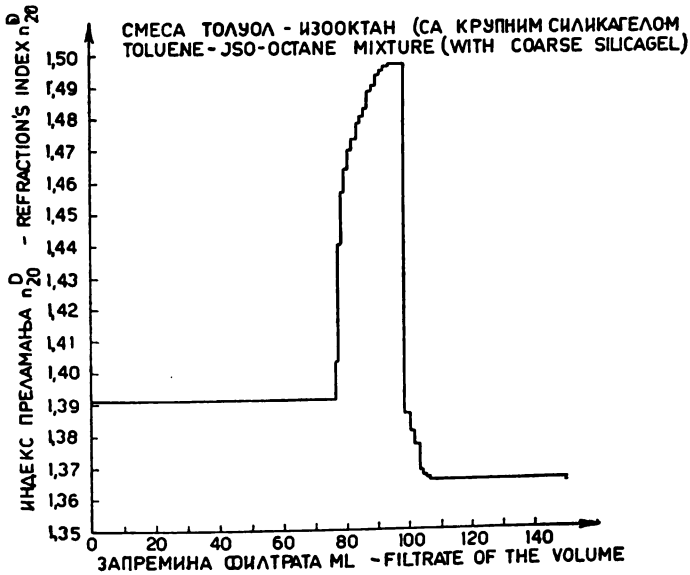
Б. *Ogreђивање укујној садржаја аромата и олефина*

1) Помоћу H_2SO_4 (12)

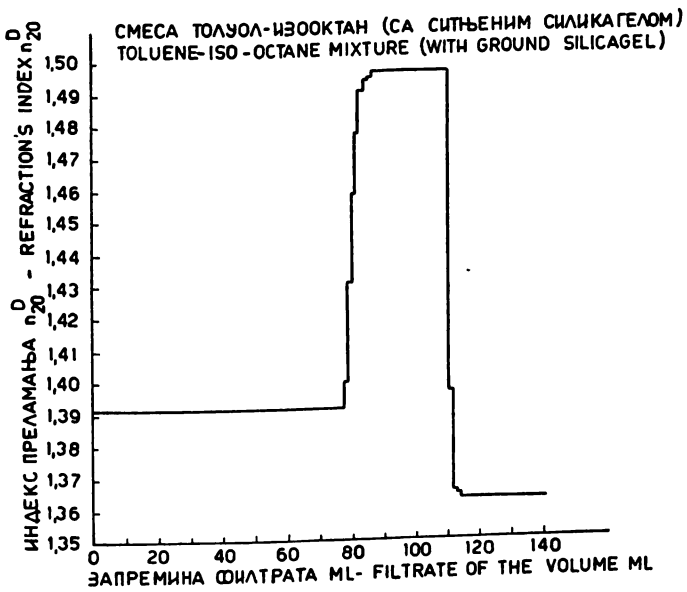
а) *Stand. Meth. Inst. of Petroleum* са 98% H_2SO_4 (18, 19)

Направљена киселина имала је 98,24%.

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% аромата и олефина по запр.	9,1	14,2	24,41



Дијаграм 1 Diagramme



Дијаграм 2 Diagramme

Оријентације ради вршиле смо 2—3 сулфовања са киселином у односу 3:1 и резултат је био исти.

Метода је проверавана са раније поменутиим растворима бензола, толуола и ксилола.

Да би се утврдило колико употребљени *n*-хексан троши сумпорне киселине, изведен је прво контролни оглед с овим растворачем.

<i>n</i> -хексан	10 % бензол	10 % толуол
4 %	13,75 %	13,65 %
10 % бенз. + 5 % тол.	5 % тол. + 5 % ксил.	10 % бенз.
18,9 %		23,65 %

б) Метода по Holde-у (13)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% аромата и олефина запр.	8,5	14,15	26,50

И ову смо методу проверавали са истим растворима као и претходну.

<i>n</i> -хексан	10% бензол	10% толуол	10% толуол + 5% толуол
3,9 %	13,8 %	13,5 %	18,7 %
10 % бенз. + 5 % тол.	5 % ксилол	чист бензол	
23,65 %		100 %	

2. Помоћу HNO_3

а) Метода по Hess-у (6, 10)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% аромата и олефина запр.	9,2	—	20

При раду с контролним растворима добили смо следеће резултате:

10% бензол	10% толуол	10% бензол + 5% толуол + 5% ксилол
15 %	14,5 %	21,75 %

В. Одређивање садржаја аромата

1. Метода анилинске тачке Inst. of Petroleum 3/49 (23)

	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
Анилинска тачка	59,9°	41,6°	39,2°

Метода прописује третирање бензина са 98% H_2SO_4 па одређивање АТ. Ми смо пак одређивали АТ после третирања сваког бензина са 98% H_2SO_4 — H_2SO_4 — P_2O_5 и са HNO_3 по раније датим методама, да бисмо упоредили добивене вредности.

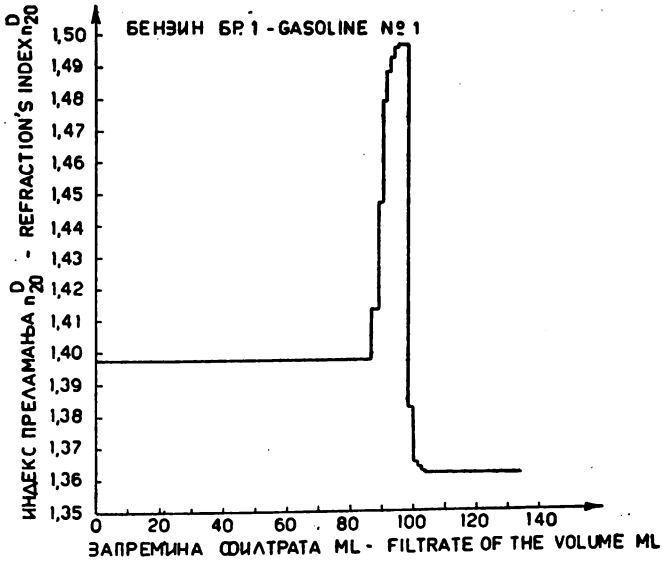
	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
АТ са 98% H_2SO_4	63,40°	54,9°	62,6°
АТ са H_2SO_4 + P_2O_5	63,30°	54,8°	62,6°
АТ са HNO_3	—	—	51,8°

Израчунат тежински проценат аромата:

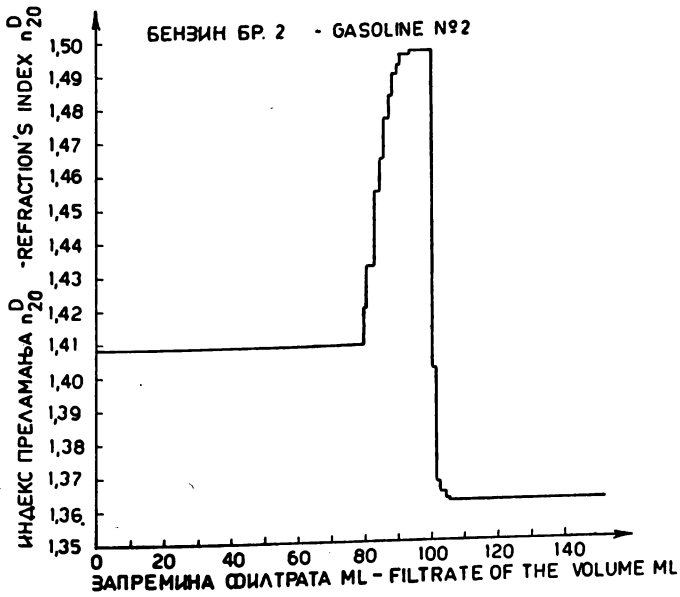
	Бензин 1	Бензин 2	Бензин 3
% аромата теж.	3,68	15,8	26,59

Метода смо проверили одређујући садржај аромата у раније направљеним растворима бензола, толуола и ксилола.

<i>n</i> -хексан	10% бензол	10% толуол	10% бензол + 5% толуол
66,40°	55,20°	55,70°	49,90°



Слика 1 Figure



Слика 2 Figure

Затим смо одређивали АТ *n*-хексана, раствора бензола и толуола после одвајања бензола и толуола са 98 % H_2SO_4 и $H_2SO_4 + P_2O_5$.

<i>n</i> -хексан	10 % Бензол	10 % толуол	10 % бензол + 5 % толуол
68,20°	68,20°	68,20°	68,20°

Одавде се види да је АТ по одвајању аромата у свим растворима иста, као и да *n*-хексан третирањем са H_2SO_4 повишава АТ за 1,8°. Водећи рачуна о овоме добили смо следеће резултате:

10 % Бензол	10 % толуол	10 % бензол + 5 % толуол
% аромата теж. 12,88	12,72	19,14

Рачуном смо нашли:

10 % Бензол	10 % толуол	10 % бензол + 5 % толуол
% аромата теж. 12,80	12,72	19,14

Према резултатима добивеним и израчунатим са познатим процентом аромата види се да је метода врло прецизна.

Метода индекса преламања (8, 17) и *специфичне тежине* (8, 16)

Одређиван је индекс преламања и специфична тежина бензина пре и после третирања са 98 % H_2SO_4 и $H_2SO_4 + P_2O_5$.

Индекс преламања је одређиван на рефрактометру типа *Abbé*, чију смо температуру одржавали константном на 20°. Пре сваког одређивања контролисана је тачност апарата мерењем индекса преламања дестилисане воде ($n_{20}^D = 1,3330$).

