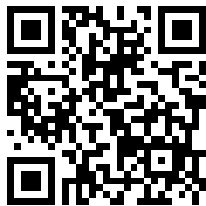


---

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>



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

540.57  
2

THE JOHN CRERAR LIBRARY  
AUG 10 1960

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

Књига 22 Volume

БЕОГРАД  
1957

Digitized by Google

*„Гласник хемиског друштва Београд“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиског институтна и Институтна за угаљ у Београду.*

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

Уредник:  
**П. С. ТУТУНДИЋ**

Rédacteur en chef:  
**P. S. TUTUNDŽIĆ**

Уредништво:  
Карнегијева ул. 4  
Београд

Rédaction:  
4, Rue Carnegie  
Beograd

**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. Тринац, проф. др инж. П. С. Тушунџић, проф. др А. Хоровиц

**Comité de Rédaction:**

Prof. Dr. Ing. D. Delić. Prof.

## САДРЖАЈ — SOMMAIRE

Страна

<i>Панија С. Тушунџић и Паула Пушанов</i> : Потенциометриске титрације органских киселина и база без присуства растварача. I. Титрације сирћетне киселине и органских база помоћу стаклене и водоникове електроде . . . . .	1
<i>Паула Пушанов</i> : Прилог испитивању дифузионих потенцијала . . . . .	15
<i>Александар М. Лeko, Велимир Д. Цанић и Јелица Д. Митовић</i> : Реакције метала са перхлорном киселином . . . . .	23
<i>Борђе Ситефановић, Јелена Војановић, Миланка Чорбић и Михаило Љ. Михаиловић</i> : Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже кондензоване, хетероцикличне и алицикличне прстенове. II. . . . .	29
<i>Милка Миленковић-Беначек и Александар Ф. Дамански</i> : Прилог познавању улоге L-глутаминске киселине у биљном свету . . . . .	43
<i>Вилим Вајганд</i> : О потенциометриској титрацији молибдата сребро-нитратом . . . . .	51
<i>Слободан Н. Маринковић</i> : Неколике анализе наших природних гасова на хелијум . . . . .	55
<i>Радмила Ивановић</i> : Народна терминологија — Прилог познавању стручне терминологије. IV . . . . .	61
<i>Сергије Белајев</i> : Геометриски односи у електронском омотачу . . . . .	65
<i>Владимир М. Вукановић</i> : Покретљивост деутерона у паладијуму под дејством електричног поља . . . . .	81
<i>Илија И. Риковски и Вера Царић</i> : Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент. III . . . . .	87
<i>Слободан Рисџић и Вукица Радак</i> : Рефрактометриска испитивања 2-2-бис (p-хлорофенил)-1-1-1-трихлоретана (pp'-DDT-а) у разним органичним растварачима. II. . . . .	93
<i>Бранко И. Божисић, Нада Видојевић и Раде Вукановић</i> : Дијаграми изотермалног отпуштања чистих угљеничних челика . . . . .	99
<i>Борђе Ситефановић, Пејша Премајски и Михаило Љ. Михаиловић</i> : О нест-	

<i>Ц. К. Инголд</i> : Развитак теорије о стерном утицају . . . . .	129
<i>Бранко И. Божих</i> и <i>Зора Варшек</i> : Дијаграм изотермалних преображаја и крива тврдоће при чеоном каљењу домаћег 25-CrMo4-челика	149
<i>Александар Леко</i> и <i>Радомир П. Шайер</i> : Спектрофотометриско одређивање нитрита . . . . .	161
<i>Момир С. Јовановић</i> и <i>Сивеван Б. Јанковић</i> : Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата. III . . . . .	167
<i>Власиймир Ивовић</i> и <i>Милорад Веселиновић</i> : Појава телура на атару рудника „Леце“ . . . . .	177
<i>Божича Рошковић</i> , <i>Слободанка Дуганчић</i> и <i>Милорад Дуганчић</i> : Прилог познавању смоле црног бора (Pinus Niger) . . . . .	181
<i>Бранко Н. Божих</i> : Занимљива грешка при изради железничких шина	187
<i>Александар М. Леко</i> и <i>Владимир Ј. Рекалић</i> : О једном перокси-једињењу олова . . . . .	193
<i>Борђе М. Димитријевић</i> , <i>Живорад Д. Тадић</i> и <i>Радомир П. Шайер</i> : О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима II. Реакција са диетиламино. Механизам реакције синтезе корамина . . . . .	201
<i>Борђе М. Димитријевић</i> и <i>Живорад Д. Тадић</i> : О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима III. Реакција са бензиламино, етиламино и циклохексиламино . . . . .	207
<i>Власиймир Ивовић</i> , <i>Василије Б. Голубовић</i> и <i>Радомир П. Шайер</i> : Фенолхинолинсин, нови аналитички индикатор. Константе дисоцијације . . . . .	217
<i>Момир С. Јовановић</i> и <i>Рајко Ј. Вуковић</i> : Брза електрогравиметриска одређивања Winkler-овим електродама . . . . .	221
<i>Бранко С. Брчић</i> , <i>Борис Мејач</i> и <i>Бранка Тријевска</i> : О анодној оксидацији ферохрома . . . . .	233
<i>Дејан Делић</i> , <i>Марија Тецилазић-Сивевановић</i> и <i>Нада Пејровић</i> : Прилог проучавању гранулометриског састава глина . . . . .	245
<i>Јелена Ђорић</i> : Бромна вода из Лазарева . . . . .	253
<i>Панића С. Туђунић</i> и <i>Иван Бајаловић</i> : Одређивање месног потенцијала у електролиту . . . . .	257
<i>Панића С. Туђунић</i> и <i>Иван Бајаловић</i> : Прилог познавању расподеле потенцијала у електролиту за време електролизе . . . . .	275
<i>Панића С. Туђунић</i> и <i>Иван Бајаловић</i> : Потенцијали међуелектрода и механизам њиховог успостављања . . . . .	289
<i>Велимир Д. Цанић</i> и <i>Радила Б. Ђорђевић</i> : Базичност естара пиридин-монокарбонских киселина и равнотежа између двополних јона и ненаелектрисаних молекула у растворима ових киселина . . . . .	314
<i>Борђе М. Димитријевић</i> и <i>Живорад М. Тадић</i> : О неким реакцијама $\alpha$ -N-супституисаних хинолинаминских киселина и њихових деривата. Синтеза деривата пиридино-пиримидина . . . . .	317
<i>Боривоје Л. Басић</i> и <i>Василије Б. Голубовић</i> : Хидролиза једињења са . . . . .	

<i>Миленко Б. Ђелай</i> : Одвајање елемената II и III аналитичне групе дво- димензионалном хроматографијом на хартији . . . . .	345
<i>Момир С. Јовановић и Славољуб Ж. Косић</i> : Брза електрограмиме- триска одвајања Winkler-овим електродама. I . . . . .	353
<i>Бранимир Т. Милићевић и Сиван Б. Јанковић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. I. Спектро- фотометриско одређивање . . . . .	363
<i>Бранимир Т. Милићевић и Милица М. Мишић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. II. Поларо- графско одређивање . . . . .	369
<i>Бранимир Т. Милићевић и Олга Д. Вићоровић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. III. Рефрак- тометриско одређивање . . . . .	373
<i>Сисаоје Б. Борђевић</i> : Фотометриско одређивање никла у растворима за производњу електролитичког цинка . . . . .	377
<i>Александар Гризо и Марија Тецилазић-Сивановић</i> : Примена термоваре за квантитативно испитивање глина . . . . .	383
<i>Panta S. Tutundžić und Paula Putanov</i> : Potentiometrische Untersuchung flüssiger Systeme. III. Potentiale der Wasserstoff- und der Glas- elektrode in binären Systemen von Essigsäure und Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin . . . . .	421
<i>Ivan Bajalović</i> : The Equation of a Nonlinear Potential Distribution in Elec- trolites during the Electrolysis . . . . .	430
<i>Panče Kirkov</i> : Potential Changes on Bismuth electrode . . . . .	441
<i>Vukić M. Mićović, Rastko I. Mamuzić and Mihailo Lj. Mihailović</i> : Reactions with N-bromosuccinimide. I. Oxidation of Alcohols . . . . .	455
<i>Gjorgje Stefanović and Slavko Mihajlović</i> : Oxindole-3-acetic Acids . . . . .	460
<i>Djordje M. Dimitrijević und Živorad D. Tadić</i> : Über die Reaktion von Chino- linimid und N-substituierten Chinolinimiden mit Aminen . . . . .	469
<i>Miloš Mladenović und Milorad Dugandžić</i> : Über die Reduktionsprodukte der Elemisäuren mit Lithiumaluminiumhydrid . . . . .	483
<i>Aleksandar F. Damanski and Milica Milosavljević</i> : The Behavior of L-ascorbic Acid in Solutions under varying Conditions of the Latter . . . . .	497
<i>Momčilo Mokranjac et Sava Radmić</i> : Action réciproque du plomb et du cobalt sur les variations du nombre d'érythrocytes et sur les change- ments du taux de ces éléments dans le sang des rats intoxiqués par le plomb . . . . .	506
<i>Aleksandar Horović and Branka Djordjević</i> : Investigations on Cellulose Ethers. V. Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Cellulose by Volumetric Titration with Mercurous Nitrate . . . . .	513

RÉSUMÉS — ИЗВОДИ

SOMMAIRE — САДРЖАЈ

	Page
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Paula Putanov</i> : Potentiometrische Titrationen organischer Säuren und Basen ohne Lösungsmittel. I. Titrationen der Essigsäure und organischer Basen mittels Glas- und Wasserstoffelektrode . . . . .	17
<i>Paula Putanov</i> : A Contribution to the Examination of Liquid-junction Potentials . . . . .	21
<i>Aleksandar M. Lecco</i> , <i>Velimir D. Carić</i> and <i>Jelica D. Mišović</i> : The Reactions of Metals with Perchloric Acid . . . . .	27
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Jelena Bojanović</i> , <i>Milanka Čorbić</i> and <i>Mihailo Lj. Mihalović</i> : Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. II . . . . .	41
<i>Milka Milenković-Benaček</i> et <i>Aleksandar F. Damanski</i> : Contribution à la connaissance du rôle de l'acide <i>L</i> -glutamique dans le monde végétale . . . . .	48
<i>Vilim Vajgand</i> : On Potentiometric Titration of Molybdate Ions with Silver Nitrate . . . . .	54
<i>Slobodan Marinković</i> : Some Analyses of Helium Content in Several Yugoslav Natural Gases . . . . .	59
<i>Sergije Beljajev</i> : Geometrische Beziehungen in der Elektronenhülle . . . . .	79
<i>Vladimir M. Vukanović</i> : La mobilité de deuteron en palladium sous l'influence du champ électrique . . . . .	85
<i>Ilija F. Rikovski</i> and <i>Vera Carich</i> : Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and its Temperature Coefficient. III . . . . .	91
<i>Slobodan Ristić</i> and <i>Vukica Radak</i> : Refractometric investigations od 2-2-bis ( <i>p</i> -chlorophenyl)-1-1-1-trichlorethane ( <i>p-p'</i> -DDT) in various organic solvents. II . . . . .	98
<i>Branko I. Božić</i> , <i>Nada Vidojević</i> und <i>Rada Vukanović</i> : Isotherme Zeit-Temperatur-Anlass-Schaubilder reiner Kohlenstoffstähle . . . . .	100
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Petar Prekajski</i> and <i>Mihailo Lj. Mihalović</i> : Reactions of Bisamides. XII. Condensations of Aromatic Bisamides with Phenylacetonitrile, Barbituric Acid, and 2,5-Diketopiperazine . . . . .	119
<i>C. K. Ingold</i> : Development in the Theory of Steric Hindrance . . . . .	147
<i>Branko I. Božić</i> und <i>Zora Varšek</i> : Isothermes Zeit-Temperatur	

<i>Momir S. Jovanović</i> und <i>Stevan Dj. Janković</i> : Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsauren Lösungen. III . . . . .	174
<i>Vlastimir Ivković</i> and <i>Milorad Veselinović</i> : Tellurides in the Mine of Lece (Yugoslavia) . . . . .	180
<i>Božica Rotović, Slobodanka Dugandžić</i> and <i>Milorad Dugandžić</i> : Some Investigations on the Oleoresin of <i>Pinus Niger</i> . . . . .	185
<i>Branko I. Bažić</i> : Ein bemerkenswerter Fehler beim Walzen von Eisenbahnschienen . . . . .	192
<i>Alexandar M. Lecco</i> and <i>Vladimir J. Rehakić</i> : The Peroxy-compound of Lead . . . . .	199
<i>Djordje M. Dimitrijević, Živorad D. Tadić</i> und <i>Radomir P. Šaper</i> : Über die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen II. Die Reaktion mit Diäthylamin. Reaktionsverlauf der Coraminsynthese . . . . .	205
<i>Djordje M. Dimitrijević</i> und <i>Živorad D. Tadić</i> : Über die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen III. Die Reaktion mit Benzylamin, Äthylamin und Cyklohexylamin . . . . .	215
<i>Vlastimir Ivković, Vasilje B. Golubović</i> and <i>Radomir P. Šaper</i> : Phenolquinolineine, a New Analytical Indicator. Dissociation Constants. . . . .	220
<i>Momir S. Jovanović</i> and <i>Rajko J. Vuković</i> : Rapid Electrogravimetric Determinations Using Winkler Electrodes . . . . .	231
<i>Branko S. Brčić, Boris Mejač</i> und <i>Branka Trpevska</i> : Über die anodische Oxydation von Ferrochrom . . . . .	241
<i>Dejan Delić, Marija Tecilazić-Stevanović</i> and <i>Nada Petrović</i> : Some Investigations on the Granulometric Composition of Clays . . . . .	250
<i>Jelena Djorić</i> : Eau minérale de Lazarevo . . . . .	256
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Ivan Bajalović</i> : Bestimmung der Ortspotentiale im Elektrolyten . . . . .	273
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Ivan Bajalović</i> : Ein Beitrag zur Kenntnis der Potentialverteilung im Elektrolyten während der Elektrolyse . . . . .	287
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Ivan Bajalović</i> : Potentiale von Mittelelektroden und ihr Einstellungsvermögen . . . . .	306
<i>Velimir D. Carić</i> and <i>Radmila Dj. Djordjević</i> : The Basicities of the Pyridine-monocarboxylic Acid Ethyl Esters and the Equilibrium between Dipolar Ions and Uncharged Molecules in Solution of these Acids . . . . .	309
<i>Djordje M. Dimitrijević</i> und <i>Živorad D. Tadić</i> : Über einige Reaktionen der $\alpha$ -N-substituierten Chinolinaminsäuren und ihrer Derivate. Synthese von Pyridinopyrimidinderivaten . . . . .	325
<i>Borivoje L. Bastić</i> and <i>Vasilje B. Golubović</i> : Hydrolysis of the Compounds with Lactam Ring, Obtained by Condensation of Aromatic Dicarboxylic Acids with o-Diamines . . . . .	330
<i>Slavko N. Rašević</i> und <i>Dimitrije Džabić</i> : Beitrag zur Frage der Sulfonierung . . . . .	