Специфична тежина је одређивана у нормалном пикнометру са термометром и корекције су вршене, уколико је било потребно, за 20°.

С обзиром на добивене резултате садржај аромата у остала три бензина није одређиван следећим методама:

- Румунска метода за одређивање бромног броја
- Mc Ihliney*-ева " " " "
- Hübl*-ова метода " јодног "
- Kattwinkel*-ова метода са H_3BO_3 и H_2SO_4 .

Абсорпциона метод (24—33)

За одређивање садржаја ароматичних угљоводоника атсорпционом методом узета је метода прописана по ASTM D 936—51 T.

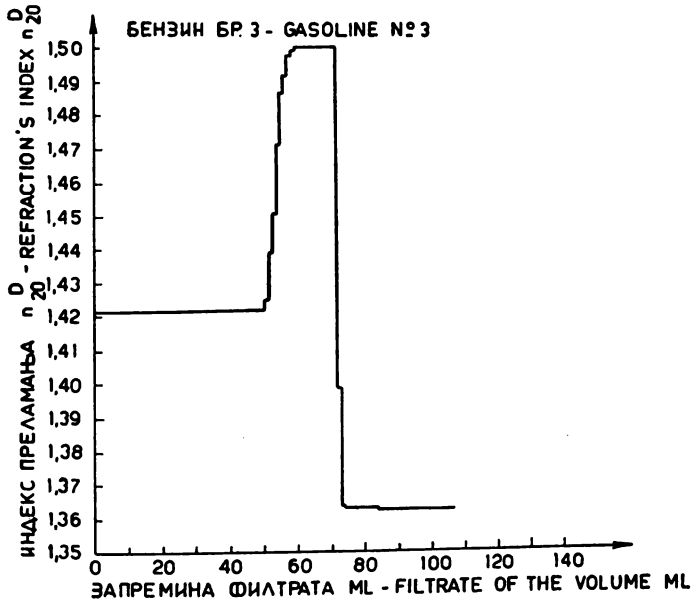
Као атсорбенс употребљен је силикагел за хроматографију енглеске фирме Light and Company, а као десорпциона течност служио је апсолутни етилалкохол.

Да би се упознала ефикасност одвајања угљоводоника и могућност регенерисања силикагела, извршено је неколико проба са смешама познатог састава. За сваку пробу узето је по 100 ml смесе која се састојала од 20 % запреминских толуола, тачке кључања 110,8°, $n_{20}^D = 1,4969$ и 80 % изо-октана, тачке кључања 99,3°, $n_{20}^D = 1,3916$.

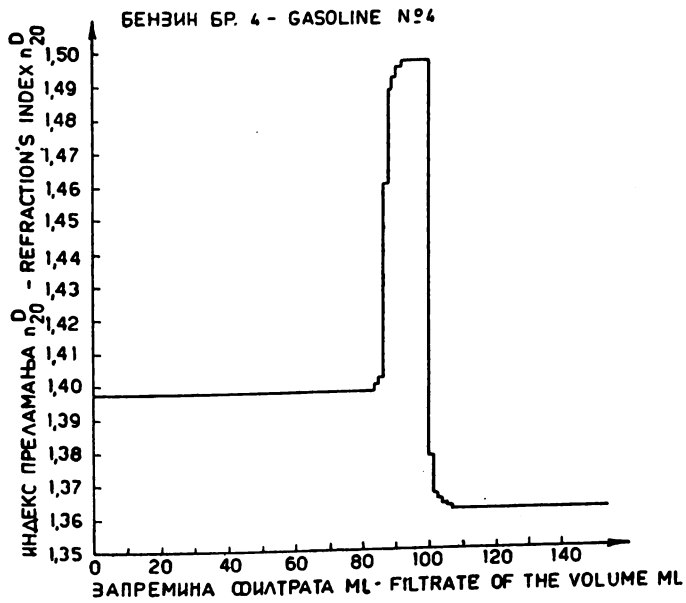
Ради правилне атсорпције употребљен је притисак од 0,3—1,5 atm. који је регулисан помоћу редукционог вентила на бомби с инертним гасом. Радило се наизменично са N_2 и CO_2 .

После атсорпције, а затим десорпције дејством алкохола, угљоводоника је одређиван индекс преламања. У почетку су хватане фракције од 10 ml код којих је индекс преламања био константан — 1,3916. После просечно 76 ml наизлазила је смеша толуола и изо-октана што се видело по повећању индекса преламања.

Оштро одвајане алифатичних од ароматичних угљоводоника није постигнуто, јер смеша износи приближно 21 ml (дијаграм бр. 1). При атсорпцији на



Слика 3 Figure



Слика 4 Figure

силикагелу, специјално справљеном за одвајање аромата у бензинима, смеша — фракције са индексом преламања између 1,3970 и 1,4920 — не износи више од 3 ml.

Индекс преламања се постепено повећава док није достигао вредност 1,4969. Добивено је око 7 ml чистог толуола ($n_{20}^D = 1,4969$). Индекс преламања је одређиван на *Abbé*-овом рефрактометру коме је одржавана константна температура на 20°. Тачност мерења контролисана је одређивањем индекса преламања дестиловане воде.

Граница између толуола и алкохола била је знатно оштрија, индекс преламања опадао је много брже. Пошто је граница у колони видљива (узани жути прстен), као последња ароматична фракција узиман је сав филтрат који се скупио у бирети до тренутка кад жути прстен уђе у порозну стаклену плочицу при дну колоне.

Покушано је да се утврде разлози за недовољну оштрину одвајања ароматичних угљоводоника. Код ових проба течност је исувише брзо кvasила силикагел. Брзина протицања зависи од величине честица атсорбенса, густине пуњења колоне, вискозитета угљоводоника и десорпционе течности и употребљеног притиска.

Пошто је колона исправно пуњена а рађено је с течностима и притисцима који се препоручују, увидело се је да је наш силикагел сувише крупан.

Због тога је цела количина силикагела уситњена у порцеланском авану, а затим сејана кроз сита одређене величине отвора, у механичкој сејалици. Мешањем познате количине силикагела са разних сита добивен је атсорбент потребне величине честица.

Пред сваку пробу силикагел је сушен 2 часа на 150°.

Резултати одвајања аромата атсорпцијом на ситњеном силикагелу су много бољи, а граница између ароматичног и алифатичног дела је знатно оштрија (дијаграм бр. 2).

Нађене вредности се добро слажу с употребљеним количинама: од 20% аромата нађено је 19,80% и 19,92%. Ови резултати добивени су са свежим силикагелом. Једном употребљени силикагел регенерисан је за наредне пробе.

Сликагел је регенерисан загревањем за осам часова на 150°. Температура је одржавана у границама $\pm 2^\circ$. Регенерисани силикагел дао је исте резултате као и свеж. Нађене вредности су: 20,08% и 19,82% аромата од 20% употребљених.

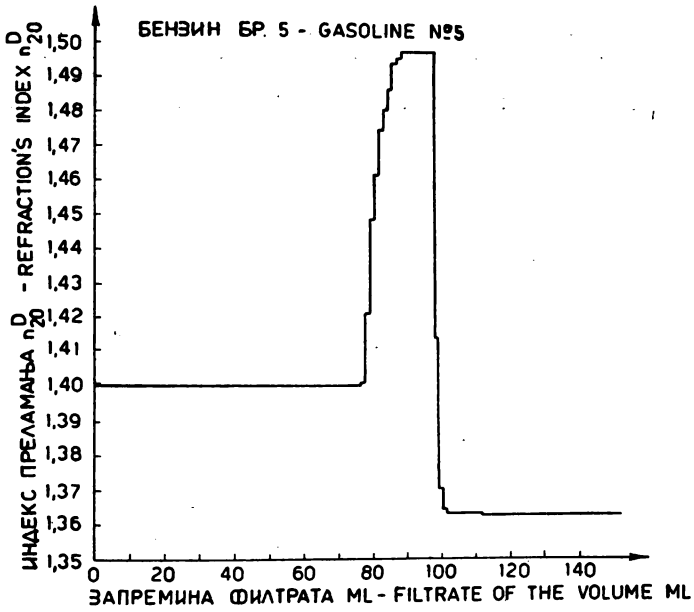
Према литератури (31) постиже се тачност за одвајање аромата $\pm 0,15\%$ запреминских, са чиме се слажу и наши резултати.

На горе поменути начин одређен је проценат ароматичних угљоводоника у 6 бензина лендавске нафте означеним бројевима од 1 до 6. За поједине пробе узимано је по 100 ml бензина бр. 1, 2, 4 и 5 и по 70 ml бензина бр. 3 и 6 јер ови садрже већи проценат аромата. Резултати анализа дати су у табlici 1 и на сл. 1—6.

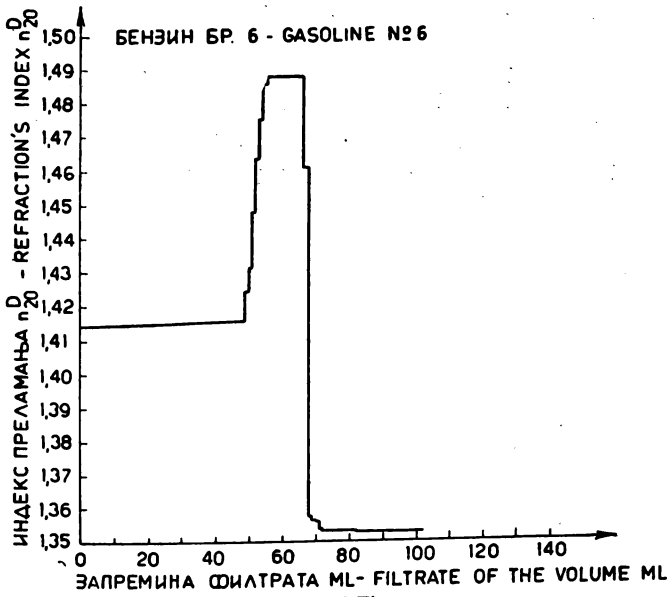
И з в о г

Испитивано је више метода за одређивање садржаја ароматичних угљоводоника у бензинима, утврђивањем процентног састава већ познатих смеша.

Извршена је анализа 6 бензинских фракција лендавске нафте означених бројевима од 1 до 6. Резултати добивени по разним методама дати су у табlici 1.



Слика 5 Figure



Слика 6 Figure

Испитивања бензина методама анилинске тачке, индекса преламања и специфичне тежине су бржа, али најпрецизније резултате даје адсорпциона метода, те је ова најсигурнија за одређивање садржља ароматичних угљоводоника у бензинима.

Природно-математички факултет

Хемиски институт
Завод за горива и мазива
Београд

Примљено 25 августа 1956

S U M M A R Y

The Determination of Aromatic Content in the Gasoline Fraction of Lendava Crude Oil

by

Gjorgje Stefanović, Borivoje Terzić, Ana Sekulić and Jelena Vasiljević

A few methods for the determination of aromatic hydrocarbons in gasolines have been investigated. According to analysis results of specially prepared mixtures of hydrocarbons some of them were chosen for the present determination.

Analyses of 6 gasoline fractions of Lendava crude oil, with boiling ranges shown in Table 1, were carried out. The results obtained by various methods are given in Table 1. Analytical data obtained by the Adsorption Method are graphically represented in Diagrams.

The methods of Aniline point, Refractive index and Specific gravity have been found suitable for determining the aromatic content of gasoline, but the best one is the Adsorption Method, the results obtained being the most precise. Therefore, the Adsorption Method is the one mostly recommended for determining the content of aromatic hydrocarbons in gasoline.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received August 25, 1956

Литература

- 1) *Sachanen A. N.* The Chemical Constituents of Petroleum, Reinhold Publishing Corporation, New-York 1945, p. 177
- 2) *ibid.* p. 175
- 3) *ibid.* p. 174
- 4) *ibid.* p. 144
- 5) *ibid.* p. 165
- 6) *ibid.* p. 153
- 7) *ibid.* p. 88
- 8) *ibid.* p. 102

- 9) *Holde, D. Kohlenwasserstofföle und Fette*, Berlin 1924, 6. Ausg. S. 582
- 10) *ibid.* p. 113
- 11) *Исајулаиц и Јејорова, Хемија нафте*, Госхимиздат 1949, Москва стр. 78
- 12) *ibid.* p. 80
- 13) *ibid.* p. 82
- 14) *ibid.* p. 82
- 15) *ibid.* p. 57, 67
- 16) *ibid.* p. 43
- 17) *ibid.* p. 46
- 18) *Fischer, V. A.*, Увод у физику и хемију нафте, Београд 1951, стр. 126
- 19) *ibid.* p. 122
- 20) *ibid.* p. 145
- 21) *Standard Methods Institute of Petroleum*, London 1950, I. P. 9 42
- 22) *ibid.* I. P. p. 3 49
- 23) *ibid.* I. P. p. 2 47
- 24) *Forziati, A. F., Willingham, C. B., Mair, B. J., Rossini, F. D.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **32**, 11 (1944)
- 25) *Mair, B. J., Forziati, A. F.*, *Research Natl. Bur. Standards*, **32**, 151 (1944)
- 26) *Mair, B. J., Forziati, A. F.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **32**, 151 (1944)
- 27) *Mair, B. J.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **34**, 435 (1945)
- 28) *Mair B. J., Gaboriault A. L., Rossini F. D.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*. **39**, 1072 (1947)
- 29) *Streiff, A. J., Mair, B. J., Rossini, F. D.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **41**, 2037 (1949)
- 30) *Mair, B. J., Sweetman, A. J., Rossini, F. D.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **41**, 2224 (1949)
- 31) *Mair, B. J., Westbaver, J. W., Rossini, F. D.*, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **42**, 1279 (1950)
- 32) *A. S. T. M. Standards on Petroleum Products and Lubricants. Prepared by A. S. T. M. Committee D-2 936—51 T.*
- 33) *Великовскиј, А. С. Павлов, С. У., Гофман, П. С., Дрицкај, З. В.*, Нефтјане ноје хозяйство, **25**, 30 (1947)
- 34) *Metode si Norme pentru Cercetarea Produselor Petrolifere*, Politehnica Jasi, p. 163

САСТАВ ШКРИЉАЦА АЛЕКСИНАЧКОГ БАСЕНА И ПРОИЗВОДА ДОБИВЕНИХ ПИРОГЕНИМ РАЗЛАГАЊЕМ

од

МИОДРАГА МИТРАШИНОВИЋА, АНГЕЛИНЕ ПУЉИЋ,
АНЂЕЛИЈЕ ВУКАНОВИЋ и СЛОБОДАНКЕ ЈЕРЕМИЋ

Особине наших шкриљаца још увек нису у довољној мери и свестрано испитане. Мада су проценат сировог уља и богатство слојева најважнији фактори за експлоатацију парафинских шкриљаца, морају се узети у обзир и други елементи да би се извршила реална процена рентабилности индустријске експлоатације. Досада објављени радови о домаћим шкриљцима наводе резултате који су добивени испитивањем појединачних или произвољно узетих узорака из разних басена, и то углавном проценат сировог уља, његове поједине особине и садржај фракција, али не дају потпуне податке о саставу органске и неорганске материје. Колико је нама познато, систематска испитивања органске и неорганске материје, као и свих производа који се добивају дестилацијом шкриљаца, нису вршена код нас на већем броју узорака узетих из разних слојева једног басена. За правилно оцењивање рентабилности индустријске експлоатације једног басена, поред геолошке карте, неопходно је употпунити досадашње податке о саставу шкриљаца и производа добивених пирогеном дестилацијом.

Радови *С. М. Лозанића* из 1878 год. (1) пружају податке о количини катрана богатијег примерка алексиначког шкриљца и о елементарном саставу катрана, али не дају састав органске и неорганске материје. *Н. Појовић* (2) даје исцрпније податке о саставу алексиначког шкриљца, као и о производима добивеним дестилацијом, али нису одређени сви подаци који су од утицаја за индустријску прераду шкриљаца. Тако нпр. не постоје подаци о количини неорганске и органске материје у шкриљцу, нити је познат елементаран састав органске материје, садржај карбоната, азота, сумпорних једињења и т.д. Исто тако ни *В. М. Мишировић* и *Ј. Ивићковић* (3) нису својим испитивањима обухватили све потребне податке, као што ни радови *С. Љ. Јовановића* и сарадника (4) нису потпуни у том погледу, а поред тога није наведено ни

порекло шкриљца. *М. Д. Мишрашиновић* и *А. Б. Ђукановић* (5) дали су потпунији преглед састава алексиначког шкриљца, али само за узорке са великим садржајем органске материје.

Ова испитивања имају за циљ да допринесу ближе упознавању шкриљца на целом подручју алексиначког басена и да пруже потпуније податке како о саставу шкриљца тако и о саставу производа добивених дестилацијом, како би се добили сви они елементи који са хемиске и технолошке тачке гледишта могу бити од значаја за индустријску прераду.

Испитивање састава и фракциона издвајања појединих производа, односно начин прераде катрана претстављају посебан проблем који није обухваћен овим радом.

С обзиром на изложену намеру којој треба овај рад да послужи, испитивања су се углавном кретала у два правца:

1) да се утврди проценат катрана у узорцима из слојева разних бушотина, како би се дошло до одређенијег сазнања о правцу простирања слојева парафинских шкриљца и о њиховом садржају органске материје, односно катрана, и

2) да се код већег броја узорака утврди тачан састав органске и неорганске материје, састав производа добивених дестилацијом шкриљца, као и они елементи који су од утицаја приликом разматрања пројекта за индустријску прераду шкриљца.

Узорци за испитивање су узети од стране Алексиначког рудника приликом геолошких бушења и достављени на испитивање.

За испитивања шкриљца највише су употребљаване методе које служе при испитивању чврстих горива. Али, различити састави шкриљца и њихова специфичност онемогућују да се увек са успехом примене ове методе, јер не лају задовољавајуће резултате за све типове шкриљца. Аналитичари, који су се бавили овим проблемом, морали су приликом испитивања шкриљца често модификовати постојеће методе за чврста горива, или изназити потпуно нове. И поред многобројних радова на аналитици шкриљца многа питања су остала отворена или нерешена.

Ми смо од постојећих метода одабрали најпогодније за алексиначки шкриљцац, проверавали их и упоређивали, а по потреби уносили извесне измене. Највеће тешкоће при испитивању алексиначких шкриљцаца задаје одређивање органске материје због присуства карбоната и пирита, затим одређивање органског сумпора поред пиритног, органског угљеника поред карбоната, везаног угљеника у полукосу итд.

Ради прегледности излагања аналитику шкриљца поделили смо на два дела:

- 1) састав шкриљца
- 2) производи дестилације шкриљца.