## VIII

<i>Momir S. Jovanović and Slavoljub Ž. Kostić: Rapid Electrogravimetric Separations Using Winkler Electrodes. I</i> . . . . .	362
<i>Branimir T. Miličević and Stevan Dj. Janković: Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. I. Spectrophotometric Determination</i> . . . . .	366
<i>Btanimir T. Miličević and Milica M. Mišić: Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. II. Polarographic Determination</i> . . . . .	372
<i>Branimir T. Miličević and Olga D. Vitorović: Analysis of Substituted Acetic Acid Used as Herbicides. III. Refractive Index Measurements</i> . . . . .	375
<i>Spasoje Dj. Djordjević: Photometric Determination of Nickel in the Solutions for Production of Electrolytic Zinc.</i> . . . . .	382
<i>Aleksandar Grizo and Marija Tecilazić-Stevanović: Application of Thermobalance for the Quantitative Determination of Clays</i> . . . . .	392
<i>Панїа С. Туїунџић и Паула Пуїанов: Потенциометриско испитивање течних система. III. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у бинарним системима сирћетне киселине и пикוליња, лутидина, колидина и анилина</i> . . . . .	403
<i>Иван Бајаловић: Једначина криволиниске расподеле потенцијала у електролиту за време електролизе</i> . . . . .	423
<i>Панче Курков: Промене потенцијала на бизмутовој електроди</i> . . . . .	431
<i>Вукић М. Мићовић, Расїко И. Мамузић и Михаило Љ. Михаиловић: Реакције с N-бромсукцинимидом. I. Оксидација алкохола</i> . . . . .	442
<i>Борђе Сїефановић и Славко Михајловић: Оксиндол-3-сирћетне киселине</i> . . . . .	459
<i>Борђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић: О реакцији хинолинимида и N-супституисаних хинолинимиида са аминима</i> . . . . .	473
<i>Милош Младеновић и Милорад Дугањић: О редукционим продуктима елеми киселина са литијумалуминијумхидридом</i> . . . . .	487
<i>Александар Ф. Дамански и Милица Милосављевић: Понашање L-аскорбинске киселине у растворима при променама услова који владају у њима</i> . . . . .	489
<i>Момчило Мокрањац и Сава Радмић: Међусобно деловање олова и кобалта на промену броја еритроцита и на садржај ова два елемента у крви пацова трованих оловом</i> . . . . .	500
<i>Александар Хоровиц и Бранка Борђевић: Прилог познавању етара целулозе. V. Одређивање степена супституције карбоксиметилцелулозе волуметриском титрацијом помоћу меркуронирата</i> . . . . .	509
<i>Славко Рашајски и Јован Величковић: Одређивање садржаја воде у ћелијама квасца (Saccharomyces cerevisiae)</i> . . . . .	213
<i>Јелена Ђорић: Минерална вода у Пригревици</i> . . . . .	527

540.57

2

Књига 22 Volume

1957

Свеќа 1 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА  
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
БЕОГРАД

THE JOHN GERRARD LIBRARY

AUG 16 1957

Уредник:  
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:  
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:  
Булевар Револуције 73  
Београд

Rédaction:  
73, Boulevard de la Révolution  
Beograd

1957

„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиској институтна и Институтна за улаз у Београду.

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Панџа С. Тушунџић и Паула Пушанов: Потенциометриске титрације органских киселина и база без присуства растварача. I. Титрације сирћетне киселине и органских база помоћу стаклене и водоникове електроде</i> .....	1
<i>Паула Пушанов: Прилог испитивању дифузионих потенцијала</i> .....	15
<i>Александар М. Леко, Велимир Д. Цанић и Јелџа Д. Мишовић: Реакције метала са перхлорном киселином</i> .....	23
<i>Ворђе Стефановић, Јелена Бојановић, Миланка Чорбић и Михаило Љ. Михаиловић: Добивање симетричних бисамида који у алдехидном остатку садрже кондензоване, хетероцикличне и алицикличне прстенове. II.</i> .....	29
<i>Миља Миленковић-Беначек и Александар Ф. Дамански: Прилог познавању улоге L-глутаминске киселине у биљном свету</i> .....	43
<i>Вилим Вајанг: О потенциометриској титрацији молибдата сребро-нитратом</i> .....	51
<i>Слободан Н. Маринковић: Неколике анализе наших природних гасова на хелијум</i> .....	55
<i>Раѓмила Ивановић: Народна терминологија — Прилог познавању стручне терминологије. IV</i> .....	61

### Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димићријевић, проф. др М. Перић, проф. др М. Милић, проф. др В. М. Мишовић.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИСКЕ ТИТРАЦИЈЕ ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА И БАЗА БЕЗ ПРИСУСТВА РАСТВОРАЧА. I. ТИТРАЦИЈЕ СИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И ОРГАНСКИХ БАЗА ПОМОЋУ СТАКЛЕНЕ И ВОДОНИКОВЕ ЕЛЕКТРОДЕ\*)

од

Панте С. Тутунџића и Пауле Пуганов

У току последњих година потенциометриске титрације у неводеним растварачима веома се много примењују и као аналитичка метода за квантитативно одређивање различитих супстанци и за праћење хемиских реакција путем титриметриског одређивања споредних и крајњих производа реакције и као научна метода за студирање различитих феномена, у првом реду киселости и базности (1, 2, 3).

Широку примену потенциометриских титрација омогућило је коришћење великог броја органских растварача у којима су могле бити растворене и у води нерастворне и слабо растворне материје и у којима су долазиле до изражаја и кисело-базне особине оних материја које су у води биле неутралне или су се понашале као врло слабе киселине и базе.

Међутим, употреба нових растварача донела је нове проблеме од којих многи још нису потпуно решени, мада је сама метода у пракси добила пуну афирмацију. Повећањем осетљивости хемиских реакција у разним растварачима постигнуте су боље могућности мерења, али су се у исто време појавили нови извори грешке услед тежег пречишћавања растварача, веће осетљивости на влагу, различитих коефициената ширења на топлоти, могућности нежељеног хемиског реаговања итд. Омогућено је испитивање кисело-базног карактера супстанци које су у води биле неприступачне мерењима ове врсте, а у исто време је наглашен релативни карактер киселости и базности и проблем класификације киселина и база по јачини показао се применом и испитивањем великог броја нових растварача у свој својој сложености. Експериментална техника стварана за услове рада у воденим растворима омогућила је да се и

результата, али њихова теориска интерпретација и тумачење мерених вредности су отежани, а упоређивање различитих резултата је ограничено.

У овим условима из више разлога могу бити од интереса потенциометриске титрације изведене без присуства растварача. Квантитативно одређивање различитих супстанци и праћење хемиских реакција оваквим титрацијама често су отежани услед отсуства корисне посредничке улоге растварача, а и могућности извођења ових титрација су у великој мери ограничене особинама материја које реагују, као што су агрегатна стања, узајамна мешљивост, електрична проводљивост, начин и степен реаговања итд. Због тога извођење и развијање ових титрација није толико значајно у смислу стварања и широке примене овакве посебне аналитичке методе, колико као допуна и један од путева за решавање постојећих проблема потенциометријских титрација у органским растварачима.

У циљу испитивања сложених електрохемиских равнотежа и електродних процеса у тернерним системима које сачињавају материја која се испитује, агенс којим се титрише и усвојени растварач, може бити од користи испитивање одговарајућих бинарних система, изведено под потпуно истим експерименталним условима. Ако се на пример један од растварача уобичајених у потенциометријским титрацијама посматра као једна од компонената титрације у комбинацији са неким другим растварачем или посебно са сваком од компонената титрације изведене у том растварачу, добијају се нови елементи за третирање кисело-базних односа између растварача, растворене материје и агенса којим се титрише.

С обзиром на велику разноликост експерименталних услова под којима се потенциометриска испитивања још увек изводе и на тешкоће које из тога проистичу при дефинисању различитих мерених вредности, поставља се при проучавању потенциометријских титрација као први проблем питање зависности титрационих кривих од општих услова рада. Ради испитивања ове зависности изведен је низ титрација сирћетне киселине и пиридинских база, хинолина и анилина помоћу стаклене и водоникове електроде, уз варирање ових експерименталних услова који су по нашем мишљењу могли највише да утичу на облик и положај потенциометријских кривих. Сирћетна киселина са којом смо започели серију ових испитивања врло се често употребљава као растварач при квантитативним аналитичким одређивањима и при студирању релативних односа других база и киселина, а пиридинске базе, хинолин и анилин се такође често примењују и као органски растварачи и као базе чије су релативне јачине у различитим срединама предмет испитивања. Као мерна електрода коришћена је стаклена електрода чије је понашање у системима овог типа већ испитивано (4, 6) и која је под условима ових испитивања још једном упоређена са водониковом електродом.

Сирћетна киселина, пиридин,  $\alpha$ -пиколин, 2,4/2,5-лутидин, хинолин и анилин добијени су као и за ранија испитивања (4—7) вишеструком дестилацијом под смањеним притиском р. а. препарата. За испитивање су употребљене средње фракције последњих дестилација које су као и раније контролисано одређивањем

Титрисање је вршено у затвореним посудама обезбеђеним од приступа влаге и ваздуха. Контакт са атмосфером остварен је у посудама за титрацију и у биретама преко цеви напуњених калцијумхлоридом и преко хидрауличних затварача напуњених течношћу која се титрише. Мешање је извођено ручно, помоћу мешалице са живиним затварачем.

Стаклена електрода типа Radiometer 102В употребљена у овим титрацијама претходно је калибрисана пуферским растворима у води начињеним по *Sørensen*-у. Између мерења електрода је држана у дестилованој води, а пре и после сваке титрације проверавана је новим калибрисањем у пуферском раствору.

За водоникову электроду употребљена је платинска плочица величине  $1,5 \text{ cm}^2$ , платинирана електролитичким путем и водоник добијен електролизом воденог раствора калијумхидроксида, осушен у испиралицама са концентрованом сумпорном киселином и са натронкалком и zasiћен паром течности у коју је увођен.

Као стандардне електроде у овим испитивањима послужиле су zasiћена каломелова електрода у води и нове стандардне електроде у одговарајућим растворима (5, 7). Њихово спезање са мерном електродом остварено је преко помоћних раствора у води и у растварачу који се титрише:

ME	Раствор који се титрише	$NH_4NO_3$ зас. у компоненти која се титрише	KCl зас. у води	$Hg_2Cl_2$ зас. KCl зас. у води	Hg
	Komponente die titriert wird	$NH_4NO_3$ gesätt. in der Komponente die titriert wird	KCl gesätt. in Wasser	$Hg_2Cl_2$ gesätt. KCl gesätt. in Wasser	
			$NH_4NO_3$ зас. у компоненти која се титрише	$SE_1$ у компоненти која се титрише	
			$NH_4NO_3$ gesätt. in der Komponente die titriert wird	$SE_1$ in der Komponente die titriert wird	
				$SE_2$ у компоненти која се титрише	
				$SE_2$ in der Komponente die titriert wird	

На овај начин испитиване су могућности побољшања експерименталног поступка и извођења титрација у разним областима потенцијалних разлика.

Електромоторне силе ових спрегова мерене су помоћу осетљивог рН-метра Radiometer-3 на собној температури од  $22 \pm 0,5^\circ$ . Добијене вредности уношене су у дијаграме без израчунавања потенцијала мерних електрода и под претпоставком да су дифузиони потенцијали и потенцијали стандардних електрода током извођења титрације константни. Предзнаци ванетих вредности електромоторних сила показују да ли је мерна електрода била позитивна или негативна у односу на примењену стандардну электроду.

### Титрације помоћу стаклене електроде

Све титрације сирћетне киселине и наведених органских база изведене су помоћу исте стаклене електроде и у подједнаким временским размацима од по 5 минута између узастопних додавања, у којима су вршена по три мерења, после једног, после три и после пет минута. Додате количине титрационог средства мењале су се на исти начин у свим титрацијама. Сви системи испитивани су у оба смера, полазећи од киселе средине ка базној и обратно, и при томе су употребљени помоћни раствори у оном растварачу који се титрише. Мерење потенцијала стаклене електроде у односу на каломелову

Добијени резултати приказани су пуним линијама на сл. 2—6. У њима су садржани подаци о електрохемским равнотежама у сваком од посматраних система, као и општи подаци о карактеру спољних утицаја на титрационе криве. У циљу прегледног излагања података који се односе на системе као такве и могу бити од користи у другим испитивањима, приказани су резултати ових титрација за сваки систем посебно. Да би се у исто време олакшало доношење општих закључака постављених као предмет ових испитивања изведено је једнообразно обележавање кривих на свим сликама.

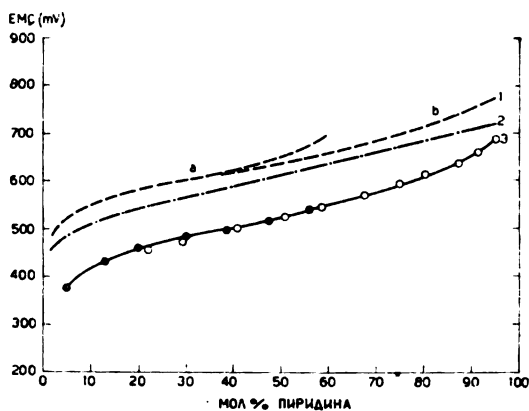
Испитивање оних спољних фактора који утичу на облик и положај титрационих кривих независно од чинилаца који директно утичу на успостављање електрохемских равнотежа у посматраним системима вршено је на основу упоређивања кривих 3—11 на сваком дијаграму као и једнако обележених кривих на сликама 2—6. Према претходним предвиђањима у овом случају би на облик криве највише могли утицати нестабилност електродног потенцијала у посматраном систему и ток промена дифузионог потенцијала на додирној површини између смеше и помоћног раствора при промени састава смеше. Положај криве у координатном систему и њен однос према дијаграмима других система зависи поред вредности мереног индикаторског потенцијала и вредности нормалног електродног потенцијала и од дифузионих потенцијала који се при употреби различитих помоћних раствора могу знатно разликовати, а, када се посматрају електромоторне силе, и од потенцијала стандардних електрода.

На стакленој мембрани не долази до трајних промена, што показује баждаење у пуферском раствору пре и после сваке титрације, а потенцијали стаклене електроде успостављају се у овим системима скоро тренутно и остају практично непромењени током посматрања.

Дифузиони потенцијали који се јављају на додирној површини између титрационе смеше и помоћног раствора теориски зависе и од састава смеше и од врсте раствора, и начин њихових промена при промени састава смеше, до чега долази током титрације, може утицати на облик криве. Ови утицаји практично долазе до изражаја у разликама нагиба кривих у областима око 0 и 100 мол%, док се у посматраним средњим деловима криве могу занемарити.

На приказаним дијаграмима види се да све криве имају сличан карактеристичан облик и да у том погледу међу њима постоји релативно добро слагање. У овим титрацијама више долазе до изражаја фактори који независно од унутрашњих равнотежа система утичу на положај титрационе криве. То су у првом реду дифузиони потенцијали чија појава на додирним површинама различитих раствора и учешће у мереним вредностима електро-моторних сила ограничава тачност методе, а затим и потенцијали стандардних електрода чије разлике наглашавају релативно значење

хлорид у води, засићен амонијумнитрат у сирћетној киселини и засићен амонијумнитрат у посматраној бази. Водени раствор калијумхлорида служио је за везивање каломелове електроде у води а неводени раствори амонијумнитрата за одвајање титрационе смеше од водених раствора, односно за везивање неводених стандардних електрода у заједничком спрегу. При титрисању сирћетне киселине базом употребљени су помоћни раствори и стандардне електроде у сирћетној киселини и обратно, при титрисању сваке базе употребљени су одговарајући помоћни раствори и стандардне електроде у тој бази. Пошто је увек употребљена иста мерна електрода и свакипут вршено мерење и у односу на стандардну



Слика 1 Abb.

Различити поступци при титрисању сирћетне киселине и пиридина водониковом електродом. Испрекидане криве: — раније објављени подаци; 1 — брзо титрисање сирћетне киселине пиридином (a) и пиридина сирћетном киселином (b); 2 — споро титрисање изведено у оба правца; 3 — титрација сирћетне киселине пиридином — ● и пиридина сирћетном киселином — ○, са једнаким паузама од 15 мин. између узастопних додавања.

Verschiedenartige Titrationen der Essigsäure und des Pyridins mittels Wasserstoffelektrode. Gestrichelte Kurven: schon veröffentlichte Resultate; 1 — schnelle Titrationen der Essigsäure mit Pyridin (a) und des Pyridins mit Essigsäure (b); 2 — langsame Titration, ausgeführt in beiden Richtungen; 3 — Titration der Essigsäure mit Pyridin — ● und des Pyridins mit Essigsäure — ○, mit gleichen Zeitintervallen von 15 Min. zwischen aufeinander folgenden Zugaben.

каломелову електроду у води, то је могуће директним упоређивањем кривих 3 и 7 на сл. 2—6 утврдити померања титрационих кривих изазвана променом помоћног раствора у сваком поједином систему. Упоређивању ових кривих мора се приступити са извесном резервом услед евентуалног различитог понашања стаклене електроде при ходу из киселе средине у базну и обратно и киселог хистерезиса који је при ранијим испитивањима у неким случајевима био констатован (6). Због тога су наведене и криве 2-a и 2-b на сл. 2



раствора у пиридину а други пут у сирћетној киселини. Узимајући у обзир сва ова запажања може се закључити да су померања титрационих кривих изазвана употребом различитих помоћних раствора осетна и да зависе од растварача. При употреби већег броја помоћних раствора који би се више разликовали, овај ефекат би могао да буде још већи и не би смео да буде занемарен, поготову ако се ради о киселинама и базама приближне јачине.

Извођење сваке титрације помоћу више стандардних електрода омогућује да се оцене могућности за побољшање експерименталног поступка елиминисањем мешовитих спрегова у којима би се морало рачунати са знатним дифузионим потенцијалима и са могућношћу мешања воде и неводених раствора, као и да се оријентише у погледу величине потенцијалних разлика при којима се може изводити свака титрација.