Први део обухвата одређивање и састав органске и неорганске материје, као и калоричну вредност шкриљца. У другом делу су изнети резултати дестилације по *Fischer*-у и састав полукоса, катрана и гаса.

При овим радовима употребљен је шкриљац из Алексиначког басена узет из слојева више бушотина. Како би детаљна испитивања сваког појединачног слоја била веома обимна и дуготрајна, јер су бушотине обухватале 7 до 25 слојева, ми смо узимали и средње узорке за сваку бушотину. У средњем узорку слојеви су заступљени сразмерно дебљини слоја у односу на бушотину.

Бушотине су обележене бројевима како је на узорцима назначио Алексиначки рудник, тј. 4, 5, 6, 7, и 1.

Извршене су комплетне анализе средњих узорака бушотина, док је шкриљац сваког појединог слоја само дестилисан на ниским температурама (до 520°).

Резултати дестилације средњег узорка бушотине упоређивани су са средњим вредностима резултата дестилације свих слојева исте бушотине. Ове средње вредности су добивене обрачунавањем према процентуалној дебљини слоја у односу на бушотину. Као што се из резултата види, упоредне вредности су приближно једнаке (табл. 10).

Исто тако су извршене комплетне анализе узорака шкриљаца богатог и сиромашног органском материјом. Ови узорци су обележени са А и А-120.

Код бушотине 38 извршене су дестилације на ниским температурама (до 520°) само по слојевима. Средњи узорак бушотине није се могао добити, јер није било довољних количина шкриљаца из појединих слојева.

І ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ШКРИЉЦА

1) Неорганска материја шкриљаца

Неорганска материја шкриљаца углавном се састоји од силицијумдиоксида, силиката, калцијум и магнезијумкарбоната, оксида гвожђа, пирита, гипса и других сулфата, једињења алкалних метала и др. Понекад шкриљци садрже и ређе елементе (6). Вода се налази у облику кристалне воде и влаге.

При жарењу шкриљаца неорганска материја се мења. Карбонати отпуштају угљендиоксид, пирит прелази у ферооксид, ферооксид у ферооксид, сумпортриоксид заступа угљендиоксид у карбонатима, кристална вода одлази, соли алкалних метала делимично испаравају итд. Према томе пепео — или боље речено остатак после жарења — као што је познато, може се у саставу знатно разликовати од неорганске материје шкриљаца. Количина неорганске материје у шкриљцу може се израчунати из пепела, али је потребно исти кориговати због ових промена које настају у току жарења.

Да би се донекле избегле грешке због великог броја корекција услед промена при жарењу, одређивање неорганске материје вршили смо у екстрахованом шкриљцу хлороводоничном киселином 1:1. Неорганску материју смо добили збирањем екстраховане неорганске материје и пепела екстрахованог шкриљаца.

Како се пирит не раствара при екстракцији, већ остаје у пепелу, извршена је корекција због промене пирита. На овај начин су пре жарења уклоњени из шкриљца карбонати, ферооксид, као и друга у хлороводоничној киселини растворна неорганска једињења, а за корекцију је дошао у обзир само пирит.

а) *Одређивање влаге*

Узорци су млевени и затим је одређена количина влаге сушењем на 105°. Због евентуалних промена које могу наступити при сушењу (оксидација, ветрење итд.) влага је одређена и дестилацијом помоћу ксилола.

Вредности добивене на оба начина приближно се слажу, те сматрамо да се код алексиначког шкриљца може употребити било која од наведених метода, нарочито кад проценат влаге није велики.

Таблица 1 *Tabelle*

Влага у шкриљцу — *Feuchtigkeit im Schiefer*

%	A—120	4	5	6	7	1	A
на 105° bei 105°	2,42	3,00	3,49	3,01	4,06	3,04	3,52
ксилолом mit Xylol	2,4	3,0	3,5	—	3,9	3,0	3,5

б) *Одређивање CO₂ из карбоната*

Одређивање карбоната вршено је по *Fresenius-Classen*-овој методи (8). Шкриљца је третиран хлороводоничном киселином 1:1, загреван и CO₂ апсорбован у апарату за елементарну анализу. Да би се отстранио водониксулфид, који може постати у присуству сулфида растворених у хлороводоничној киселини, гасови су прво пропуштени кроз испиралицу с киселим раствором кадмијумачетата (9), затим сушени провођењем кроз цев испуњену са калцијумхлоридом, па тек потом апсорбовани. Присуство феросулфида и других растворних сулфида у шкриљцу није утврђено.

Таблица 2 *Tabelle*

CO₂ из карбоната — CO₂ aus Karbonaten*)

%	A—120	4	5	6	7	1	A
CO ₂	13,43	10,81	10,29	10,35	7,92	9,25	7,70

*) Све вредности, изузев у таблицама 1 и 10, обрачунате су на сув шкриљцац.

Alle Werte, ausser denjenigen in Tabellen 1 und 10, sind auf trockenem Schiefer umgerechnet.

в) *Одређивање сумпора*

Сумпор у алексиначком шкриљцу јавља се у облику сулфата, пиритног и органског сумпора. У оваквом случају органски сумпор се не може директно одредити, већ се добива кад се од укупног сумпора одузму пиритни и сулфатни сумпор. Укупан сумпор одређен је по *Esehka* методи. Пиритни сумпор је добивен на тај начин што је одређена количина ферооксида у пепелу екстрахованог шкриљца. Ферооксид је прерачунат на пирит, односно пиритни сумпор. Сулфатни сумпор је одређен из раствора шкриљца у хлороводоничној киселини 1 : 1. Већ је споменуто код одређивања угљендиоксида из карбоната да присуство сулфидног сумпора није утврђено ни код једног узорка испитаног шкриљца.

Таблица 3 *Tabelle*

Садржај сумпора — Schwefelgehalt

%	A-120	4	5	6	7	1	A
Укупан S Gesamter S	3,49	3,19	2,95	3,15	3,39	3,55	3,07
Сулфатни S Sulfat-S	0,07	0,04	0,06	0,07	0,05	0,07	0,14
Пиритни S Pyrit-S.	2,45	2,33	2,03	1,86	2,18	2,34	2,23
Органски S из разлике Organischer S aus Differenz	0,97	0,82	0,86	1,22	1,16	1,14	0,70

г) *Одређивање њејела*

Жарењем шкриљца добива се пепео који се услед хемиских промена разликује од састава неорганске материје у шкриљцу. У пепелу шкриљца жареном на температури од 800—900° налази се далеко већа количина сулфатног сумпора од оне коју би требало очекивати с обзиром на садржај сулфата у шкриљцу. Повишавањем температуре жарења на 950—1000° садржај сулфата у пепелу знатно опада. Међутим, у пепелу добивеном жарењем екстрахованог шкриљца нисмо нашли сулфате. Сумпортриоксид који настаје за време жарења шкриљца супституише угљендиоксид у карбонатима градећи сулфате. На температури од 950—1000° долази до распадања сулфата и отпуштања сумпортриоксида. Према томе, код алексиначког шкриљца на количину и састав пепела знатног утицаја има и температура жарења.

Ми смо пепео одредили жарењем шкриљца на температури од 800—900° и испитали састав тако добивеног пепела.

Таблица 4 Tabelle
Пепео — Asche*

%	A-120	4	5	6	7	1	A
пепео—Asche	65,72	67,19	65,66	65,34	62,12	61,87	60,92
SiO ₂	41,56	47,45	48,25	48,03	48,37	46,83	45,47
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	24,43	31,18	25,66	26,04	28,31	26,27	28,34
Fe ₂ O ₃	11,18	—	12,09	—	—	14,36	—
CaO	22,62	13,94	15,63	16,50	13,59	15,25	16,40
MgO	3,57	2,35	3,19	3,45	2,74	3,56	3,93
SO ₃	5,72	4,26	5,18	4,72	5,81	6,23	4,57
Na ₂ O + K ₂ O	1,64	—	1,94	—	2,36	—	—

*) Материје у пепелу обрачунате су на пепео.

*) Die Substanzen in der Asche sind auf Asche umgerechnet.

2) ОДРЕЂИВАЊЕ КОЛИЧИНЕ ОРГАНСКЕ И НЕОРГАНСКЕ МАТЕРИЈЕ

Одређивање количине и састава органске материје претставља тешкоћу зато, што често састав неорганског дела шкриљца поред осталог онемогућава примену директних и брзих метода. Неорганска материја у шкриљцу која се приликом жарења мења утиче, те се добивају нетачни резултати за органску материју одређену као губитак при жарењу.

Као најпогоднију методу за одређивање органске и неорганске материје усвојили смо методу Јовановића и Вишоровића (10), јер је довољно брза и тачна. По овој методи, како је већ раније поминуто, ради се са остатком шкриљца коме су екстракцијом помоћу

Таблица 5 Tabelle
Неорганска и органска материја — Anorganische und organische Substanz

%	A-120	4	5	6	7	1	A
Губитак екстр. Extraktverlust	34,16	27,22	24,97	26,39	26,85	26,35	23,15
Пепео екстр. Extraktasche	43,49	50,27	48,04	46,13	41,73	43,11	43,05
Неорг. матер. не кориг. Anorgan. Substanz unkorrigiert	77,65	77,49	73,01	72,52	68,58	69,46	66,20
Коректура Korrektur	1,51	1,44	1,25	1,15	1,35	1,44	1,38
Неорг. матер. кориг. Anorgan. Substanz korrigiert	79,16	78,93	74,26	73,67	69,93	70,90	67,58
Орган. матер. из разлике Org. Substanz aus der Differenz	20,84	21,07	25,74	26,33	30,07	29,10	32,42

хлороводоничне киселине (1:1) издвојени карбонати и у њој растворена једињења. Остатак се жари и из губитка одређује органска материја, која се коригује према проценту гвожђа у пепелу које је растворно у хлороводоничној киселини (1:1). Ово гвожђе потиче од шрита који жарењем прелази у ферооксид.

Из касније наведених резултата за садржај угљеника и водоника у шкриљцу (табл. 6), видеће се да су вредности добивене одређивањем директно из шкриљца и вредности добивене из екстракта шкриљца приближно исте. Ово потврђује да метода Јовановића и Вићоровића има преимућство над осталим методама, јер омогућава да се избегне велики број корекција при одређивању органске и неорганске материје.

а) Одређивање угљеника, водоника и азота у шкриљцу

Органска материја шкриљца се састоји углавном од угљеника, водоника, кисеоника, азота и сумпора. Ови се елементи јављају и у неорганском делу шкриљца у облику карбоната, воде, сулфида итд. Да би се одредио састав органске материје, потребно је претходно одредити угљеник, водоник и сумпор у минералним састојцима и на основу њих кориговати резултате добивене елементарном анализом шкриљца.

Таблица 6 *Tabelle*

Органски угљеник, водоник и азот.
Organischer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

%	A-120	4	5	6	7	1	A
С не кориговано Unkorrigiert	17,18	18,98	21,65	20,84	22,81	22,39	26,36
Корекција за CO ₂ CO ₂ Korrektur	3,67	2,95	2,81	2,82	2,16	2,52	2,10
С кориговано Korrigiert	14,11	16,03	18,84	18,02	20,65	19,87	24,26
Н	2,27	2,15	2,66	2,78	2,96	2,83	3,73
С из екстракта С aus Extrakt	14,63	16,28	19,94	18,30	20,75	—	24,21
Н из екстракта Н aus Extrakt	2,13	2,35	2,88	2,86	2,86	—	3,55
Н	0,76	0,82	0,83	0,91	0,86	1,03	0,98

Елементарна анализа вршена је на два начина:

- 1) сагоревањем шкриљца у пећи за елементарну анализу одређен је угљеник и водоник, а затим су извршене корекције;
- 2) сагоревањем у пећи за елементарну анализу претходно екстрахованог шкриљца у хлороводоничној киселини 1:1. На овај начин су избегнуте корекције.

Кад се упореде вредности добивене на наведена два начина, види се да резултати показују задовољавајуће слагање (табл. 6).

Азот је у шкриљцу одређен по *Kjeldahl*-овој методи. (Присутство азота у неорганским једињењима нисмо могли да утврдимо. Процент органског сумпора дат је у табlici 3.

б) Преилег сасiава орианске материје

Добивене вредности за угљеник, водоник, азот (табл. 6) и органски сумпор (табл. 3) прерачунали смо према нађеној вредности за органску материју (табл. 5) и тако одредили процентуалан садржај поменутих елемената у органској материји. Вредност за кисеоник је узета као допуна до 100. Такође дајемо и однос угљеника према водонику; као што се види из резултата овај је однос повољан код алексиначких шкриљаца.

За угљеник и водоник узете су средње вредности из таблице 6.

Таблица 7 *Tablelle*

Елементарни састав органске материје
Elementarzusammensetzung der organischen Substanz

%	A-120	4	5	6	7	1	A
C	68,95	76,65	75,33	68,97	68,84	68,28	74,89
H	10,56	10,68	10,76	10,76	9,68	9,73	11,23
N	3,65	3,89	3,22	3,46	2,86	3,54	3,02
S	4,65	3,89	3,34	4,63	3,86	3,92	2,16
O из разлике O aus Differenz	12,19	4,89	7,35	12,18	14,76	14,53	8,70
C/H	6,53	7,18	7,00	6,42	7,11	7,02	6,67

в) Калорична вредности шкриљца

Шкриљци из разних светских налазишта разликују се како у погледу садржаја органске материје тако и у погледу њеног састава. Међутим калорична вредност саме органске материје код већине шкриљаца приближно је слична и креће се од 8000—9000 kcal/kg.

Таблица 8 *Tablelle*

Горња калорична вредност — Oberer Heizwert

kcal/kg	A-120	4	5	6	7	1	A
Горња кал. вредност шкриљца Oberer Heizwert des Schiefers	1649	1781	2098	2166	2480	2391	2783
Горња кал. вредност органске материје Oberer Heizwert der organischen Substanz	7912	8453	8151	8226	8242	8217	8584

Наведене калоричне вредности испитаних шкриљаца одређене су у *Berthelot*-овој бомби и обрачунате и на органску материју.

II. ПРОИЗВОДИ ДЕСТИЛАЦИЈЕ

1) Дестилација шкриљца

При дестилацији шкриљца се разлаже и постају: катран, полукокс, гас и вода. У нашем случају дестилација је вршена у *Fischer*-овој реторти загревањем до 520°.

Код бушотина 4, 5, 6, 7 и 1 вршена је дестилација узорка сваког слоја. Из добивених вредности обрачуната је и средња вредност, а на основу процентуалне заступљености слојева у дотичној бушотини. У истом односу слојеви су били заступљени и у средњим узорцима бушотина које смо такође дестилисали. Добивене вредности за средњи узорак бушотине и средње вредности нађене из слојева веома незнатно одступају (табл. 10).

Таблица 9 *Table*

Бушотина број 38 — Bohrlloch No. 38

С л о ј* Schicht	Дебљ. слоја у метрима Schichtdicke in Meter	Дебљина слоја у % Schichtdicke in %	Катран % Ol %	Вода % Wasser %	Полукокс % Schweirück- stand %	Гас из разлике % Gas aus Differenz
399 — 404 m	5,0	4,62	11,2	4,2	80,9	3,7
404 — 408 m	4,0	3,70	9,7	5,0	81,4	3,9
408 — 422,2 m	14,2	13,12	23,1	5,0	67,8	4,1
422,2 — 428,6 m	6,4	5,92	15,2	4,4	76,8	3,6
428,6 — 435 m	6,4	5,92	7,8	4,6	84,4	3,2
435 — 441 m	6,0	5,54	9,0	4,6	84,4	2,0
441 — 454,6 m	13,6	12,57	10,1	6,8	79,0	4,1
457,6 — 465,1 m	7,5	6,93	10,4	5,0	82,0	2,6
465,1 — 475 m	9,9	9,15	7,2	6,0	83,2	3,6
475 — 488,15 m	13,15	12,16	12,5	6,0	78,1	3,4
488,15 — 492 m	3,85	3,56	21,1	5,2	68,6	5,1
498,2 — 501,2 m	3,0	2,77	12,7	5,2	79,3	2,8
501,2 — 507,5 m	6,3	5,82	19,1	4,2	71,0	5,7
522 — 528 m	6,0	5,54	10,4	4,4	81,4	3,8
535 — 537,9 m	2,9	2,68	9,2	5,2	82,9	2,7
С в е г а : gesamt	108,2	100,00				
Средња вредност: Mittelwert:			13,0	5,3	78,1	3,6

*) Од 454,6 — 457,6; 492 — 498,2; 507,5 — 522 и 528 — 535 јаловина (das Taube)

Узорци А-120 и А потичу као што је речено из појединачних слојева који се одликују мањим односно већим садржајем органске материје. Њих смо дестилисали да би пратили искоришћење катрана у односу на органску материју.

Бушотина 38 обухватала је слојеве на дубини од 399 до 537,9 *m*. Од ње није благовремено начињен средњи узорак, али су дестилације по слојевима извршене. Резултате ових испитивања наводимо у целини да би се видело како смо уопште прорачунавали средње вредности.

Бушотина 4 обухватала је слојеве на дубини од 81,3 до 159,7 *m*. Јаловина из слојева 131—131,6 и 143,2—151,2 *m* није узета у обзир. Дебљина слојева кретала се од 2—24 *m*, односно процентуална заступљеност слојева у бушотини износила је од 2,87—34,43 %.

Добивало се катрана од 4,1—18,5 %.

Бушотина 5 обухватала је слојеве на дубини од 115,2 до 190 *m*. Јаловина из слојева 149—149,4, 165—165,5, 174,7—175, 179—182 и 183,7—185 *m* није узета у обзир. Дебљина слојева кретала се од 0,2—10,4 *m*, односно процентуална заступљеност слојева у бушотини износила је од 0,29—15,01 %.

Добивало се катрана од 2,6—33,5 %.

Бушотина 6 обухватала је слојеве на дубини од 55,2 до 148,5 *m*. Јаловина из слојева 102—111,2, 112,5—116, 124,4—125, 129,6—132,5 и 135,5—139,4 *m* није узета у обзир. Дебљина слојева кретала се од 0,5—24,5 *m*, односно процентуална заступљеност у бушотини износила је од 0,68—33,49 %.

Добивало се катрана од 3,2—19,3 %.

Бушотина 7 обухватала је слојеве на дубини од 59,6 до 135 *m*. Јаловина из слојева 94,4—98,3 и 120,8—123,2 *m* није узета у обзир. Дебљина слојева кретала се од 2,2—32,3 *m*, односно процентуална заступљеност слојева у бушотини износила је од 3,18—46,74 %.

Добивало се катрана од 9—20 %.