Међусобним упоређивањем кривих може се констатовати принципијелна могућност за извођење свих титрација и извесне разлике у тачности која се постиже применом различитих стандардних електрода у разним системима. У поређењу са каломеловом електродом у води најсигурнија су мерења са стандардним сребровим електродама у посматраним базама (криве 10 и 11), затим са каломеловом електродом у сирћетној киселини (криве 4), са сулфатном електродом у сирћетној киселини (криве 5), са сребровом електродом у сирћетној киселини (криве 6), док су најмање поуздане титрације са каломеловом односно сулфатном електродом у наведеним базама (криве 8 и 9), услед најмање стабилности ових електрода. Али при довољно бром рад, и ако није неопходно знати бројне вредности, и ове титрације се могу извести са успехом.

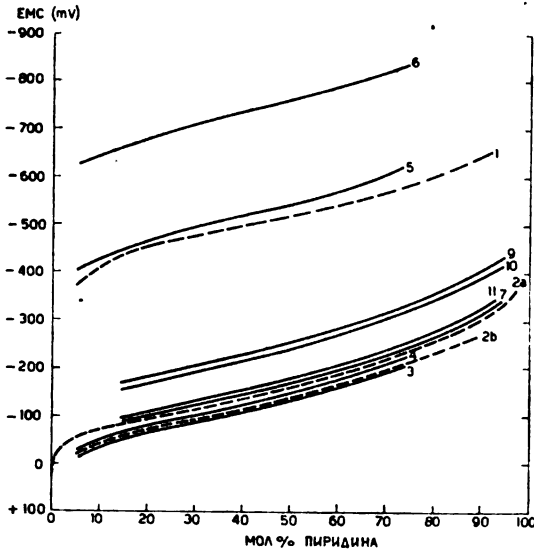
Због неједнаких разлика потенцијала стандардних електрода у различитим растварачима мењају се од система до система области електромоторних сила у којима је изведена свака титрација. У свим случајевима оне износе неколико стотина милivolта што несумњиво пружа повољне експерименталне могућности за избор оне области мерења која најбоље одговара осталим условима рада.

Неједнакост ових разлика пак, која се огледа у различитим растојањима кривих 3 до 6 односно 7 до 11 на свакој од слика 2—6, наводи и на један негативан закључак у погледу примене неводених стандардних електрода при испитивању релативне јачине киселина и база методом потенциометриске титрације. У недостатку тачних вредности стандардних потенцијала проблем се не може решити упоређивањем електромоторних сила мерених при титрисању различитих парова база-киселина у спреговима у којима су водени раствори елиминисани употребом низа аналогних стандардних електрода начињених у посматраним растварачима.

#### *Титрације помоћу водоникове електроде*

Водоникова електрода по многим својим особинама није погодна за извођење потенциометриских титрација. Зависност њеног

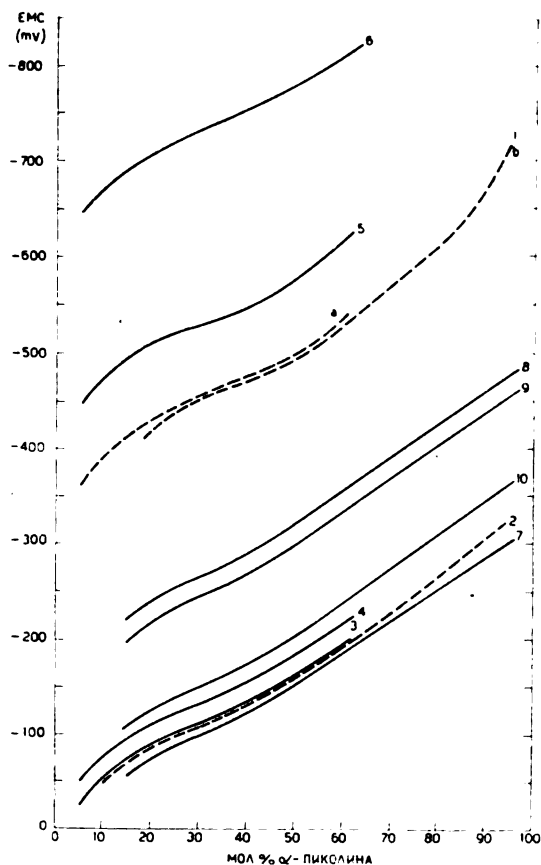
експериментални поступак разлог су што се у пракс и потенциометриске титрације не изводе помоћу водоникове електроде. Али пошто зависност потенцијала стаклене електроде од средине у којој се врши мерење још није потпуно испитана и пошто при извођењу потенциометриске титрације без присуства растварача долази до битних промена средине, сматрали смо корисним да исте титрације изведемо осим са стакленом још и са водониковом електродом.



Слика 2 Abb.

Титрација сирћетне киселине и пиридина: 1 — титрација водониковом електродом; 2 — појединачна мерења ЕМС стакленом електродом преко помоћних раствора у пиридину (а) и у сирћетној киселини (б); 3-6 — титрације сирћетне киселине пиридином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у сирћетној киселини, са стандардном каломеловом електродом у води (3) и каломеловом електродом у АсОН (4), сулфатном електродом у АсОН (5) и zasiћеном сребровом електродом у АсОН (6); 7-11 — титрације пиридина сирћетном киселином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у пиридину, са стандардном каломеловом електродом у води (7), сулфатном електродом у пиридину (9), zasiћеном сребровом електродом у пиридину (10) и десетнормалном сребровом електродом у пиридину (11).

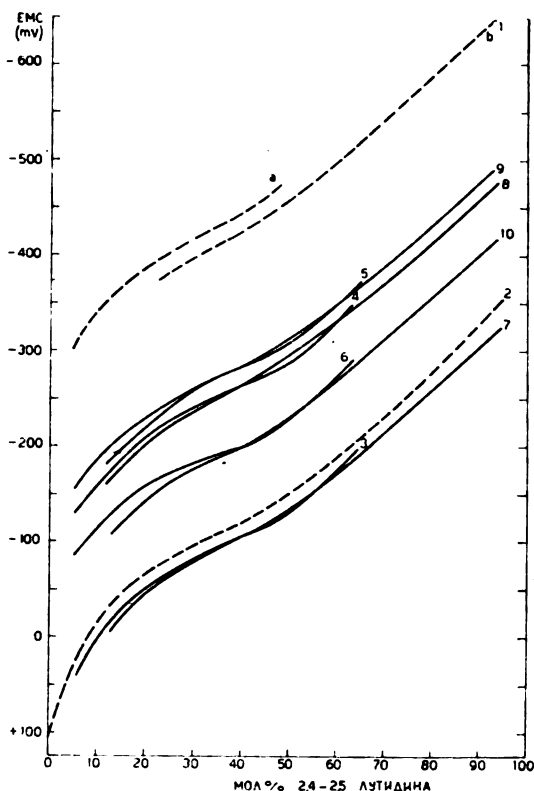
Titration der Essigsäure und des Pyridins: 1 — Titration mittels Wasserstoffelektrode; 2 — Einzelmessungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in Pyridin (a) und in Essigsäure (b); 3-6 — Titration der Essigsäure mit Pyridin mittels Glaselektrode; Messung der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure, mit Standardkalomel-



Слика 3 Abb.

Титрација сирћетне киселине и  $\alpha$ -пиколина: 1 — титрисање сирћетне киселине  $\alpha$ -пиколином (a) и  $\alpha$ -пиколина сирћетном киселином (b), помоћу воденикове електроде; мерење EMC преко помоћних раствора у  $\alpha$ -пиколину; 2 — појединачна мерења EMC стакленом електродом, преко помоћних раствора у  $\alpha$ -пиколину; 3-6 — титрисање сирћетне киселине  $\alpha$ -пиколином помоћу стаклене електроде; мерење EMC преко помоћних раствора у сирћетној киселини, са стандардном каломеловом електродом у води (3), каломеловом електродом у AcOH (4), сулфатном електродом у AcOH (5) и zasiћеном сребровом електродом у AcOH (6); 7-10 — титрисање  $\alpha$ -пиколина сирћетном киселином помоћу стаклене електроде; мерење EMC преко помоћних раствора у  $\alpha$ -пиколину, са стандардном каломеловом електродом у води (7), каломеловом електродом у  $\alpha$ -пиколину (8), сулфатном електродом у  $\alpha$ -пиколину (9) и zasiћеном сребровом електродом у  $\alpha$ -пиколину (10).

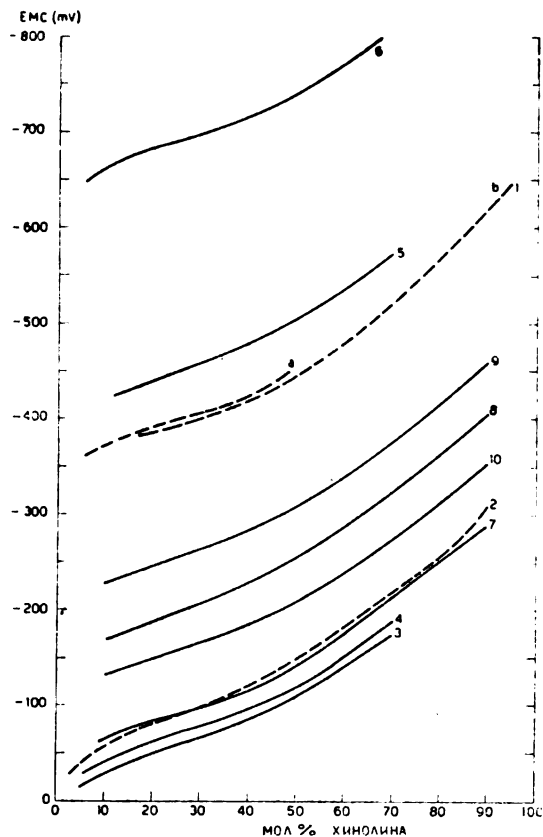
Titration der Essigsäure und  $\alpha$ -Picolins: 1 — Titration der Essigsäure mit  $\alpha$ -Picolin (a) und  $\alpha$ -Picolins mit Essigsäure (b), mittels Wasserstoffelektrode; Messung der EMK über Hilfslösungen in  $\alpha$ -Picolin; 2 — Einzelne Messungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in  $\alpha$ -Picolin; 3-6 — Titration der Essigsäure mit  $\alpha$ -Picolin mittels Glaselektrode; Messungen der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure, mit Standardkalomelektrode in Wasser (3), Kalomelektrode in AcOH (4), Sulfatelektrode in AcOH (5) und gesättigter Silberelektrode in AcOH (6); 7-10 — Titration des  $\alpha$ -Picolins mit Essigsäure mittels Glaselektrode; Messung der EMK über Hilfslösungen in  $\alpha$ -Picolin, mit Standardelektrode in Wasser (7), Kalomelektrode in  $\alpha$ -Picolin (8), Sulfatelektrode in  $\alpha$ -Picolin (9) und gesättigter Silberelektrode in  $\alpha$ -Picolin (10).



Слика 4 Abb.

Титрација сирћетне киселине и 2,4/2,5,лутидина: 1 — титрисуње сирћетне киселине лутидином (а) и лутидина сирћетном киселином (b), помоћу водоникове електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у лутидину; 2 — појединачна мерења ЕМС стакленом електродом преко помоћних раствора у лутидину; 3-6 — титрисуње сирћетне киселине лутидином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у сирћетној киселини са стандардном стакленом каломеловом електродом (3), каломеловом електродом у сирћетној киселини (4), сулфатном електродом у сирћетној киселини (5) и zasiћеном сребровом електродом у сирћетној киселини (6); 7-10 — титрисуње лутидина сирћетном киселином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у лутидину, са стандардном каломеловом електродом у води (7), каломеловом електродом у лутидину (8), сулфатном електродом у лутидину (9) и zasiћеном сребровом електродом у лутидину (10).

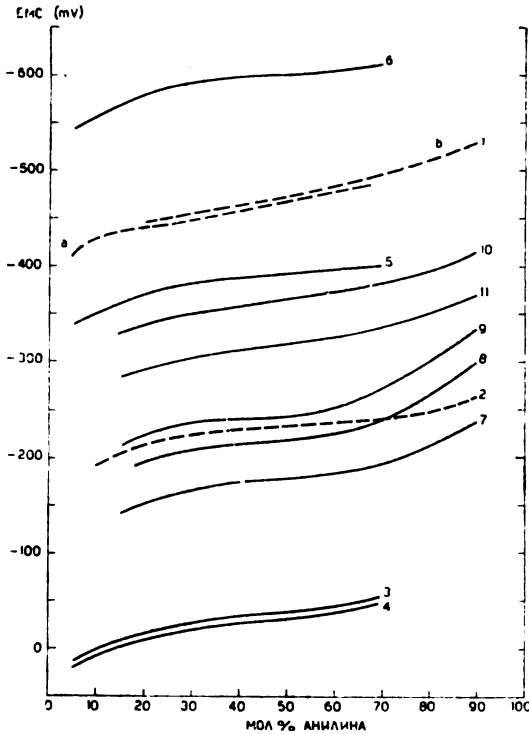
Titration der Essigsäure und 2,4/2,5-Lutidins: 1 — Titration der Essigsäure mit Lutidin (a) und des Lutidins mit Essigsäure (b), mittels Wasserstoffelektrode; Messung der EMK über Hilfslösungen in Lutidin; 2 — Einzelmessungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in Lutidin; 3-6 — Titration der Essigsäure mit Lutidin mittels Glaselektrode; Messung der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure; 7-10 — Einzelmessungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in Essigsäure; Messung der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure; Messung der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure.



Слика 5 Abb.

Титрација сирћетне киселина и хинолина: 1 — титрисање сирћетне киселине хинолином (а) и хинолина сирћетном киселином (б), помоћу водоникове електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у хинолину; 2 — појединачна мерења ЕМС стакленом електродом преко помоћних раствора у хинолину; 3-6 — титрисање сирћетне киселине хинолином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у сирћетној киселини са стандардном каломеловом електродом у води (3), каломеловом електродом у АсОН (4), сулфатном електродом у АсОН (5) и zasiћеном сребровом електродом у АсОН (6); 7-10 — титрисање хинолина сирћетном киселином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у хинолину, са стандардном каломеловом електродом у води (7), каломеловом електродом у хинолину (8), сулфатном електродом у хинолину (9) и zasiћеном сребровом електродом у хинолину (10).

Titration der Essigsäure und Chinolins: 1 — Titration der Essigsäure mit Chinolin (a) und des Chinolins mit Essigsäure (b), mittels Wasserstoffelektrode; Messungen der EMK über Hilfslösungen in Chinolin; 2 — Einzelmessungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in Chinolin; 3-6 — Titration der Essigsäure mit Chinolin mittels Glaselektrode; Messungen der EMK über Hilfslösungen in Essigsäure, mit Standardkalomelektrode in Wasser (3), Kalomelektrode in AcOH (4), Sulfatelektrode in AcOH (5) und gesättigter Silberlektrode in AcOH (6); 7-10 — Titration der Essigsäure mit Chinolin mittels Glaselektrode; Messungen der EMK über Hilfslösungen in Chinolin, mit Standardkalomelektrode in Wasser (7), Kalomelektrode in Chinolin (8), Sulfatelektrode in Chinolin (9) und gesättigter Silberlektrode in Chinolin (10).



Слика 6 Abb.

Титрација сирћетне киселине и анилина: 1 — титрисање сирћетне киселине анилином (a) и анилина сирћетном киселином (b), помоћу воденикове електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у анилину; 2 — појединачна мерења ЕМС стакленом електродом преко помоћних раствора у анилину; 3-6 — титрисање сирћетне киселине анилином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у сирћетној киселини, са стандардном каломеловом електродом у води (3), каломеловом електродом у  $\text{AcOH}$  (4), сулфатном електродом у  $\text{AcOH}$  (5) и zasiћеном сребровом електродом у  $\text{AcOH}$  (6); 7-11 — титрисање анилина сирћетном киселином помоћу стаклене електроде; мерење ЕМС преко помоћних раствора у анилину, са стандардном каломеловом електродом у води (7), каломеловом електродом у анилину (8), сулфатном електродом у анилину (9), zasiћеном сребровом електродом у анилину (10) и десетнормалном сребровом електродом у анилину (11).

Titration der Essigsäure und Anilins: 1 — Titration der Essigsäure mit Anilin (a) und des Anilins mit Essigsäure (b), mittels Wasserstoffelektrode; Messungen der EMK über Hilfslösungen in Anilin; 2 — Einzelmessungen der EMK mittels Glaselektrode über Hilfslösungen in Anilin; 3-6 — Titration der Essigsäure Anilin mittels Glaselektrode; Messung der EMK ...

У погледу начина извођења ових титрација пошли смо од запажања постигнутих при испитивању система сирћетна киселина-пиридин (4), по којима дужина временског интервала између два узастопна додавања при титрацији може утицати на тачност резултата због различитог трајања засићавања водоником и успостављања хемиских равнотежа између компонената и због могућих промена раствора услед дифузије и промена платинског слоја при дужем стајању у неком од посматраних система (6). Упоређујући криве добијене брзом титрацијом у кратким временским размацима између узастопних додавања са кривом споре титрације када се између два узастопна додавања чека и по неколико часова да се успоставе стабилни потенцијали и да се њихова вредност провери са још неколико мерења (сл. 1, испрекидане криве), закључили смо да је при раду са водониковом електродом најбоље вршити титрацију са временским размаком од 15 минута између узастопних додавања и при томе додавати мање количине раствора којим се титрише. Промене потенцијала у току тих 15 минута контролисане су са три мерења, после 3, после 5 и после 15 минута. Пуном линијом извучена крива на сл. 1 приказује две посебне титрације сирћетне киселине и пиридина, изведене полазећи из базе средине у киселу и обратно, преко помоћних раствора у пиридину. Добро слагање ових мерења, облик добијене криве и повољни експериментални услови говоре у прилог усвојеног поступка, мада се ни на овај начин не добијају резултати који се могу потпуно репродуковати.

Титрације сирћетне киселине и осталих наведених база изведене на исти начин помоћу водоникове електроде приказане су на сл. 3—6 испрекиданим линијама (криве 1). Извесна отступања делова кривих (a) и (b) које приказују титрисање киселине базом и обратно у границама су опште репродуктивности потенцијала водоникове електроде у овим системима и под овим условима. Облик кривих у већини случајева је сагласан са резултатима титрације изведене помоћу стаклене електроде, а појединачна отступања не прелазе много границе репродуктивности ових потенцијала.

Сличан закључак може се извести и о слагању кривих појединачно мерених потенцијала стаклене електроде у овим системима, које су уцртане у сл. 2—6 испрекиданим линијама (криве 2) и које немају увек потпуно паралелан ток са титрационим кривама, али у основи потврђују њихов облик, а величином отступања показују постигнут степен репродукције.

Пошто изложена испитивања јасно показују да облик потенциометриских кривих и њихов положај у координатном систему нису искључиво одраз електрохемиских равнотежа у посматраним системима, него и последица спољних утицаја који се у разним системима квантитативно разликују, може се извести коначан закључак о потреби претходног разграничења свих ових утицаја пре него што се приђе испитивању унутрашње структуре течних система, начина међусобног реаговања компонената и релативне јачине њихове киселости и базности. Ако се испуни овај услов

потенциометриске титрације органских киселина и база могу корисно да послуже за одвојено студирање њиховог међусобног реаговања без посредства растварача.

### *И з в о г*

Коришћење великог броја органских растварача при извођењу потенциометриских титрација пружа нове могућности за примену овог метода у аналитици и у научним испитивањима, али уноси и низ нових проблема због специфичних особина растварача и њиховог различитог суделовања у реакцијама при титрацији.

Као нов метод за решавање ових проблема приказане су потенциометриске титрације чистих компонената без присуства растварача. Продискутоване су експерименталне могућности за извођење ових титрација и детаљно је приказана зависност облика и положаја титрационих кривих од услова рада.

Изведене су титрације сирћетне киселине и пиридина,  $\alpha$ -пиколина, 2,4/2,5-лутидина, хинолина и анилина помоћу стаклене и водоникове електроде. Као стандардне електроде употребљене су zasiћена каломелова електрода у води, и нове стандардне електроде у сирћетној киселини и у испитиваним базама, везане са мерним електродама преко помоћних раствора у води, у сирћетној киселини и у наведеним базама.

Дијаграми ових титрација дати су као документација за општа критичка разматрања о могућностима извођења оваквих титрација, као и у циљу прегледног излагања експериментално дефинисаних података за даље испитивање система сирћетне киселине и наведених база.

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

Примљено 3 септембра 1956

### ZUSAMMENFASSUNG

**Potentiometrische Titrationsen organischer Säuren und Basen ohne Lösungsmittel. I. Titrationsen der Essigsäure und organischer Basen mittels Glas- und Wasserstoffelektrode**

von

Panta S. Tutunžić und Paula Putanov

Die Verwendung einer grösseren Anzahl organischer Lösungsmittel für die Ausführung potentiometrischer Titrationsen bietet neue



Eigenschaften der Lösungsmittel und verschiedener Beteiligung an den Reaktionen bei der Titration mit.

Als eine neue Methode für die Lösung dieser Probleme wurden die potentiometrischen Titrationen reiner Komponenten ohne Anwesenheit von Lösungsmittel dargestellt. Es wurden die experimentellen Möglichkeiten der Ausführung solcher Titrationen besprochen und eingehend die Abhängigkeit der Gestalt und der Lage der Titrationskurven von Arbeitsbedingungen gezeigt.

Es wurden die Titrationen der Essigsäure und Pyridin,  $\alpha$ -Picolin, 2,4/2,5-Lutidin, Chinolin und Anilin mittels einer Glas- und einer Wasserstoffelektrode ausgeführt. Als Standardelektroden wurden eine gesättigte Kalomelektrode in Wasser und neue Standardelektroden in Essigsäure und in untersuchten Basen, elektrolytisch durch Hilfslösungen in Wasser, in Essigsäure und in angeführten Basen mit Mess-elektroden verbunden, angewandt.

Die Titrationsdiagramme wurden als Dokumentation für eine allgemeine kritische Betrachtung der Möglichkeiten der Ausführung solcher Titrationen gegeben, sowie im Bestreben die experimentel erreichten Resultate für eine weitere Untersuchung der Systeme der Essigsäure und angeführter Basen auswerten zu können.

Technologische Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie  
Beograd  
Chemisches Institut  
Beograd

Eingegangen den 3. September 1956

#### Литература

- 1) Fritz, J. S., Davis, M. M., Hillenbrandt, E. F., Marcunas, P. C., Anal. Chem., **24**, 310 (1952) (ту и остали литературни подаци)
- 2) Riddick, J., Anal. Chem., **24**, 41 (1952) (ту и остали литературни подаци)
- 3) Riddick, J., Anal. Chem., **26**, 77 (1952) (ту и остали литературни подаци)
- 4) Тушунџић, П. С., Пушанов, П., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 5) Тушунџић, П. С., Пушанов, П., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 19, (1956)
- 6) Тушунџић, П. С., Пушанов, П., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
- 7) Тушунџић, П. С., Пушанов, П., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, (1956)

## ПРИЛОГ ИСПИТИВАЊУ ДИФУЗИОНИХ ПОТЕНЦИЈАЛА\*)

од

Пауле Путанов

Експериментално одређивање електродних потенцијала у циљу теориског испитивања или практичне примене своди се на мерење електромоторне силе спрега састављеног од посматране и стандардне електроде. При успостављању течне везе између ових електрода врло често искрсава проблем дифузионих потенцијала који настају на додирној површини раствора различитих по саставу или по концентрацији и својим учешћем у мереним вредностима електромоторних сила отежавају, а у неким случајевима и онемогућују тачно одређивање испитиваног потенцијала.

Овај проблем практично се решава делимично елиминисањем дифузионих потенцијала или узимањем у обзир њихових вредности приликом израчунавања појединачних потенцијала из електромоторних сила.

Уклањање дифузионих потенцијала најбоље се постиже употребом стандардне електроде са истим таквим раствором у каквом је и електрода чији се потенцијал испитује. Међутим има случајева када се то не може остварити и када је успостављање течне везе помоћу веома различитих раствора неизбежно. То се нарочито дешава приликом потенциометриских испитивања неводених раствора у којима је испитан само мали број стандардних електрода које по својим особинама још не могу потпуно да замене каломелову электроду у води (15, 17, 19).

Када се ефекат дифузионих потенцијала не може избећи прибегава се његовом смањењу употребом погодних електролита са што приближнијим покретљивостима анјона и катјона у растворима оптималних концентрација. При испитивању разних врста течних веза у воденим растворима постигнути су врло добри резултати са текућим течним везама (3, 5, 6, 9, 12, 13), али је њихова теориска интерпретација врло тешка и мање су економичне. Експериментална испитивања других типова везе показала су да се најбољи резултати постижу употребом помоћних раствора калцијум хлорида и помоћних

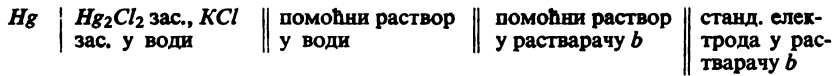
На овај начин у воденим растворима постигнута је репродуктивност дифузионих потенцијала у границама од десетих и стотих делова милivolта (1, 4, 5, 6, 9). Ако се ова искуства примене на течне везе између водених и неводених раствора, основни принципи ће задржати своју важност, али се границе постигнутих смањења дифузионих потенцијала мењају због различитих промена покретљивости и расподеле јона у разним растварачима. Овај проблем чини још сложенијим учешће оријентисаних дипола растварача у двојном слоју на граници фаза, које се мења зависно од диполне природе употребљених растварача (8). При потенциометрским испитивањима неводених система изведеним са више различитих помоћних раствора констатоване разлике дифузионих потенцијала достижу вредности и од неколико десетина милivolта (20).

Да би у овим случајевима грешка изазвана појавом дифузионих потенцијала могла да буде коригована рачунским путем било би потребно знати њихове вредности. Али нажалост теорија електрохемиских потенцијала и степен познавања процеса солватације не омогућују да се рачунским путем дође до појединачних вредности електродних или дифузионих потенцијала, а њихово експериментално одређивање је узајамно условљено. Апроксимативна израчунавања на бази *Planck*-овог и *Henderson*-овог обрасца, као и других модификација ових једначина дају задовољавајуће резултате само у ограниченом домену (2, 4, 6, 7, 10, 11, 14).

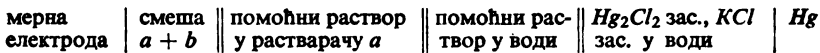
У недостатку могућности тачног одређивања дифузионих потенцијала као и њиховог успешног уклањања од велике је користи свако сазнање о начину на који они утичу на облик потенциометриских кривих, о њиховим међусобним односима и о стабилности која би оправдавала да се у низу сериски изведених потенциометриских испитивања подвргнутих релативној анализи рачуна са дифузионим потенцијалима као са сталним параметрима. Због тога се даље испитивање дифузионих потенцијала у течним везама између најразличитијих раствора поставља и као теориски проблем и као практична потреба коју намеће све далекосежнија примена потенциометриских метода.

Један начин експерименталног прилажења горњим питањима претставља испитивање унакрсно повезаних спрегова приказаних на слици 1, у којима су течне везе истога типа остварене помоћу различитих помоћних раствора.

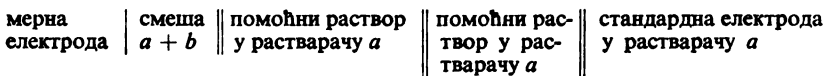
Каломелова електрода у води ( $E_{kal}$ ), стандардна електрода у било ком растварачу  $a$  који се испитује ( $E_a$ ), стандардна електрода у неком другом посматраном растварачу  $b$  ( $E_b$ ) и усвојена мерна електрода у смешама растварача  $a$  и  $b$  различитог састава ( $E_x$ ) повезане су преко помоћних раствора усвојеног електролита у води



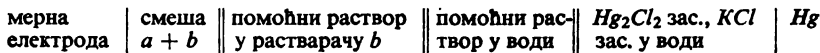
[2]



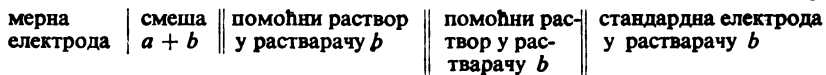
[3]



[4]



[5]



[6]

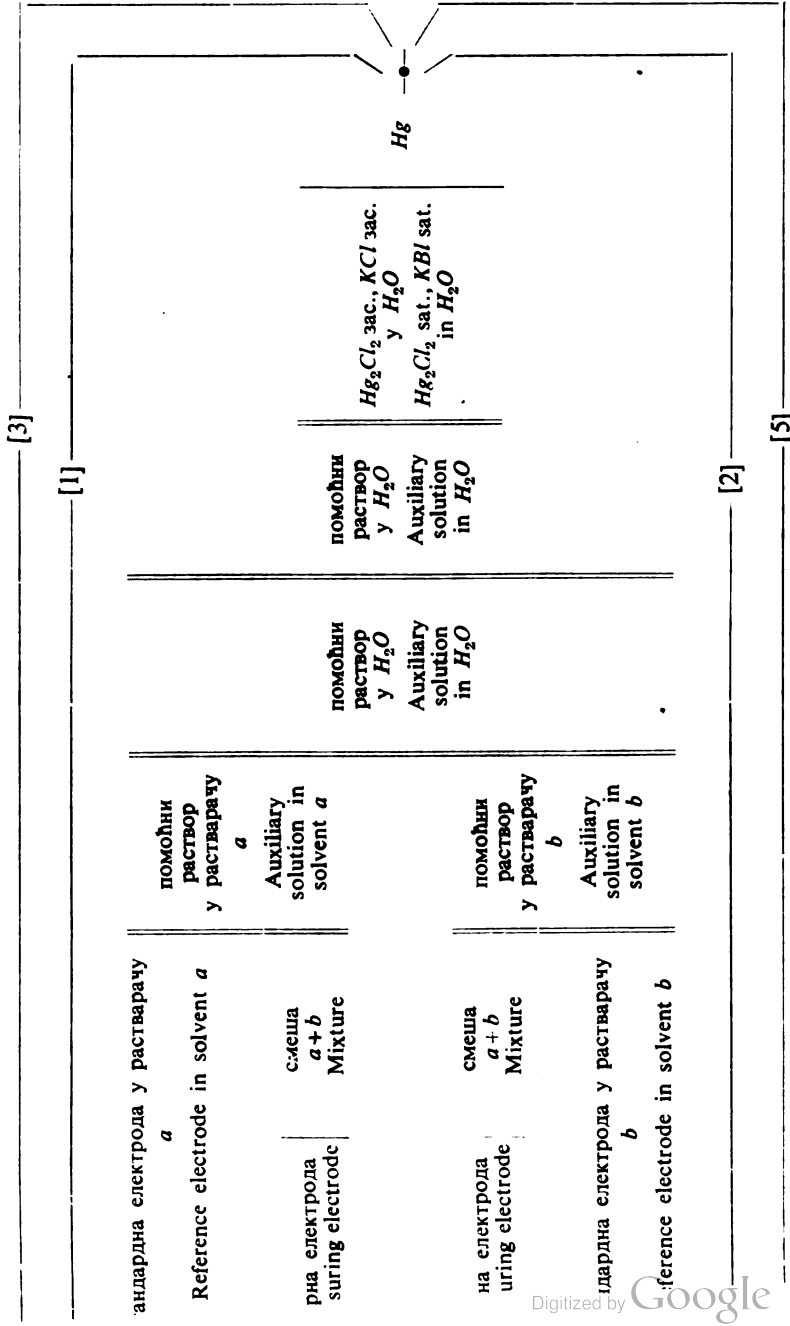
Електромоторне силе ових спрегова су функције потенцијала електрода и дифузионих потенцијала који настају на граничним површинама између помоћног раствора у води и помоћног раствора у растварачу  $a$  ( $\varphi_A$ ) односно у растварачу  $b$  ( $\varphi_B$ ) и између смеше  $a + b$  и помоћног раствора у растварачу  $a$  ( $\varphi_a$ ) односно у растварачу  $b$  ( $\varphi_b$ ).