Бушотина 1 обухватала је слојеве на дубини од 15,2 до 126,3 *m*. Јаловина из слојева 38—38,1, 39,3—59,7, 63—67,5 и 71—120 *m* није узета у обзир. Дебљина слојева кретала се од 1,2—12 *m*, односно процентуална заступљеност слојева у бушотини износила је од 3,23—32,35 %.

Добивало се катрана од 8,4—22,9 %.

У табlici 11 вредности добивене дестилацијом из средњих узорака бушотина и индивидуалних узорака (А-120, А-и А) обрачунате су на сув шкриљац. Нађена вредност за принос катрана у односу на органску материју показује да је процентуално искоришћење повољније код шкриљца са већим садржајем органске материје.

Таблица 10 Tabelle

Резултати дестилације средњих узорака и средње вредности резултата дестилација свих слојева (на влажан шкриљац)

Schwelresultate der Durchschnittsproben und die Mittelwerte der Schwelresultate aller Schichten (berechnet auf feuchten Schiefer)

%		A — 120	4	5	6	7	1	A
Катран Öl	Сред. узорак Durchschnittsprobe	8,6	9,8	12,4	12,9	15,3	15,2	17,2
	Из слојева Aus Schichten	—	9,9	12,7	11,9	15,2	14,3	—
Вода Wasser	Сред. узорак Durchschnittsprobe	6,4	6,1	6,3	6,0	5,8	6,0	7,3
	Из слојева Aus Schichten	—	5,7	5,9	6,1	5,7	6,6	—
Полукок Schwefelrück- stand	Сред. узорак Durchschnittsprobe	81,0	78,9	76,5	78,0	73,6	75,5	71,6
	Из слојева Aus Schichten	—	79,9	77,2	78,9	72,9	74,9	—
Гас из разлике Gas aus der Differenz	Сред. узорак Durchschnittsprobe	4,0	5,2	4,8	3,1	5,3	3,3	3,9
	Из слојева Aus Schichten	—	4,5	4,2	3,1	6,2	4,2	—

Таблица 11 Tabelle

Вредности из таблице 10 обрачунате на сув шкриљац

Werte aus Tabelle 10 umgerechnet auf trockenen Schiefer

Средњи узорак Durchschnittsprobe	A — 120	4	5	6	7	1	A
Катран % Öl	8,8	10,1	12,8	13,3	15,9	15,7	17,8
Полукок % Schwefelrückstand	83,0	81,3	79,3	80,4	76,7	77,8	74,2
Вода % Schwefelwasser	4,1	3,2	2,9	3,1	1,9	3,1	4,0
Гас из разлике % Gas aus der Differenz	4,1	5,4	5,0	3,2	5,5	3,4	4,0
Катран обрачунат на орг. матер. % Öl umgerechnet auf organische Subst. %	42,2	48,0	49,7	50,5	52,9	53,9	54,9

2) АНАЛИЗА ПОЛУКОКСА

а) Неорганска материја полукокса

Неорганска материја полукокса разликује се у погледу састава од неорганске материје шкриљца. Процентуалан садржај карбоната и пирита при дестилацији се мења. У Fischer-овој реторти делимично се распада карбонат што се види када се вредности за угљендиоксид нађене у шкриљцу (табл. 2) упореде са вредностима које се добивају када се нађени угљендиоксид у полукоксу обрачуна на шкриљца (табл. 12). Пирит се у току дестилације највећим делом разлаже и прелази у феросулфид. Кад обрачунамо сумпорводоник из полукокса на пиритни сумпор па затим овај на шкриљца (табл. 12), добивају се вредности врло блиске вредностима које су директно добивене за пиритни сумпор у шкриљцу (табл. 3).

б) Одређивање карбоната и сулфидног сумпора у полукоксу

Одређивање карбоната вршено је на исти начин као и код шкриљца. Притом је водониксулфид, што потиче од феросулфида, апсорбован у киселом раствору кадмијумацетата. У шкриљцу није нађен феросулфид, према томе он потиче од пирита који се разложио у току дестилације.

При дестилацији шкриљца до 520° карбонати се само незнатно разлажу.

Таблица 12 Tabelle

Угљендиоксид и водониксулфид из полукокса
Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff im Schmelrückstand

%	A-120	4	5	6	7	1	AA
CO ₂ у полукоксу CO ₂ im Schmelrückstand	14,11	10,11	12,27	11,18	9,82	10,41	8,73
CO ₂ прерачунато на шкриљца CO ₂ umgerechnet auf Schiefer	11,45	8,12	9,73	8,99	7,53	8,10	6,48
H ₂ S у полукоксу H ₂ S im Schmelrückstand	1,45	1,45	1,23	1,16	1,42	1,50	1,58
S сулфидни на полукокс Sulfid S umgerechnet auf Schmelrückstand	1,36	1,36	1,16	1,09	1,34	1,41	1,46
S сулфидни на шкриљца Sulfid-S umgerechnet auf Schiefer	1,13	1,09	0,92	0,88	1,03	1,10	1,08
S пиритни на шкриљца* Pyrit-S umgerechnet auf Schiefer*	2,26	2,18	1,84	1,76	2,06	2,20	2,16

* Пиритни сумпор је израчунат из сулфидног сумпора.

* Pyrit-S ist aus Sulfid-S berechnet.

в) *Одређивање укупног сумпора у полукоксу*

Укупан сумпор у полукоксу одређен је по *Eschka* методи. Кад се прерачуна нађена вредност на шкриљац види се да је више од $\frac{1}{3}$ укупног сумпора у шкриљцу прешло са течним и гасовитим производима дестилације.

Таблица 13 *Tabelle*

Укупан сумпор у полукоксу — Schwefelgehalt in Schwelrückstand

%	A-120	4	5	6	7	1	A
S укупни Gesamter S	2,26	2,42	2,08	2,29	2,43	2,59	2,23
S укупни обрачунат на шкриљац Gesamter S umgerechnet auf Schiefer	1,88	1,94	1,65	1,84	1,86	2,01	1,77

г) *Одређивање испарљивих материја и фиксног угљеника у полукоксу*

При сувој дестилацији шкриљаца до 520° већи део органске материје одлази као катран, гас и вода, а мањи остаје с минералним делом у полукоксу. Одређивање количине испарљивих материја и везаног угљеника важно је, јер од количине ових састојака зависи квалитет полукокса и његова евентуална употреба као горива у индустрији шкриљаца.

Код угљева који не садрже карбонате, испарљиве материје и везани угљеник се одређују на следећи начин: угаљ се жари у платинској теглици с малим отвором на поклопцу на температури од 900°. Из губитка у тежини одређују се испарљиве материје. Остатак се жари на ваздуху и из разлике у тежини израчунава везани угљеник. У полукоксу алексиначког шкриљаца налазе се веће количине карбоната. При жарењу се из карбоната развија угљендиоксид. На вишој температури он реагује с везаним угљеником дајући угљенмоноксид. Услед ове реакције горња метода је неупотребљива за полукокс који садржи карбонате, јер се добијају веће вредности за испарљиве материје, а мање за везани угљеник.

Да би се избегле грешке које постају услед присуства карбоната у полукоксу, ми смо испарљиве материје и везани угљеник одредили на следећи начин: полукокс је екстрахован хлороводоничном киселином 1:1, те су тако уклоњени карбонати и растворни сулфиди. Осушени екстраховани полукокс је одмерен; жарењем у платинској теглици са малим отвором на поклопцу одређене су испарљиве материје и фиксни угљеник. Добивене вредности су обрачунате на полукокс. Корекција због присуства пирита није узета у обзир.

Таблица 14 Tabelle

Испарљиве материје и C-везан у полукоксу
Flüchtige Stoffe und C-fix im Schwelrückstand

%	A-120	4	5	6	7	1	A
Испарљиве материје Flüchtige Stoffe	5,16	5,93	5,21	6,05	6,88	6,86	6,24
C-везан C-fix	7,20	6,79	7,44	6,38	6,52	6,74	7,87

g) *Одређивање азота у полукоксу*

Азот у полукоксу одређиван је по *Kjeldahl*-овој методи. Из прерачунате вредности азота на шкриљац види се да приближно једна половина азота остаје у полукоксу.

Таблица 15 Tabelle

Азот у полукоксу — Stickstoff im Schwelrückstand

%	A-120	4	5	6	7	1	A
N	—	0,59	0,59	0,69	0,53	—	0,65
N обрачунат на шкриљац N umgerechnet auf Schiefer	—	0,47	0,47	0,55	0,41	—	0,48

ђ) *Калорична вредност полукокса*

Калорична вредност полукокса одређена је на исти начин као код шкриљца. Пошто полукокс садржи велику количину не-органске материје није могао потпуно да сагори у калориметриској бомби, те смо били принуђени да га сагоревамо измешаног с одређеном количином шећера. Од нађене калоричне вредности за смешу полукокс-шећер, одбијали смо вредност за одмерену количину шећера и тако добијали вредност за полукокс.