Ова зависност дата је следећим изразима изведеним сагласно начину приказивања спрегова за однос електродних потенцијала дат у смислу опадања позитивних вредности  $E_a$  и  $E_b > E_{kal} > E_x$  и за претпостављен смер дифузионих потенцијала:

$$\begin{array}{ll} E_A = E_a - E_{kal} - \varphi_A & 1A \\ E_{A-I} = E_{kal} - E_x + \varphi_A + \varphi_a & 2A \\ E_{A-II} = E_a - E_x + \varphi_a & 3A \\ E_B = E_b - E_{kal} - \varphi_B & 1B \\ E_{B-I} = E_{kal} - E_x + \varphi_B + \varphi_b & 2B \\ E_{B-II} = E_b - E_x + \varphi_b & 3B \end{array}$$

На основу ових израза може се приступити проучавању дифузионих потенцијала у приказаним спреговима користећи експериментално одређене вредности  $E_{MS}$  и  $E_x$ . За то је потребно да из мерења буде изведен под што је могуће сличним условима и да се претходно испита понашање усвојене мерне електроде у посматраном систему, како би све мерене вредности биле дефинисане на исти начин.

На основу једначине 1A, односно 1B дифузиони потенцијал на граничној површини између помоћног раствора у води и у посматраном растварачу могао би да буде тачно одређен када би била позната вредност потенцијала стандардне електроде у том растварачу. Као што је напоменуто појединачно одређивање



Слика 1 Figure — Начин узимања спрегота — Cells for examination of liquid-junction potentials

једначина 1A и 1B не могу користити непосредно за одређивање вредности дифузионих потенцијала, али могу, у случају да се горња мерења изводе помоћу неводене стандардне електроде чија је стабилност утврђена, што је у принципу изводљиво, у комбинацији са једначинама 2A, 2B и 3A, 3B да омогуће систематску контролу у стабилности посматраног дифузионог потенцијала. То се постиже повременим мерењем спрегова [2] и [3] чије електромоторне силе треба да се разликују увек за исту вредност:

$$E_{A-II} - E_{A-I} = (E_a - E_{ka}) + \varphi_A \quad 4$$

Отступање разлике  $E_{A-II} - E_{A-I}$  од константне вредности током извођења серије мерења у систему  $(a + b)$  показује величину грешке која се чини ако се у коначној анализи резултата дифузиони потенцијал  $\varphi_A$  третира као сталан параметар.

На основу овог начина посматрања долази се и до два инструктивна закључка о утицају дифузионих потенцијала на облик и на положај потенциометриских кривих, што је од нарочитог значаја у потенциометриској анализи структуре течних система и кисело-базних феномена (16, 18, 20). Применом једначина 2A и 2B на два мерења потенцијала исте мерне електроде у смеси растварача  $a$  и  $b$  истог састава, изведена преко помоћних раствора у растварачу  $a$  и у растварачу  $b$  добија се израз:

$$E_{A-I} - E_{B-I} = (\varphi_a - \varphi_b) + (\varphi_A - \varphi_B) \quad 5$$

који дефинише растојање две потенциометриске криве добијене под потпуно истим условима само употребом различитих помоћних раствора као збир разлика дифузионих потенцијала између помоћних раствора у растварачу  $a$  и у растварачу  $b$  и смеше, односно између тих помоћних раствора и помоћног раствора у води.

Проширујући ова разматрања на четири мерења потенцијала мерне електроде у два смешана растварача  $a$  и  $b$  различитог састава и преко оба помоћна раствора, применом једначина 2A и 2B добија се једначина:

$$(E_{A-I-1} - E_{A-I-2}) - (E_{B-I-1} - E_{B-I-2}) = (\varphi_{a-1} - \varphi_{a-2}) - (\varphi_{b-1} - \varphi_{b-2}) \dots \quad 6$$

која приказана у облику:

$$\Delta E_A - \Delta E_B = \Delta \varphi_a - \Delta \varphi_b \quad 7$$

омогућује да се разлике у нагибу две потенциометриске криве добијене употребом различитих помоћних раствора а под иначе потпуно истим експерименталним условима сагледају у зависности од начина на који се мења дифузиони потенцијал на додирној површини између смеше и сваког од помоћних раствора при промени састава смеше током испитивања система.

Приликом извођења једначина 6 и 7 учињена је претпоставка да су потенцијали  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  на граничним површинама између помоћних раствора у води и у посматраним растварачима кон-

пар растварача и за разне процентуалне односе компонената у посматраним смешама  $a + b$  и могу бити проверени помоћу једначине 4 и једначине 9.

Насупрот једначинама 4, 5 и 7 које омогућују анализу грешака које настају услед појаве дифузионих потенцијала и корекцију резултата потенциометриских испитивања, те имају углавном практичан значај, следећа једначина:

$$E_{a-1} - E_{a-2} = (E_{x-1} - E_{x-2}) + (\varphi_{a-1} - \varphi_{a-2}) \quad 8$$

добијена применом једначине 2А на два мерења потенцијала мерне електроде у смешама  $a + b$  различитог састава, изведених преко истог помоћног раствора, може се посматрати као допринос теориском испитивању дифузионих потенцијала. Она може да послужи за проверавање односа дифузионих потенцијала добијених на основу теориских разматрања. Разлика дифузионих потенцијала приказана је овде помоћу величина приступачних мерењу:

$$\varphi_{a-1} - \varphi_{a-2} = (E_{a-1} - E_{a-2}) - E \quad 9$$

пошто се и величина  $E$  може лако одредити помоћу спрега

$$\text{мерна електрода} \quad \left| \begin{array}{c} \text{смеша} \\ (a+b)_1 \end{array} \right\| \left. \begin{array}{c} \text{смеша} \\ (a+b)_2 \end{array} \right| \quad \text{мерна електрода}$$

под условом да разлика у саставу смеша 1 и 2 буде довољно велика да се мерење електромоторне силе концентрационог спрега може извести са задовољавајућом тачношћу и у исто време толика да дифузиони потенцијал на граничној површини између смеша буде занемарљив.

Предност овог начина испитивања дифузионих потенцијала је у томе што он може бити примењен на најразличитије комбинације растварача, што се може изводити упоредо са другим потенциометриским испитивањима неводних система и на тај начин омогућује непосредно стицање критеријума за процену постигнутих резултата и што је сам поступак једноставан.

И овом приликом захваљујем проф. *Панји С. Тушунцићу* на веома корисним саветима.

### И з в о г

Приказан је експерименталан поступак за студирање дифузионих потенцијала који настају на додирним површинама различитих водених и неводних раствора.

Унакрсно везивање спрегова састављених од мерних и стандардних електрода у различитим растварачима и упоређивање њихових електромоторних сила омогућује оцењивање и контролу стабилности дифузионих потенцијала, пружа корисне податке о њиховом утицају на облик и положај потенциометриских кривих и доводи до израза погодног да послужи као експериментална база за теориска испитивања дифузионих потенцијала.

## S U M M A R Y

**A Contribution to the Examination of Liquid-junction Potentials**

by

Paula Putanov

A method of experimental examination of liquid-junction potentials occurring on the boundary of different aqueous and nonaqueous solutions is demonstrated.

By comparison of the values of electromotive forces of a number of cells involving cross-joined electrodes in various solvents some informations have been obtained concerning the stability of liquid-junction potentials and their influence on the position and the shape of the potentiometric titration curves. An expression has been found which could be used as the experimental basis for theoretical considerations of liquid-junction potentials.

Chemical Institute  
Beograd

Received August 25, 1956

## Литература

- 1) *Aten, A. H. W., Van Dalfsen, J.*, Rec. trav. chim., **45**, 177 (1926)
- 2) *Bjerrum, N.*, Z. Elektrochem., **17**, 58 (1917)
- 3) *Blair, J. S.*, Trans. Electrochem. Soc., **74**, 567 (1938)
- 4) *Dole, M.*, »The Glass Electrode«, New York 1947
- 5) *Ferguson, A. L., Van Lente, K., Hitchens R.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1285 (1932)
- 6) *Guggenheim, E. A.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1315 (1930)
- 7) *Henderson, P.*, Z. physik. Chem., **59**, 118 (1907)
- 8) *Kahlweit, M., Strehlow, H.*, Z. Elektrochem., **58**, 658 (1954)
- 9) *Lamb, A. B., Larson, A. T.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 229 (1920)
- 10) *Mac Innes, D. A., Yeh, Y. L.*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2563 (1921)
- 11) *Pleijel, H.*, Z. physik. Chem., **72**, 1 (1910)
- 12) *Roberts, E. J., Fenwick, F.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2787 (1927)
- 13) *Scatchard, G.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 696 (1925)
- 14) *Taylor, P. B.*, J. Phys. Chem., **31**, 1478 (1927)
- 15) *Туйунџић, П. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **11**, 3 (1940-46)
- 16) *Туйунџић, П. С., Пуџанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 17) *Туйунџић, П. С., Пуџанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 19 (1956)
- 18) *Туйунџић, П. С., Пуџанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
- 19) *Туйунџић, П. С., Пуџанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 257 (1956)
- 20) *Туйунџић, П. С., Пуџанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull.





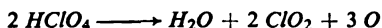
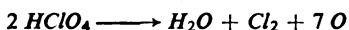
## РЕАКЦИЈЕ МЕТАЛА СА ПЕРХЛОРНОМ КИСЕЛИНОМ\*)

од

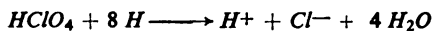
Александра М. Леко, Велимира Д. Цанића и Јелице Д. Мишовић

Познато је да се само врела 72%-на перхлорна киселина употребљава као оксидационо средство, а да је напротив на ниској температури концентрована перхлорна киселина слабо оксидационо средство. Оксидациона моћ перхлорне киселине приписује се безводним молекулима  $HClO_4$ , односно анхидрованој перхлорној киселини. Разблажена киселина, напротив, као скоро потпуно дисосована није оксидационо средство;  $ClO_4^-$  јон није оксидациони агенс.

У литератури се могу наћи врло сложене реакције са перхлорном киселином и према *Reedy*-у (1) оксидационе реакције са перхлорном киселином су комплексне и тешко се дају интерпретирати. У извесним случајевима изгледа да су главни редукциони продукти  $Cl_2$  и  $ClO_2$  што се може претставити једначинама:



у другим случајевима изгледа да је редукциони продукт хлор-јон:



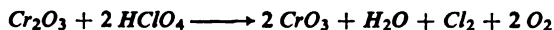
Интересантна је чињеница да се врелој концентрованој перхлорној киселини приписују истовремено и оксидациона и редукциона својства (2). Оксидациона реакција долази услед разлагања перхлорне киселине на хлор и кисеоник, а редукционе особине се приписују истовременом стварању водоникпероксида. Интензивност оксидације зависи у великој мери од степена дехидратације киселине. Врела перхлорна киселина концентрације 85 % која се може постићи при мешању 72%-не киселине са пушљивом сумпорном киселином разлаже се у највећој мери према реакцији



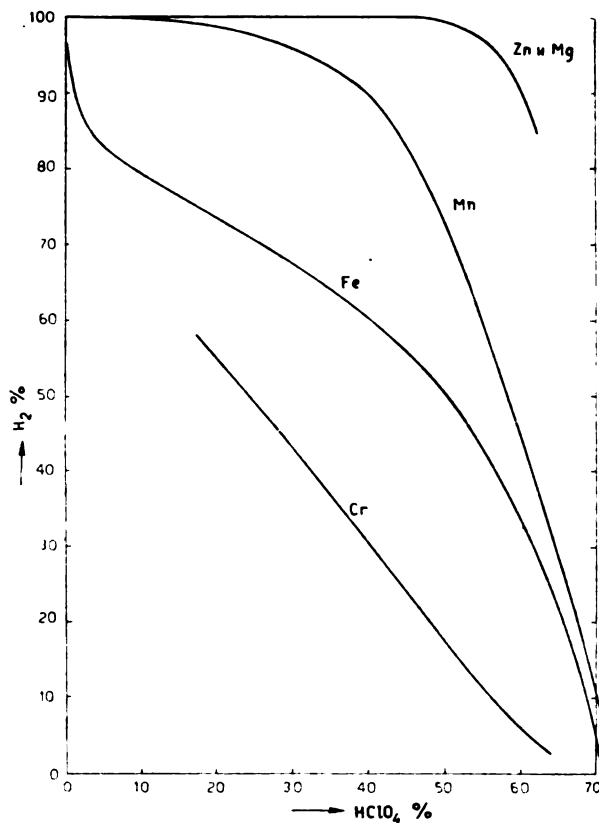
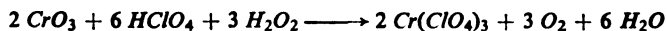
а незнатно према реакцији



Оксидација хромииоксида у врелој перхлорној киселини врши се према следећој реакцији:



Ова реакција је скоро квантитативна, јер се до 99,5% хромииоксида оксидише. Мала количина водоникпероксида која се ствара при распадању вреле концентроване перхлорне киселине изазива следећу редукцију:



Слика 1 Figure

J. H. Reedy (3) даје реакције растварања метала у 72%-ној перхлорној киселини на разним температурама. Овај аутор констатује да се при растварању метала у перхлорној киселини одигравају углавном две реакције: 1) истискивање водоника без разлагања  $\text{ClO}_4^-$  јона и 2) оксидација са редукцијом  $\text{ClO}_4^-$  јона до  $\text{Cl}^-$  јона.

Ми смо растварали метале у киселини разних концентрација са жељом да дамо квантитативну оцену ових реакција с обзиром

стањима. Растварање метала је вршено у једноставној апаратури у струји  $CO_2$  уз загревање (приближно  $100^\circ$ ) на начин који је раније описан (4, 5). Треба напоменути да смо растварање хрома могли изводити само уз претходно активисање метала хлороводничном киселином на топло. Овако активисан метал, опран и осушен, употребљаван је за растварање. При одређивању реакционих продуката служили смо се познатим квантитативним методама за одређивање водоника, хлорида и металних јона.

При растварању магнезијума и цинка на хладно у 20%-ној перхлорној киселини добија се 100% водоника срачунато на утрошену количину метала, што значи да реакција иде само уз истискивање водоника без икакве редукције. При растварању пак магнезијума и цинка у 60%-ној киселини на приближно  $100^\circ$ , добијено је око 90% водоника и трагови хлорида као знак редукције перхлорне киселине до хлорид јона.

При стварању мангана, вероватно због пасивирања метала, добивено је више хлорида, а мање водоника, противно очекивању с обзиром на положај овог метала напонском низу. У 20%-ној киселини добивено је приближно 98% водоника, а хлориди су доказани квалитативно. У 40%-ној киселини око 90% водоника, а у 60%-ној киселини количина водоника пада на 40% док у 70%-ној киселини на 10%. Манган се раствара искључиво у облику двовалентног мангана.

Кадмијум се раствара врло тешко због пасивирања истискујући водоник и редукујући перхлорну киселину до хлорида.

Гвожђе се, као што је већ раније саопштено (4), раствара лако градећи феро и фери јон истискујући притом водоник и редукујући киселину до хлор-јона. У разблаженој киселини гвожђе се раствара готово искључиво као феро јон, док се у концентрованој киселини раствара као фери јон. У 60%-ној киселини на око  $100^\circ$  гвожђе се раствара дајући само фери јоне. Нагла промена феро у фери јон дешава се при прелазу од 58%-не на 60%-ну киселину. Количина водоника у зависности од концентрације киселине варира у широким границама од 95% до 3—5%.

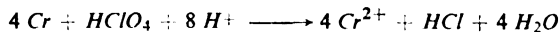
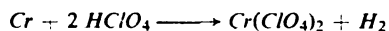
Никал се раствара веома споро, вероватно због пасивирања метала.

Калај се раствара прилично тешко, истискујући водоник и редукујући киселину до хлор јона као двовалентни и четворовалентни калај. На ове реакције у знатној мери утиче структура метала (5).

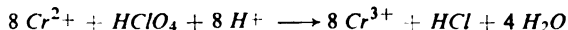
Олово, мада нешто мало активније од водоника не истискује га при растварању, већ реакција тече само са редукцијом киселине до хлор-јона.

Бакар и жива као племенитији растварају се само уз редукцију перхлорне киселине. Бакар у фолијама до концентрације 55% раствара се врло споро, док се у 70%-ној киселини раствара врло брзо.

перхлорну киселину више или мање, зависно од концентрације и времена, прелазећи у хроми јоне. При растварању у 20%-ној киселини титрацијом је одређено и до 55 % хромо јона, а количина водоника износила је око 50 %. Количина водоника правилно опада са порастом концентрације киселине, а количина хлорида расте. При растварању хрома у 40%-ној киселини добијено је око 30 % водоника и 10 % хромо јона. У 60%-ној киселини добијено је 3—4 % водоника и око 1 % хромо јона. У 70%-ној киселини нешто мање водоника и мање хромо јона. Код растварања хрома у 60%-ној киселини загрејаној до кључања хром се раствара искључиво као хроми јон, јер је прелаз хромо у хроми врло брз. При растварању пак у 65%-ној киселини загрејаној такође до кључања реакција тече преко хромо и хроми јона, при чему скоковито прелази у бихромат. Према овој реакцији растварања хрома у перхлорној киселини би се могле претставити следећим једначинама. Примарне реакције јесу:



Међутим редуција перхлорне киселине се врши како непосредно металом тако и хромо јонима по једначини:



и хроми јонима по једначини:



На сл. 1 је дата зависност ослобођене количине водоника од концентрације киселине за неке метале при чему је температура растварања износила приближно 100°.

### И з в о г

При растварању неплеменитих метала у перхлорној киселини одигравају се углавном две реакције — истискивање водоника и редуција киселине до хлорида. У зависности од положаја метала у напонском реду и концентрације киселине добијају се веће или мање количине водоника односно хлорида под истим условима рада, мада и пасивирање метала има извесног утицаја.

Хром се у перхлорној киселини до концентрације 60 % раствара као хромо јон, који се брже или спорије оксидише у зависности од концентрације киселине, температуре и времена у хроми јон. У 60%-ној киселини на температури кључања реакција иде уз стварање хроми јона, док се у 65%-ној киселини хроми јон скоковито преводи у бихромат.

by

Aleksandar M. Lecco, Velimir D. Čanić and Jelica D. Mišović

The dissolution of metals in perchloric acid consists mainly of two reactions, the liberation of hydrogen and the reduction of acid to chloride. At constant working conditions, the position of the metal in the Voltaic order is responsible for the quantity of hydrogen liberated and chloride formed, although the passivization of the metal is of some influence.

Chromium dissolves in 60% perchloric acid in the form of chromi ions which are oxidized to the chromi form, the rate depending upon concentration of acid, temperature and duration. In 60% perchloric acid chromi ions are produced at boiling temperature, while in a 65% acid the chromi ion is abruptly transformed into bichromate.

Faculty of Technology  
Chemical-Technical Institute  
Beograd

Received December 21, 1956

Faculty of Medicine  
Institute of Chemistry  
Beograd

#### Литература

- 1) *Reedy, J. H.*, Theoretical Qualitative Analysis, International Chemical Series, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London 1938, str. 394.
- 2) *Smith, G. F.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 229 (1934)
- 3) *Reedy, J. H.*, Trans. Illinois State Acad. Sci., 36, 2, 129 (1943)
- 4) *Леко, А. М., Цанић, В. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 14, 249 (1949)
- 5) *Леко, А. М., Цанић, В. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 17, 193 (1952)

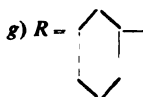
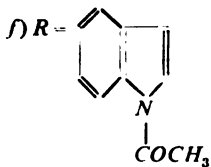
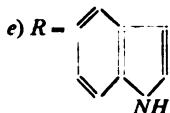
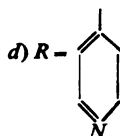
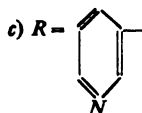
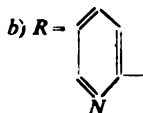
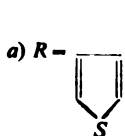
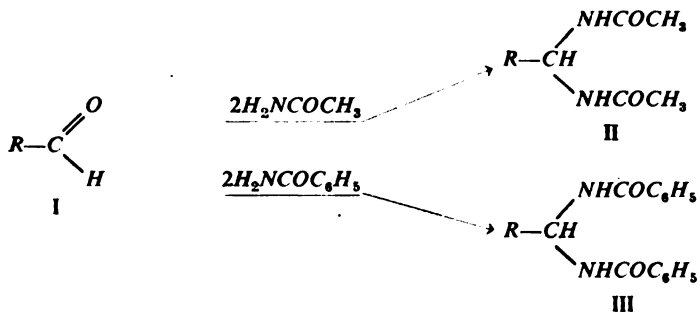


# ДОБИВАЊЕ СИМЕТРИЧНИХ БИСАМИДА КОЈИ У АЛДЕХИДНОМ ОСТАТКУ САДРЖЕ КОНДЕНЗОВАНЕ, ХЕТЕРОЦИКЛИЧНЕ И АЛИЦИКЛИЧНЕ ПРСТЕНОВЕ. II\*)

од

Ђорђа Стефановића, Јелене Бојановић, Миланке Чорбић  
и Михаила Љ. Михаиловића

Настављајући радове о синтези и особинама симетричних бисамида, кондензовали смо ацетамид и бензамид с неколико алдехида који у своје молекулу садрже хетероцикличне односно алицикличне прстенове.





3-Теофенкарбоксалдехид (*Ia*) с ацетамидом дао је 3-тенилиден-*N,N'*-бисацетамид (*IIa*) у приносу од 61 %, а с бензамидом 3-тенилиден-*N,N'*-бисбензамид (*IIIa*) у приносу од 51 %. Кондекацијом 2-пиридинкарбоксалдехида (*Ib*) с бензамидом добивен је (2-пиридилметилен)-*N,N'*-бисбензамид (*IIIb*) (принос 99 %). Исти амид с 3-пиридинкарбоксалдехидом (*Ic*) дао је одговарајући 3-супституисани бисбензамид (*IIIc*) у приносу од 73 %, а из ацетамида и овог алдехида синтетизован је (3-пиридилметилен)-*N,N'*-бисацетамид (*IIc*) у приносу од 68 %. 4-Пиридинкарбоксалдехид (*Id*) реаговао је с бензамидом дајући (4-пиридилметилен)-*N,N'*-бисбензамид (*IIIId*) у приносу од 27 %. 3-Индолкарбоксалдехид (*Ie*) дао је с ацетамидом, у приносу од 71 % 1-ацетил-(3-индолилметилен)-*N,N'*-бисацетамид (*IIIf*), који је такође добивен из 1-ацетил-3-индолкарбоксалдехида (*If*) и ацетамида (принос 47 %), а с бензамидом оба алдехида (*Ie* и *If*) дали су 1-ацетил-(3-индолилметилен)-*N,N'*-бисбензамид (*IIIIf*) у приносу од 60 % односно 47 %. Најзад, циклохексанкарбоксалдехид (*Ig*) претворен је помоћу ацетамида у циклохексилден-*N,N'*-бисацетамид (*IIIfg*) у приносу од 54 %, а помоћу бензамида у циклохексилден-*N,N'*-бисбензамид (*IIIIfg*) у приносу од 69 %.

Нови бисамиди добивени су загревањем алдехида и амида на воденом купатилу у присуству анхидрида сирћетне киселине, с изузетком бисамида који се изводе из 2-, 3- и 4-пиридинкарбоксалдехида (*Ib*, *Ic*, *Id*). У овим случајевима реакција није ишла у анхидриду сирћетне киселине, већ су кондензације вршене директним стапањем алдехида и амида на 150—180°.

3-Теофенкарбоксалдехид (*Ia*) при кондензацији с ацетамидом односно бензамидом дао је ниже приносе у одговарајућим бисамидима (*IIa*, *IIIa*) (таблица 1) од приноса који се добивају с 2-теофенкарбоксалдехидом и овим амидима, под истим реакционим условима (1). Као што се види из таблице 1, повећавање количине анхидрида сирћетне киселине и дуже време загревања смањују принос у 3-тенилиденбисамиду (*IIa*, *IIIa*).

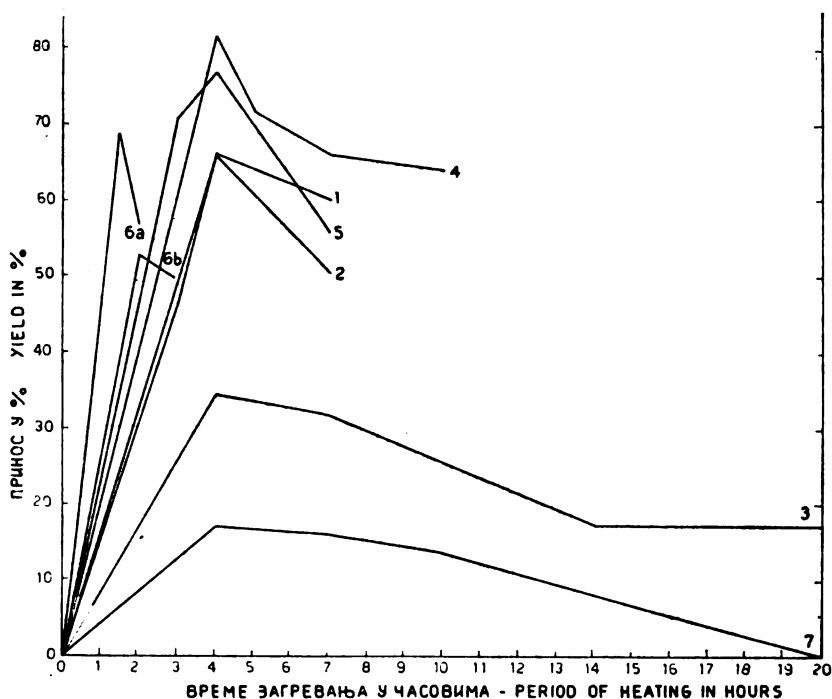
Од три изомерна пиридинкарбоксалдехида (*Ib*, *Ic*, *Id*) само је 3-супституисани алдехид (*Ic*) реаговао с ацетамидом дајући одговарајући бисамид (*IIc*). Сва три изомера кондензована су с бензамидом, али приноси у бисбензамиду (*IIIb*, *IIIc*, *IIIId*) опадају с променом положаја алдехидне групе, од 2-пиридинкарбоксалдехида до 4-супституисаног алдехида (таблица 1).

При кондензацији 3-индолкарбоксалдехида (*Ie*) с ацетамидом односно бензамидом, у присуству анхидрида сирћетне киселине, зрши се истовремено и ацетиловање индоловог азота тако да се добивају *N*-ацетилвани бисамиди (*IIIf*, *IIIIf*). Њихова конституција потврђена је синтезом истих бисамида из 1-ацетил-3-индолкарбокс-

Таблица 1 Table  
Нови бисамиди — New bisamides

Алдеhid у моловима Aldehyde in moles	Амид у моловима Acid amide in moles	Анхидрид сирћетне киселине у ml. Acetic anhy- dride in ml.	Време за- гревања у часовима Period of heating in hours	Темпе- ратура Tempe- rature	Принос бисамиди Yield of bisamide
1	2	3	4	5	6
3-Тиофенкарбок- алдеhid	Ацетамид	2	5	ca 100°	1,14 g 53,8 %
3-Thenaldehyde 0,01	Acetamide 4 × 0,01	1	4	ca 100°	1,30 g 61,3 %
3-Тиофенкарбок- алдеhid	Бензамид	5	5	ca 100°	1,24 g 36,9 %
3-Thenaldehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,01	2,5	4	ca 100°	1,72 g 51,2 %
2-Пиридинкарбок- алдеhid	Бензамид	—	3	150°	3,27 g 98,8 %
2-Pyridinealdehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,01	—	3	150°	3,27 g 98,8 %
3-Пиридинкарбок- алдеhid	Ацетамид	—	3	180—185°	1,4 g 67,6 %
3-Pyridinealdehyde 0,01	Acetamide 4 × 0,01	—	3	180—185°	1,4 g 67,6 %
3-Пиридинкарбок- алдеhid	Бензамид	—	3	150°	2,4 g 72,5 %
3-Pyridinealdehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,01	—	3	150°	2,4 g 72,5 %
4-Пиридинкарбок- алдеhid	Бензамид	—	3	150°	0,9 g 27,2 %
4-Pyridinealdehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,01	—	3	150°	0,9 g 27,2 %
3-Индолкарбок- алдеhid	Ацетамид	5	3	ca 100°	2,03 g 70,7%*)
3-Indolealdehyde 0,01	Acetamide 4 × 0,01	5	3	ca 100°	2,03 g 70,7%*)
3-Индолкарбок- алдеhid	Бензамид	5	3	ca 100°	2,46 g 59,8%*)
3-Indolealdehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,1	5	3	ca 100°	2,46 g 59,8%*)
1-Ацетил-3-индолкарбок- алдеhid	Ацетамид	5	3	ca 100°	1,35 g 47 %
1-Acetyl-3-indolealdehyde 0,01	Acetamide 4 × 0,01	5	3	ca 100°	1,35 g 47 %
1-Ацетил-3-индолкарбок- алдеhid	Бензамид	5	3	ca 100°	2,46 g 59,8 %
1-Acetyl-3-indolealdehyde 0,01	Benzamide 3 × 0,01	5	3	ca 100°	2,46 g 59,8 %
Циклохексанкарбок- алдеhid	Ацетамид	5	2	ca 100°	1,77 g 41,7 %
Cyclohexanealdehyde 0,02	Acetamide 4 × 0,02	5	4	ca 100°	2,3 g 54,2 %
Циклохексанкарбок- алдеhid	Бензамид	5	1,5	ca 100°	4,62 g 68,6 %
Cyclohexanealdehyde 0,02	Benzamide 3 × 0,02	5	2	ca 100°	3,82 g 56,8 %

2-Пиролкарбоксалдеhid није реаговао ни с ацетамидом ни с бензамидом. Било да су кондензације вршене у присуству анхидрида сирћетне киселине, било стапањем компонената, добивени су само мрки, недефинисани, смоласти производи.



Слика 1 Figure

- 1) Метилен-*N,N'*-бисацетамид — Methylene-*N,N'*-bisacetamide
- 2) Етилиден-*N,N'*-бисацетамид — Ethylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 3) Пропилиден-*N,N'*-бисацетамид — Propylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 4) Пропилиден-*N,N'*-бисбензамид — Propylidene-*N,N'*-bisbenzamide
- 5) Бутилиден-*N,N'*-бисацетамид — Butylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 6a) Циклохексилиден-*N,N'*-бисбензамид  
Cyclohexylidene-*N,N'*-bisbenzamide
- 6b) Циклохексилиден-*N,N'*-бисбензамид  
Cyclohexylidene-*N,N'*-bisbenzamide
- 7) Цимтилиден-*N,N'*-бисацетамид — Cinnamylidene-*N,N'*-bisacetamide

Као што је у ранијим радовима при кондензацији алдехида и амида испитивана зависност приноса у бисамиду од количине употребљеног анхидрида сирћетне киселине (1), а такође и однос

Таблица 2 Table

Утицај дужине загревања на принос алкилиден-*N, N'*-бисамида  
Effects of heating period on the yield of alkylidene-*N, N'*-bisamides

Алдеhid у мoловима Aldehyde in moles	Амид у мoловима Acid amide in moles	Анхидрид спрнетне киселине у ml Acetic anhy- dride in ml	Темпе- ратура Tempe- rature	Време за- гревања у часовима Period of heating in hours	Принос бисамида Yield of bisamide
1	2	3	4	5	6
Формалдеhid Formaldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 4 × 0,04	10	ca 100°	3	2,4 g 46,1 %
				4	3,46 g 66,5 %
				7	3,12 g 60 %
Ацеталдеhid Acetaldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 4 × 0,04	10	ca 100°	4	3,8 g 65,8 %
				7	2,92 g 50,6 %
Пропионалдеhid Propionaldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 2 × 0,04	10	ca 100°	4	2,2 g 34,7 %
				7	2 g 31,6 %
				14	1,1 g 17,4 %
				20	1,1 g 17,4 %
Пропионалдеhid Propionaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 × 0,02	2,5	ca 100°	4	4,6 g 81,6 %
				5	4,05 g 71,7 %
				7	3,73 g 66 %
				10	3,64 g 64,4 %
Бутиралдеhid Butiraldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 4 × 0,02	2,5	ca 100°	3	2,43 g 70,6 %
				4	2,65 g 77 %
				7	1,93 g 56,1 %
Циклохексанкарбок- алдеhid Cyclohexanecarbox- aldehyde 0,02	Бензамид Benzamide	5	ca 100°	1,5	4,62 g 68,6 %
				2	3,82 g 56,8 %
	3 × 0,02	6	ca 100°	2	3,54 g 52,7 %
				3	3,34 g 49,7 %
Цимталдеhid Cinnamaldehyde	Ацетамид Acetamide	10		4	1,6 g 17,2 %

Таблица 3 Table

Утицај дужине загревања на принос арилметилен-*N,N'*- бисамида  
Effect of heating period on the yield of arylmethylen-*N,N'*-bisamides