Таблица 16 Tabelle

Калорична вредност полукокса — Heizwert des Schwelrückstandes

Kcal/kg	A-120	4	5	6	7	1	A
Калорична вредност Heizwert des Schwelrück- standes	538	558	662	694	644	686	891

3) *ОДРЕЂИВАЊЕ ЕЛЕМЕНТАРНОГ САСТАВА И
КАЛОРИЧНЕ ВРЕДНОСТИ КАТРАНА*

Из катрана који смо добили дестилацијом средњих узорака шкриљца у *Fischer*-овој регорти одвојили смо центрифугирањем

воду. У катрану је одређен садржај угљеника и водоника елементарном анализом. Азот је одређен по *Kjeldahl*-овој методи, а сумпор и калорична вредност сагоревањем у *Berthelot*-овој бомби

Таблица 17 *Тabelle*
Анализа катрана и калорична вредност
Elementarzusammensetzung und Heizwert des Öles

%	A-120	4	5	6	7	1	A
<i>C</i>	82,72	—	83,11	—	83,85	83,28	80,55
<i>H</i>	12,26	—	12,08	—	12,92	12,34	13,06
<i>N</i>	—	—	0,90	—	1,20	—	0,80
<i>S</i>	0,91	1,02	1,31	1,31	1,25	1,27	0,90
<i>C/H</i>	6,75	—	6,88	—	6,49	6,75	6,17
Калорична вредност у <i>kcal/kg</i> <i>Heizwert in kcal/kg</i>	10280	10226	10020	10095	10264	10340	10440

4) ОДРЕЂИВАЊЕ И АНАЛИЗА ГАСОВИТИХ ПРОИЗВОДА ДЕСТИЛАЦИЈЕ ШКРИЉЦА

Састав гаса који се добија дестилацијом шкриљца зависи како од састава органске материје шкриљца тако и од услова под којима се врши дестилација, тј. од система пећи, услова рада итд.

Да би ипак имали изванредан критеријум о количини и саставу гаса који постаје дестилацијом алексиначког шкриљца, хватани су и испитани гасови који су добивени дестилацијом шкриљца у *Fischer*-овој реторти. У току дестилације гасови су одвојени у гасометар а затим испитани. Пре увођења у гасометар гасови су пропуштани кроз испиралницу са 0,1 *n* раствором сумпорне киселине да би се апсорбовао амонијак. Гасометар је био напуњен 22 %-ним раствором натријумхлорида закисељеним хлороводоничном киселином и обојен метилоранжом. По завршетку дестилације амонијак је одређен титрацијом са 0,1 *n* раствором натријумхидроксида. Количина гаса добивена дестилацијом шкриљца обухвата и амонијак (табл. 18).

Количина амонијака која је остала апсорбована у води добијеној дестилацијом није одређивана.

Гас из гасометра испитиван је у *Orsat*-овом апарату. 100 *lm* гаса прво је провођено кроз 33 % раствор калијумхидроксида да би се апсорбовали угљендиоксид и водониксулфид. Од нађене вредности одбијен је проценат водониксулфида, који је претходно установљен провођењем гаса из гасометра кроз 5 % раствор кадмијумацетата закисељеног сирћетном киселином; из исталоженог кадмијумсулфида, преко јода и натријумтисулфата одређена је количина сумпорводоника. Сумпордиоксид није одређиван, јер га је у гасу било у незнатним количинама.

Затим су у *Orsat*-овом апарату одређени бутан и виши угљоводоници, етилен, угљенмоноксид и кисеоник. Даљим сагоревањем гаса до 300° одређен је водоник, а затим сагоревањем преко 350° одређени су нижи засићени угљоводоници (метан, етан, пропан). Азот је узет као допуна до 100.

Пошто се у гасу налазила и извесна количина ваздуха која потиче из апаратуре за дестилацију вршена је корекција за вредности добивене анализом. Корекција је извршена са следећом претпоставком. Сматрано је да сва количина присутног кисеоника у гасу потиче из ваздуха. Запремина нађеног кисеоника као и њему одговарајућа количина азота у ваздуху одбивена је од количине гаса који је добивен дестилацијом. На овако сведену запремину гаса обрачунате су све вредности које су нађене анализом. У табlici 19 дате су некориговане, а у табlici 20 кориговане вредности. Сви резултати дати су у запреминским процентима.

Калорична вредност гаса је израчуната. При томе је узето за H_2S 6.180 kcal/m³, CO 3.040 kcal/m³, C_nH_{2n+2} 13.000 kcal/m³, C_4H_{10} 30.750 kcal/m³, C_nH_{2n} 14.990 kcal/m³ и H_2 3.030 kcal/m³.

Таблица 18 Tabelle

Количина гаса и амонијака у гасу
Destillationsgas and Ammoniak im Gase

	A-120	4	5	6	7	1	A
Гас у лит/кг Gas in Lit/kg	36,0	37,6	35,0	37,6	40,0	40,8	47,2
NH_3 у запр. % NH_3 in Vol. %	0,27	0,30	0,28	0,36	0,30	0,32	0,35

Таблица 19 Tabelle

Састав гаса и горња калорична вредност
Gaszusammensetzung und oberer Heizwert

запр. % Vol. %	A-120	4	5	6	7	1	A
CO_2	17,4	19,1	18,5	14,1	16,9	12,2	10,1
H_2S	7,4	7,1	6,1	7,6	7,7	8,2	7,9
CO	2,2	2,4	1,8	2,2	3,2	1,6	2,6
C_nH_{2n+2}	7,0	4,6	4,1	6,8	6,5	9,6	8,2
C_4H_{10}	10,0	11,1	13,2	10,6	14,4	15,8	15,6
C_nH_{2n}	2,8	1,0	2,5	1,7	1,4	1,0	2,4
H_2	17,4	20,1	19,1	22,4	19,8	25,8	22,0
N_2	28,6	28,2	28,1	28,1	24,4	20,6	24,8
O_2	7,2	6,5	6,6	6,5	5,7	5,2	6,4
kcal/m ³	5456	5270	5977	5614	6656	7593	7456

Таблица 20 Tabelle
Састав коригованог гаса
Zusammensetzung des luftfreien Gases

азпр. % Vol. %	A-120	4	5	6	7	1	A
CO ₂	26,5	27,6	27,0	20,4	23,2	16,2	14,5
H ₂ S	11,3	10,3	8,9	11,0	10,6	10,9	11,4
CO	3,3	3,5	2,6	3,2	4,4	2,1	3,7
C _n H _{2n+2}	10,6	6,5	6,0	9,8	8,9	12,8	11,8
C ₄ H ₁₀	15,2	16,1	19,2	15,3	19,7	21,0	22,4
C _n H _{2n}	4,3	1,4	3,6	2,5	1,9	1,3	3,5
H ₂	26,5	29,1	27,9	32,4	27,2	34,3	31,7
N ₂	2,3	5,5	4,8	5,4	4,1	1,4	1,0

III ТОПЛОТНИ БИЛАНС

У табlici 21 показан је топлотни биланс обрачунат на 1 кг сувог шкриљца.

Таблица 21 Tabelle
Топлотни биланс — Wärmeverteilung

kcal/kg шкриљца kcal/kg Schiefer	A-120	4	5	6	7	1	A
Катран Öl	905	1033	1282	1343	1632	1628	1858
Кокс Schwefrückstand	446	454	525	558	494	534	661
Гас Gas	196	198	209	211	266	310	352
Укупно Insgesamt	1547	1685	2016	2112	2392	2472	2871
Шкриљца Schiefer	1649	1781	2098	2166	2480	2391	2783
Разлика Differenz	-102	-96	-82	-54	-88	+81	+88

Извршеним испитивањима код два индивидуална и пет средњих узорака бушотина које су обухватиле слојеве на дубини од 15,2 до 190 m утврђен је састав неорганске и органске материје александричког шкриљца, као и продуката који су добивени дестилацијом у Fischer-овој реторти на 520°.

Неорганска материја приближно је истог састава код свих узорака. Органска материја варира како у процентуалној заступљености у слојевима, тако и у погледу састава, али однос угљеника према водонику повољан је и креће се у уским границама од 6,53 до 7,18, тако да се добија катран врло сличног састава.

После дестилације у полукоксу заостаје око 25 % органске материје, што би претстављало знатан губитак ако се о овоме не би повело рачуна приликом индустриске прераде шкриљца.

Тежински принос катрана рачунат на органску материју имао је средњи износ око 50 %, међутим ако се обрачун врши на основу калоричне вредности шкриљца и добивених продуката произилази да је у катрану заступљено 60—65 % од укупних калорија, у полукоксу око 25 % а у гасу 10—13 %.

Због високог садржаја сумпорводоника, биће потребно прецишћавање гаса.

И з в о г

Извршено је испитивање већег броја узорака шкриљца из алексиначког басена. Поред средњих узорака 5 бушотина које су обухватале слојеве од 15,2 до 190 *m*, испитана су и два индивидуална узорка. Исто тако испитани су и производи добивени дестилацијом у *Fischer*-овој реторти на 520°.

Неорганска материја приближно је истог састава код свих узорака шкриљца. Пепео због неповољног односа киселих и базних састојака није погодан за израду грађевинског материјала.

Шкриљац садржи знатан проценат карбоната. При сувој дестилацији на ниским температурама (до 520°) карбонати се незнатно разлажу, тј. највећим делом остају у полукоксу. Сагоревањем полукокса један део топлоте утрошиће се на разлагање карбоната.

Највећи део сумпора у шкриљцу заступљен је у облику пиритног сумпора. У току дестилације пирит се скоро потпуно разложи и прелази у феросулфид, тако да овај сумпор остаје везан за гвожђе у полукоксу.

Ма да састав органске материје у свим узорцима шкриљца није исти, дестилацијом се добива катран приближно истог састава. Однос угљеника према водонику повољан је и у шкриљцу и у катрану; код шкриљца он се креће од 6,53 до 7,18 а код катрана од 6,17 до 6,88.