Алдехид у моловима Aldehyde in moles	Амид у моловима Acid amide in moles	Анхидрид сирћетне киселине у ml. Acetic anhy- dride in ml.	Темпе- ратура Tempe- rature	Време за- гревања у часовима Period of heating in hours	Принос бисамида Yield of bisamide
1	2	3	4	5	6
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Ацетамид Acetamide 3 × 0,02	5	ca 100°	3	2,62 g 63,6 %
				5	3,25 g 78,9 %
				7	3,55 g 86,2 %
				14	3,4 g 82,5 %
				20	3,01 g 73 %
Бензалдехид Benzaldehyde 0,02	Бензамид Benzamide 3 × 0,02	2,5	ca 100°	4	5,38 g 81,4 %
				5	5,6 g 84,7 %
				7	5,28 g 79,9 %
				10	5,1 g 77,1 %
				14	4,88 g 73,8 %
3,4-Диметокси- бензалдехид 3,4-Dimethoxy- benzaldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 2 × 0,04	10	ca 100°	7	3,1 g 29,1 %
				10	5,4 g 50,7 %
				20	4,8 g 45 %
3,4-Метилendioкси- бензалдехид 3,4-Methylenedioxy- benzaldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 2 × 0,04	10	ca 100°	4	2,7 g 27 %
				7	4,1 g 41 %
				14	3,1 g 31 %
3-Метокси-4-ацетокси- бензалдехид 3-Methoxy-4-acetoxy- aldehyde 0,04	Ацетамид Acetamide 2 × 0,04	10	ca 100°	4	4 g 34 %
				7	4,32 g 36,7 g
				14	3 g 25,5 %

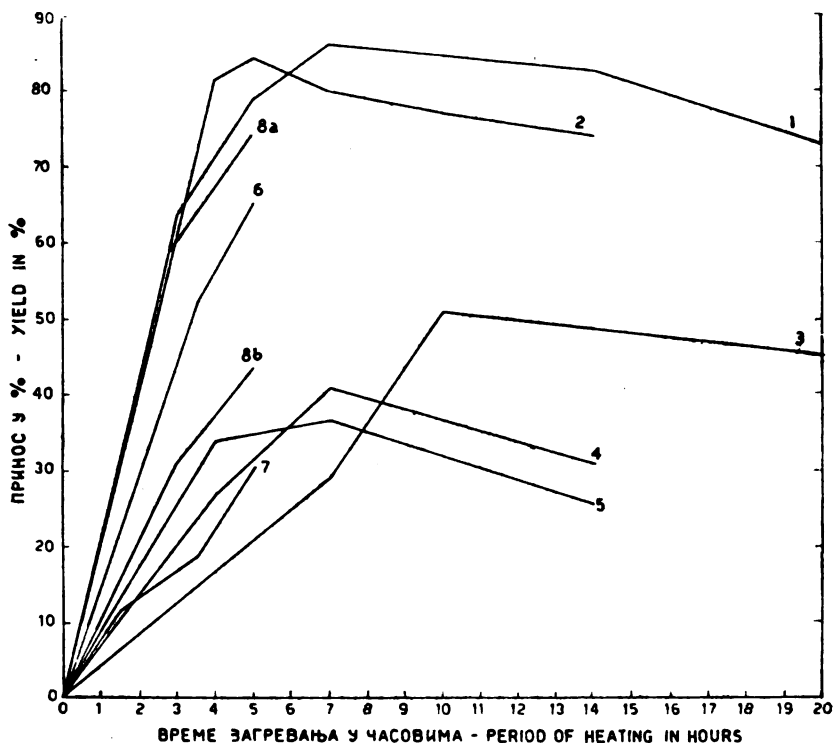
1	2	3	4	5	6
9-Антраценкарбок- алдеhid 9-Antraldehyde 0,02	Ацетамид	4	ca 100°	3,5	3,2 g 52,3 %
	Acetamide 4 × 0,02			5	4 g 65,4 %
9-Антраценкарбок- алдеhid 9-Antraldehyde 0,02	Бензамид	20	ca 100°	1,5	1 g 11,6 %
	Benzamide 3 × 0,02			3,5	1,6 g 18,6 %
				5	2,68 g 31,1 %
2-Тиофенкарбок- алдеhid 2-Thenaldehyde 0,02	Ацетамид	4	ca 100°	2,45	2,5 g 59 %
	Acetamide 4 × 0,02			5	3,15 g 74,3 %
		5	ca 100°	3	1,33 g 31,4 %
				5	1,85 g 43,6 %

којој се врши кондензација (2), у овом раду је проучаван утицај дужине загревања алдехида и амида у анхидриду сирћетне киселине на принос бисамида. Познато је, на основу досадашњих радова (1, 2, 3, 4), да се кондензације алдехида и амида у смислу постајања бисамида, углавном врше у интервалу од 100—180°. Испод 100° компоненте слабо реагују, а изнад 180° добивају се углавном смоласти производи. Ми ћемо овде изнети резултате који су добијени при кондензацијама на 100°. Такође, напомињемо да у таблицама 2 и 3 нису увек означени најбољи приноси у бисамидима, јер они зависе од количине анхидрида сирћетне киселине, а садашњим испитивањима је био циљ да се само посматра зависност дужине загревања и приноса.

При кондензацији алифатичних алдехида с амидима киселина, дуже загревање од 3—4 часа смањује принос у бисамиду (таблица 2, слика 1, криве 1, 2, 3, 4, 5). Слично се понаша и цимталдеhid (таблица 2, слика 1, крива 7), а код циклохексанкарбоксалдехида већ после 1,5 часа загревања принос у бисамиду опада (таблица 2, слика 1, криве 6а, 6б).

Код ароматичних алдехида, међутим, потребно је дуже загревање да би се добили максимални приноси у бисамиду (таблица 3, слика 2). У овим случајевима обично се најбољи приноси добивају после

Кондензације с 9-антраценкарбоксалдехидом (слика 2, крива 6) и 2-тиофенкарбоксалдехидом (слика 2, крива 8a) врше се у бољим приносима кад се време загревања продужи од 2,45 односно 3 часа на 5 часова (таблица 3). Због ограничених количина ових алдехида, нису вршени огледи при дужем периоду загревања.



Слика 2 Figure

- 1) Бензилиден-*N,N'*-бисацетамид — Benzylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 2) Бензилиден-*N,N'*-бисбензамид — Benzylidene-*N,N'*-bisbenzamide
- 3) 3,4-Диметоксибензилиден-*N,N'*-бисацетамид  
3,4-Dimethoxybenzylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 4) 3,4-Метилendioксибензилиден-*N,N'*-бисацетамид  
3,4-Methylenedioxybenzylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 5) 3-Метокси-4-ацетоксибензилиден-*N,N'*-бисацетамид  
3-Methoxy-4-acetoxybenzylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 6) 9-Антрацилиден-*N,N'*-бисацетамид — 9-Anthrylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 7) 9-Антрацилиден-*N,N'*-бисбензамид — 9-Anthrylidene-*N,N'*-bisbenzamide
- 8a) 2-Теофилиден-*N,N'*-бисацетамид — 2-Thenylidene-*N,N'*-bisacetamide
- 8b) 2-Теофилиден-*N,N'*-бисацетамид — 2-Thenylidene-*N,N'*-bisacetamide

## Експериментални део

### Тачке топљења нису кориговане

1) Добивање бисамида из алдехида и амида киселине у присуству анхидрида сирћетне киселине.

Смеса алдехида и амида киселине узетих у односу 1 : 3 или 1 : 4 и ниже назначене количине анхидрида сирћетне киселине загревају се на воденом купатилу, у балону снабденим исправним кондензатором и заштићеним од влаге калцијумхлоридном цеви. По завршеном загревању смеса се охлади на леду, процеди и изапере с мало етра. У неким случајевима из филтрата, таложењем етром, добива се још извесна количина бисамида.

2) Добивање бисамида сјајањем алдехида и амида киселина.

Смеса алдехида и амида киселине узетих у горе назначеном односу загревају се у парафинском купатилу на температури од 150—185°. Амид који није учествовао у реакцији удаљи се екстракцијом реакционе смесе с око 30 ml хладне воде у случају ацетамида, а три пута са по 40 ml вреле воде ако су кондензације вршене с бензамидом. На крају, талог се испере или екстрахује етром (око 50 ml) да би се удаљио алдехид који евентуално није изреаговао и други споредни, у етру растворни, производи.

3-Тенилиген-*N,N'*-бисацетамид (IIa)

3-Тиофенкарбоксалдехид (5) (1,12 g, 0,01 мола), ацетамид (2,36 g, 4 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (2 ml) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Цеђењем је добивено 1,07 g беле кристалне супстанце, а накнадним таложењем филтрата етром још 0,07 g (укупни принос 53,8%), т. т. 221°. Прекристалисана из ацетона топи се на 231°.

Ако се на исту количину алдехида и амида употреби упола мања количина анхидрида сирћетне киселине (1 ml), а загревање врши само за 4 часа, добива се укупно 1,30 g (61,3%) бисацетамида IIa, т. т. 228°.

Анализа:

Израчунато за  $C_9H_{12}O_2N_2S$  (212,27) : N 13,20 %.

Нађено: N 13,30 %.

3-Тенилиген-*N,N'*-бисбензамид (IIIa)

3-Тиофенкарбоксалдехид (1,12 g, 0,01 мола), бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се 5 часова на воденом купатилу. Цеђењем је добивено 1,19 g беле кристалне супстанце, а таложењем филтрата етром још 0,05 g (36,9%), т. т. 205°. Прекристалисана из 90% етанола топи се на 213—214°.

Ако се на исту количину алдехида и амида употреби мање анхидрида сирћетне киселине (2,5 ml) а загревање врши 4 часа, добива се 1,72 g сирове супстанце (51,2%), т. т. 213°.

Анализа:

Израчунато за  $C_{19}H_{16}O_2N_2S$  (336,40) : N 8,35 %.

Нађено: N 8,19 %.

(2-Пиридилметилен)-*N,N'*-бисбензамид (IIIb)

2-Пиридинкарбоксалдехид (1,07 g, 0,01 мола) и бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) загревају се 3 часа на 150°. Добивено је 3,27 g (принос 98,8%) бисбензамида IIIb, т. т. 198—205°. После кристализације из 25% етанола бела кристална супстанца топи се на 211°.

Анализа:

Израчунато за  $C_{20}H_{17}O_2N_3$  (331,36) : N 12,76 %.

Нађено: N 12,76 %.

(3-Пиридилметилен)-*N,N'*-бисацетамид (IIIc)

3-Пиридинкарбоксалдехид (1,07 g, 0,01 мола) и ацетамид (2,36 g, 4 × 0,01 мола) загревани су 3 часа на 180—185°. Добивено је 1,4 g (67,6%) сирове



супстанце која се топи на 220°. После неколико кристализација из етанола тачка топљења је 235—236°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{10}H_{13}O_2N_3$  (207,23) : N 20,28 %.  
Нађено: N 20,52 %.

(3-Пиридилмeйилeн)-N,N'-бисбензамид (IIIc)

3-Пиридинкарбоксалдехид (1,07 g, 0,01 мола) и бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) загревају се 3 часа на 150°. Добивено је 2,4 g (72,5 %) бисбензамида IIIc, т. т. 200°. После кристализације из етанола добивена бела кристална супстанца топи се на 219°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{20}H_{17}O_2N_3$  (331,36) : N 12,68 %.  
Нађено: N 12,69 %.

(4-Пиридилмeйилeн)-N,N'-бисбензамид (IIIд)

4-Пиридинкарбоксалдехид (1,07 g, 0,01 мола) и бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) загревају се 3 часа на 150°. Добивено је 0,9 g (27,2 %) бисбензамида IIIд, т. т. 190—198°. После кристализације из 25 % етанола бела кристална супстанца топи се на 217—218°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{20}H_{17}O_2N_3$  (331,36) : N 12,68 %.  
Нађено: N 12,80 %.

1-Ацeтил-(3-индолилмeйилeн)-N,N'-бисацeтeйамид (IIIф)

А) Добивeн из 3-индолкарбоксалдeхидa и ацeтeйамидa

3-Индолкарбоксалдехид (6) (1,45 g, 0,01 мола), ацетамид (2,36 g, 4 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се на воденом купатилу 3 часа у струји азота. Очврсла реакциона смеша (т. т. 262°) изапира се етром све док се старски раствор боји црвено, а бели кристални остатак цеди се у струји азота. Добивено је сирове супстанце 2,03 g (70,7 %) т. т. 263°. Бисамид IIIф се раствори у етанолу у струји азота, алкохол испари у вакуму у струји азота до мале запремине, смеша охлади и цеди. Ово пречишћавање поновљено је још једанпут, при чему је добивен чист бисамид IIIф, који се топи на 267°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{15}H_{17}N_3O_3$  (287,31) : C 62,70 %, H 5,96 %, N 14,63 %.  
Нађено: C 62,84 %, H 5,95 %, N 14,64 %.

Из црвено обојеног старског раствора етар се отера на воденом купатилу а заостаје у малој количини обојена кристална супстанца, т. т. 154—157°. Она се раствори у 45% етанолу и прокува са животињским угљем. После две поновљене кристализације из 45% етанола добива се безбојни 1-ацетил-3-индолкарбоксалдехид, т. т. 165°, који не показује депресију када се помеша с аутентичним N-ацетил-дериватом 3-индолкарбоксалдехида (7).

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{11}H_9O_2N$  (187,19) : C 70,57 %, H 4,84 %, N 7,48 %.  
Нађено: C 70,68 %, H 5,01 %, N 7,47 %.

Б) Добивeн из 1-ацeтил-3-индолкарбоксалдeхидa и ацeтeйамидa

1-Ацетил-3-индолкарбоксалдехид (7) (1,87 g, 0,01 мола), ацетамид (2,36 g, 4 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се 3 часа на воденом купатилу у струји азота. Цеђењем је издвојено 1,35 g (47 %) сирове супстанце, т. т. 263°. Прекристалисавање се врши на исти начин као и под А). Тачка топљења тако прекристалисаног бисамида IIIф је 265° и не показује депресију с бисамидом добивеним под А).

1-Ацeтил-(2-олилмeйилeн)-N,N'-бисбензамид IIIг

А) Добивeн из 2-индолкарбоксалдeхидa и бензамидa

3-Индолкарбоксалдехид (1,45 g, 0,01 мола), бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се 3 часа на воденом

купатилу у струји азота. Из очврсле реакционе смесе цеђењем добивена је ружичасто обојена сирова супстанца (т. т. 242°), која се испире етром док не поставе безбојна односно догод се етарски раствор боји црвено. Добивено је 2,46 g (59,8 %) белих кристала, т. т. 243—247°. Кристали се растворе у алкохолу у струји азота, раствор понеди у вакуму у струји азота и испари на малу запремину. После цеђења, понови се кристализација у етанолу на исти начин. Добивени бели кристални бисамид IIIf топи се на 254—255°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{25}H_{21}N_3O_3$  (411,44) : C 72,98 %, H 5,14 %, N 10,21 %.

Нађено: C 72,69 %, H 5,05 %, N 10,06 %.

Из етарскога раствора и у овом случају изолован је 1-ацетил-3-индолкарбоксалдехид, т. т. 165°.

*Б) Добивен из 1-ацетил-3-индолкарбоксалдехида и бензамида*

1-Ацетил-3-индолкарбоксалдехид (1,87 g, 0,01 мола), бензамид (3,63 g, 3 × 0,01 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се на воденом купатилу 3 часа у струји азота. Цеђењем очврсле реакционе смесе добивено је 1,95 g (47,4 %) бисамида IIIf, т. т. 245°. Прекристалисан из етанола на исти начин као под А) топи се на 253° и не показује депресију с 1-ацетил-(3-индолилметил)-*N,N'*-бисбензамидом добивеним под А).

*Циклохексилген-*N,N'*-бисацетамид (IIg)*

Циклохексанкарбоксалдехид (8) (2,24 g, 0,02 мола), ацетамид (4,7 g, 4 × 0,02 мола) и анхидрид сирћетне киселине (5 ml) загревају се 2 часа на воденом купатилу. Цеђењем је добивено 1,77 g, (41,7 %) белих игличастих кристала који се топе на 270°. После кристализације из етанола бисацетамид IIg има т. т. 279,5°.

Ако се продужи време загревања од 2 на 4 часа добива се 2,3 g (принос 54,2 %) сирове супстанце, т. т. 270°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{11}H_{20}O_2N_2$  (212,29) : C 62,23 %, H 9,49 %.

Нађено: C 62,17 %, H 9,35 %.