После дестилације у коксу садржана органска материја даје сагоревањем око 25 % од укупних калорија које су утврђене код шкриљца.

Дефинитиван суд о особинама катрана и његовој најрационалнијој преради може се донети тек после свестраних испитивања катрана.

Садржај сумпорводоника у гасу је висок, те је неопходно вршити његово издвајање. Издвајање водоника требало би такође расмотрити са економске стране.

Природно-математички
факултет

Завод за горива и мазива
Хемиског института
Београд

Примљено 18 августа 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Zusammensetzung der Ölschiefern des Bassins Aleksinac und der durch pyrogene Zersetzung gewonnenen Produkte

von

Miodrag Mitrašinović, Angelina Pujić, Anđelija Djukanović
und Slobodanka Jeremić

Um die Ölschiefer aus dem Bassin Aleksinac, ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften, sowie die Schwelungsprodukte näher kennen zu lernen, wurden systematische Untersuchungen ausgeführt, um auch vom chemischen und technologischen Gesichtspunkte die Eigenschaften der Rohstoffe und ihre Eignung für die industrielle Verarbeitung beurteilen zu können.

Diese Untersuchungen wurden mit zweifachem Ziele ausgeführt:

- 1) Bestimmung des Ölgehaltes in Schieferproben aus verschiedenen Bohrlöchern, um die Angaben über die Schieferverbreitung und Schiefermenge zu erhalten und
- 2) Bestimmung der Zusammensetzung der organischen und anorganischen Substanz der Schiefere, der Zusammensetzung aller Schieferschwelprodukte und Feststellung der Eigenschaften die bei der industriellen Schieferverarbeitung von Bedeutung sind.

Für unsere Untersuchungen haben wir die Schieferschichten aus einigen Bohrlöchern vom Aleksinac verwendet. Da die Untersuchungen aller Schichten zu umfangreich und langdauernd sind, weil ein Bohrloch etwa 7—25 Schieferschichten enthält, haben wir auch die Untersuchungen der Mittelproben aller Schichten eines Bohrloches ausgeführt, in denen alle Schieferschichten, im Verhältnis ihrer Stärken, vertreten waren.

Ausserdem wurden komplette Analysen der Mittelproben von Bohrlöchern gemacht, und jede Schieferschichtprobe wurde auf 520° geschwellt.

Anorganische Substanz aller Schieferproben hat ungefähr gleiche Zusammensetzung. Wegen des ungünstigen Verhältnisses der saueren und basischen Bestandteile ist die Schieferasche ungeeignet für die Produktion bautechnischen Materials.

Der Schiefer hat einen bedeutenden Karbonatgehalt. Beim Schwelen des Schiefers auf 520° bleiben die Karbonate fast unzersetzt. Deswegen wird bei der Schwelrückstandverbrennung ein Teil der Wärme für die Karbonatzersetzung verbraucht.

Der Schieferschwefel ist grösstenteils als Pyritschwefel vorhanden. Der Pyrit wird beim Schwelen grösstenteils zersetzt und in Ferrosulfid umgewandelt, so dass dieser Schwefel im Schwelrückstand, gebunden an Eisen, verbleibt.

Die Elementarzusammensetzung der organischen Substanz aller Schieferproben ist nicht gleich, aber das, durch Schwelen des Schiefers erzeugte Öl hat ungefähr die gleiche Zusammensetzung. Das Verhältnis des Kohlenstoffes zu Wasserstoff ist im Ölschiefer sowie im Teer günstig; beim Ölschiefer beträgt das Verhältnis 6,53 bis 7,18 und beim Teer 6,17 bis 6,88.

Nach der Destillation entfällt auf die organische Materie des Schwelrückstandes beim verbrennen rund 25% des Heizwertes, der beim Ölschiefer festgestellt wurde.

Endgültiges Urteil über die Öleigenschaften und die geeigneten Methoden der Ölverarbeitung kann erst nach eingehender Öluntersuchung gefällt werden.

Schwefelwasserstoffgehalt der Gase ist hoch, weswegen seine Entfernung unvermeidlich ist.

Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät
Institut für Brennstoffe und Schmiermittel des
Chemischen Instituts
Beograd

Eingegangen den 18.
August 1956.

Литература

- 1) *Лозанић, С. М.*, Анализе београдских и топчидерских пијаћих вода, минералних вода по Србији и српског фосилног угља с. 56, 1886, Београд
- 2) *Појковић, Н.*, Металургија, 9, 12 (1938)
- 3) *Мишровић, В. М., Ићковић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 4, 211 (1933)
- 4) *Јовановић, С. Љ.* и сарадници, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 12, 143 (1947)
- 5) *Мишрашиновић, М. Д., Ђукановић, А. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 19, 506 (1954)
- 6) *Thorne, M., Murphy, W. R., Ball, J. S., Stanfield, K. E., Horne, J. W.*, Ing. Eng. Chem., 43, 21 (1951)
- 7) *Dolch, M.*, Brennstofftechnisches Praktikum, S. 18, 1931, Halle
- 8) *Treadwell, F. P., Hall, W. T.*, Lehr. anal. Chem., II S. 326, 1939, Wien
- 9) *Kolthoff, I. M., Sandell, E. B.*, Anorg. kvant. anal., S. 649, 1951, Zagreb
- 10) *Јовановић, С. Љ., Вишоровић, Д. К.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 17, 347 (1952)

SOMMAIRE

	Page
<i>Samec Maks</i> : Der Werdegang des jugoslawischen metallurgischen Kokes	330
<i>Božidar Popović</i> : Übersicht über die Arbeiten an der Kokserzeugung aus einheimischen Rohstoffen	362
<i>Oleg Podgajni</i> : Petrographie einheimischer Lignite	393
<i>Božidar Popović</i> und <i>Ljubomir Novaković</i> : Einfluss des geologischen Alters, der Genesis und der künstlichen Inkohlung auf die thermische Zersetzung der Kohlenstoffsubstanz	406
<i>Božidar Popović</i> , <i>Ljubomir Novaković</i> und <i>Nada Gvozđarević</i> : Einfluss der künstlichen Inkohlung, der Genesis und des geologischen Alters auf die chemischen Eigenschaften und die Veränderungen der Kohlenstoffsubstanz	415
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> und <i>Natalija O. Pavlović</i> : Die Abhängigkeit des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen von der Verkokungstemperatur und von den Mineralbestandteilen der Kohle. I.	422
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> : Die Abhängigkeit des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen von der Verkokungstemperatur und von den Mineralbestandteilen der Kohle. II.	431
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> und <i>Ljiljana M. Brkić</i> : Über die Mineralsubstanz einiger jugoslawischen Kohlen	440
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> und <i>Borisav M. Marković</i> : Ein kritischer Rückblick auf die Berechnung der Aschenschmelztemperatur aus der chemischen Aschenanalyse	454
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> : A Time saving Method for the Determination of Ash in Coal	461
<i>Ljubica Lj. Arsin</i> : Der Einfluss der Durchlüftung des Verbrennungs-ofens auf den Aschengehalt der Kohle	468
<i>Živan Panković</i> und <i>Nada Gvozđarević</i> : Bitumengehalt der Kohle und seine Eigenschaften in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel	475
<i>Živan Panković</i> und <i>Nada Gvozđarević</i> : Bestimmung des Huminstoffgehaltes in einheimischen und ausländischen Kohlen	480
<i>Rajko Kavčič</i> : The chemical nature of hydrogenation products of Raša coal	490
<i>Rajko Kavčič</i> : Coke manufacture from domestic lignites via partial hydrogenation	500
<i>Božidar Popović</i> und <i>Gradimir Pavlović</i> : The semicoke from lignite as a component in the coking blend	512
<i>Božidar Popović</i> und <i>Ljubomir Novaković</i> : Refining by drying of Lignite Kolubara, Velenje, Kosovo and Kičevo	541
<i>Mira Mitrović</i> : Flotation der Kohlen „Rtanj“ und „Jerma“ mit einheimischen und ausländischen Flotationsmitteln	557
<i>Djordje M. Dimitrijević</i> , <i>Jovan S. Mitić</i> , <i>Nevenka M. Opalić</i> , <i>Milan T. Stojavljević</i> und <i>Branko A. Tabaković</i> : Strukturanalyse eines Rohöls aus dem Lendava-Gebiet	578
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Borivoje Terzić</i> , <i>Ana Sekulić</i> und <i>Jelena Vasiljević</i> : The Determination of Aromatic Content in the Gasoline Fraction of Lendava Crude Oil	592
<i>Miodrag Mitrašinić</i> , <i>Angelina Pujtć</i> , <i>Andjelija Djukanović</i> und <i>Slobodanka Jeremić</i> : Zusammensetzung der Ölschiefern des Bassins Aleksinac und der durch pyrogene Zersetzung gewonnenen Produkte	613

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне радове из свих области теориске и примењене хемије.

Уредништво 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 писаки машинном; ако је то немогуће — онда читким рукописом. На рукопису је потребно назначити тачну адресу писца.

Радови које је Уредништво прихватило 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* машинном 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 своје захтеве на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за 1957 годину, за књигу 22 (10 свезака) за ФНРЈ је

2.000 динара а за иностранство **3.000 динара**.

Цена једној свески за ФНРЈ је 200 динара, а за иностранство 300 динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1980 г. изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво. Плата треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Комуналне банке бр. 10-КБ-32-Ж-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фах 494, телефон 44-728.

Штампа београдски графички завод — Београд