*Циклохексилген-*N,N'*-бисбензамид (IIIg)*

Циклохексилденкарбоксалдехид (2,24 g, 0,02 мола), бензамид (7,25 g, 3 × 0,02 мола) и 5 ml анхидрида сирћетне киселине загревају се 2 часа на воденом купатилу. Цеђењем је издвојено 3,82 g (56,8 %) беле кристалне супстанце која се топи на 250° (расп.).

Ако се исте количине алдехида, амида и анхидрида сирћетне киселине загревају само 1,5 час, добива се 4,62 g сировог бисбензамида IIIg (68,6 %).

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{21}H_{24}O_2N_2$  (336,42) : C 74,97 %, H 7,19 %.

Нађено: C 74,97 %, H 7,10 %.

*Проиллиген-*N,N'*-бисбензамид*

Пропионалдехид (1,16 g, 0,02 мола), бензамид (7,25 g, 3 × 0,02 мола) и 2,5 ml анхидрида сирћетне киселине загревају се 4 часа на воденом купатилу. Цеђењем је добивено 4,61 g (81,6 %) беле кристалне супстанце т. т. 190—198°.

Прекристалисана из етанола топи се на 217—218°.

*Анализа:*

Израчунато за  $C_{21}H_{24}O_2N_2$  (336,42) : C 72,31 %, H 6,40 %.

Нађено: C 72,31 %, H 6,40 %.

## И з в о д

Кондензацијом алдехида који у  $\alpha$ -положају садрже хетероцикличне и алицикличне прстенове с ацетамидом и бензамидом, добивено је десет нових симетричних бисамида, у приносима од 27—99%. Употребљени су 3-тиофенкарбоксалдехид, 2-пиридинкарбоксалдехид, 3-пиридинкарбоксалдехид, 4-пиридинкарбоксалдехид, 3-индолкарбоналдехид, 1-ацетил-3-индолкарбоксалдехид и циклохексанкарбоксалдехид. Ови бисамиди добивени су било загревањем амида и алдехида у присуству анхидрида сирћетне киселине или директним стапањем полазних производа.

Испитиван је утицај дужине загревања при кондензацији алдехида и амида на принос бисамида и нађено је да с алифатичним и алицикличним алдехидима већ после 3—4 часа загревања принос реакције опада, а код ароматичних алдехида потребно је дуже време загревања, обично 7—10 часова, да би се постигли најбољи приноси.

Природно-математички факултет

Хемиски институт  
Београд

Медицински факултет

Хемиски институт  
Београд

Хемиски институт  
Београд

Примљено 18 октобра 1956

## S U M M A R Y

**Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. II.**

by

Gjorgje Stefanović, Jelena Bojanović, Milanka Ćorbić  
and Mihailo Lj. Mihailović

Continuing our studies on the synthesis of symmetrical bisamides (1, 2, 3, 4), several new bisamides have been prepared by condensing acetamide and benzamide with various aldehydes containing heterocyclic and alicyclic rings in their molecule.

3-Thenaldehyde (Ia) and acetamide gave 3-thenylidene-N,N'-bisacetamide (IIa) (yield 61%), while the same aldehyde with benzamide afforded 3-thenylidene-N,N'-bisbenzamide (IIIa) (yield 51%). From 2-pyridinealdehyde (Ib) and benzamide (2-Pyridylmethylene)-N,N'-bisbenzamide (IIIb) was obtained (yield 99%). The same amide with

reacted to give (3-pyridylmethylene)-N,N'-bisacetamide (IIc) (yield 68 %). 3-Indolealdehyde (Ie) was condensed in acetic anhydride with acetamide and benzamide yielding 1-acetyl-(3-indolylmethylene)-N,N'-bisacetamide (IIIf) (yield 71 %) and 1-acetyl-(3-indolylmethylene)-N,N'-bisbenzamide (IIIIf) (yield 60 %), respectively. Finally, cyclohexanealdehyde (Ig) was converted, with acetamide, to cyclohexylidene-N,N'-bisacetamide (IIg) (yield 54 %), and with benzamide to cyclohexylidene-N,N'-bisbenzamide (IIIg) (yield 69 %).

The new bisamides were prepared by heating the aldehydes and acid amides on the water-bath, in the presence of acetic anhydride, with the exception of the bisamides derived from the pyridinealdehydes, which could be obtained only by directly heating the starting products, without acetic anhydride, at 150—180°. The experimental conditions and yields are to be found in Table 1.

Of the three isomeric pyridinealdehydes (Ib, Ic, Id), only the 3-substituted aldehyde (Ic) reacted with acetamide to give the corresponding bisamide (IIc). All three aldehydes entered in reaction with benzamide, but the yields of the corresponding bisbenzamides (IIIb, IIIc, IIIId) decreased from 2-pyridinealdehyde to the 4-aldehyde (Table 1).

The condensation of 3-indolealdehyde (Ie) with acetamide or benzamide, in the presence of acetic anhydride, involves simultaneous acetylation of the indole nitrogen, thus furnishing N-acetyl bisamides (IIIf, IIIIf). Their constitution was confirmed by synthesis of identical products from 1-acetyl-3-indolealdehyde (If) and the corresponding amides.

The condensation of 2-pyrrolaldehyde with acetamide or benzamide did not yield the expected bisamides; only black resinous products were obtained.

In previous papers the dependence of the amount of acetic anhydride on the yield of bisamides (1), and the ratio of bisamide to byproducts (2), was studied. In the present work, the dependence of the heating period on the yield of bisamides, in the condensations of aldehydes and acid amides in the presence of acetic anhydride, was investigated. With aliphatic aldehydes it was found that the best yields were obtained after heating the reaction mixture for 3—4 hours, and that above that period the yields decreased (Table 2, Figure 1, curves 1, 2, 3, 4, 5). Cinnamaldehyde behaved similarly (Table 2, Figure 1, curve 7), whereas with cyclohexanealdehyde the best yields of bisamide were obtained after 1,5 hour of heating (Table 2, Figure 1, curve 6a). With aromatic aldehydes, however, longer heating times were needed for obtaining optimum yields, usually 7—10 hours (Table 3, Figure 2).

## Литература

- 1) *Стефановић, Ђ., Михаиловић, М. Љ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 417 (1955)
- 2) *Стефановић, Ђ., Михаиловић, М. Љ., Ванђел, В., Бојановић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **20**, 439 (1955)
- 3) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 579 (1953)
- 4) *Бојановић, Ј., Ванђел, В., Михаиловић, М. Љ., Стефановић, Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 267 (1955).
- 5) *Campaigne, E., Le Suer, W. M.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1555 (1948); *Campaigne, E., Bourgeois, R. C., McCarthy, W. C.*, Org. Syntheses, **33**, 93 (1953)
- 6) *Shabica, A. C., Howe, E. E., Ziegler, J. B., Tishler, M.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1156 (1946)
- 7) *Majima, R., Kotake, M.*, Ber., **58**, 2037 (1925)
- 8) *Vogel, A. J.*, Practical Organic Chemistry, Second Edition, Longmans, Green and Co., London, 1951, str. 252, 275; *Jerchel, D., Fischer, H., Kracht, M.*, Ann., **575**, 162 (1952)

## ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ УЛОГЕ L-ГЛУТАМИНСКЕ КИСЕЛИНЕ У БИЉНОМ СВЕТУ

од

Милке Милековић-Бечачек и Александра Ф. Дамански

У нашим испитивањима, која се односе на проучавање биосинтезе биљних беланчевина, биле су одређиване слободне и везане аминокиселине у разним деловима стабла кајсије у току пет узастопних вегетационих периода. У току ових проучавања дошли смо до одређенијих сазнања о улози појединих аминокиселина, нарочито оних које имају учешћа у процесима биотрансформација (1, 2, 3, 4).

Посматрајући биохемиске процесе у биљци као интензивно динамичке реакције, сматрали смо да нам систематско проучавање динамике слободних и везаних аминокиселина може указати на могуће путеве, којима се врши синтеза беланчевина. У организму, као посебном облику јединства — дела и целине — треба проучавати биохемиске процесе у свеобухватној фази са животном активношћу биљке, тј. не само у фази од постанка плода па до његовог сазревања, већ и у фазама које претходе и долазе иза поменутих фаза.

По многим ауторима постајање L-глутаминске киселине тумачи се реакцијом између амонијака и  $\alpha$ -кетоглутарне киселине (7, 8, 9), а њена улога нарочито долази до изражаја у реакцијама трансминација.

Према нашим испитивањима слободна и везана глутаминска киселина чине знатан проценат азотних материја листа и плода кајсије; њена динамика је повезана са динамиком аспарагинске киселине и аспарагина (1), те већ самим тим глутаминска киселина претставља интересантан материјал у односу на биосинтезу других аминокиселина. Имајући у виду нађене резултате сматрамо да је потребно указати на већи значај глутаминске киселине у биохемиским процесима у биљци од онога који јој се до сада приписивао.

*Експериментални гео*

Узорци за анализу узимани су као и у нашим претходним радовима (1, 2, 3, 4). Садржај L-глутаминске киселине

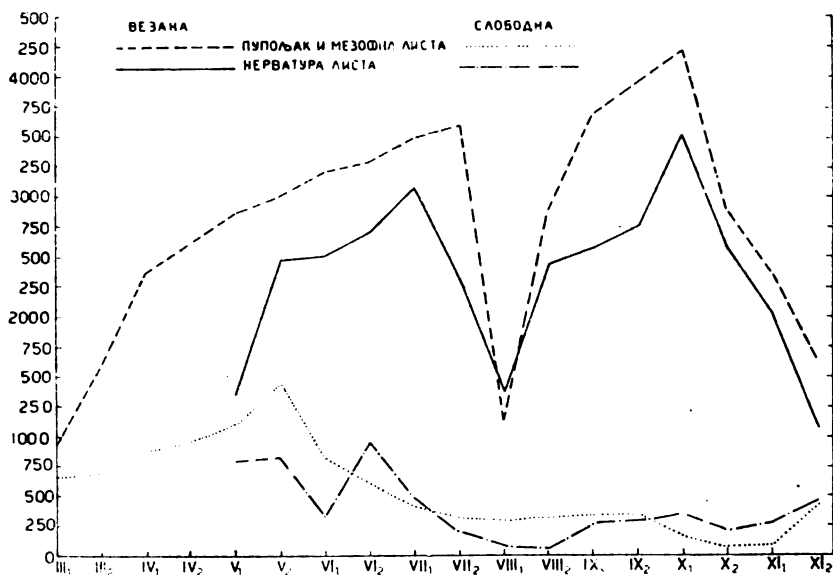
утврђиван дводимензионалном хроматографијом, док је квантитативна елуција вршена на подесном једнодимензионалном хроматограму (10).

Садржај нађених аминокиселина дат је у  $mg\%$ , а азот у  $\%$ , рачунато на суву супстанцу. Добијени резултати су приказани на сликама 1—5 и то како они везаних, тако и слободних аминокиселина. Тумачења резултата односе се, међутим, само на динамику везаних аминокиселина.

Испитивања су вршена на следећим деловима биљке: пупољку, мезофилу и нерватури листа, цветном пупољку, цвету, меснатом делу плода, семенци плода и гранчици.

Вршена су такође испитивања презрелих плодова и жutih јесењих листова отпалих са стабла.

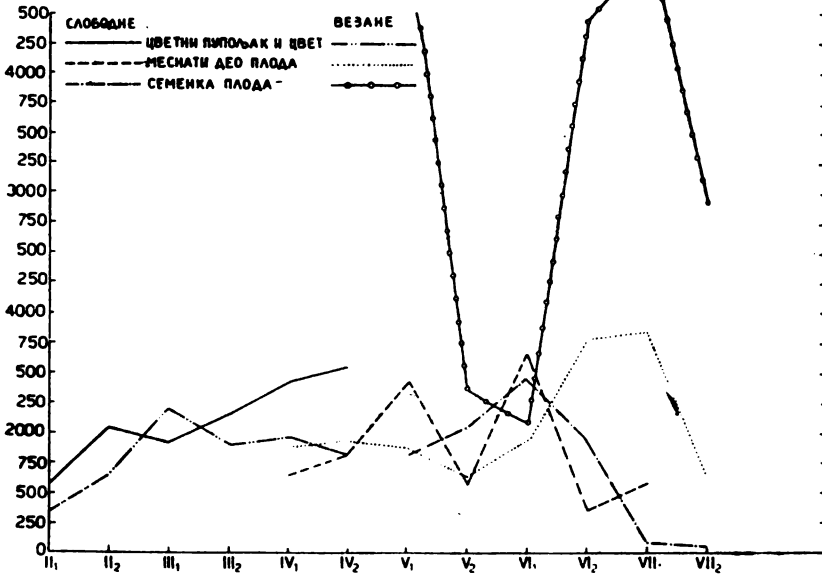
Слободна и везана глутаминска киселина је константан састојак свих делова биљке у току свих фаза вегетационе периоде. Овај налаз сам по себи указује на њен значај тим пре, што се друге киселине појављују само повремено у току вегетационе периоде.



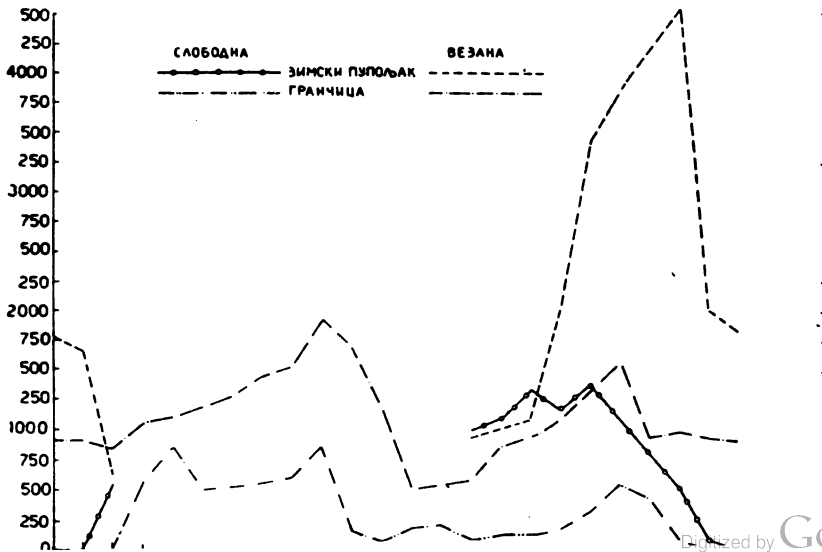
Слика 1 Figure

Из слике 1, која показује кретање садржаја глутаминске киселине у лиснатим деловима стабла кајсије, оцртавају се две фазе: фаза са плодом на стаблу и фаза стабла без плода. У првој фази, т.ј. у фази развитка плода, садржај *L*-глутаминске киселине је у порасту: лисни пупољци садрже и до  $995 mg\%$ , док мезофил листа, у времену када су на стаблу садрже и до  $3632 mg\%$ . За прво

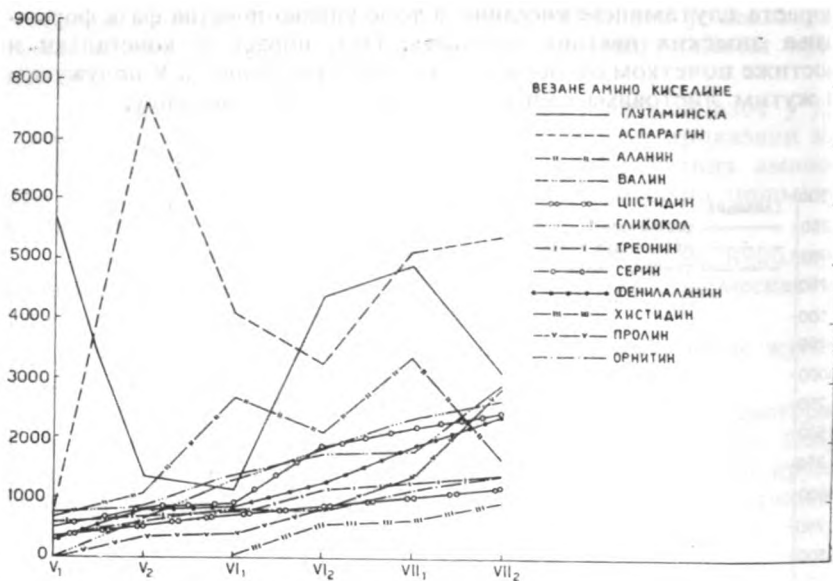
пораста глутаминске киселине, а то је управо почетна фаза формирања зимских цветних пупољака. Овај пораст је константан и достиже почетком октобра вредности и од 4213 mg %. У полужутим и жутим листовима садржај ове киселине је у опадању.



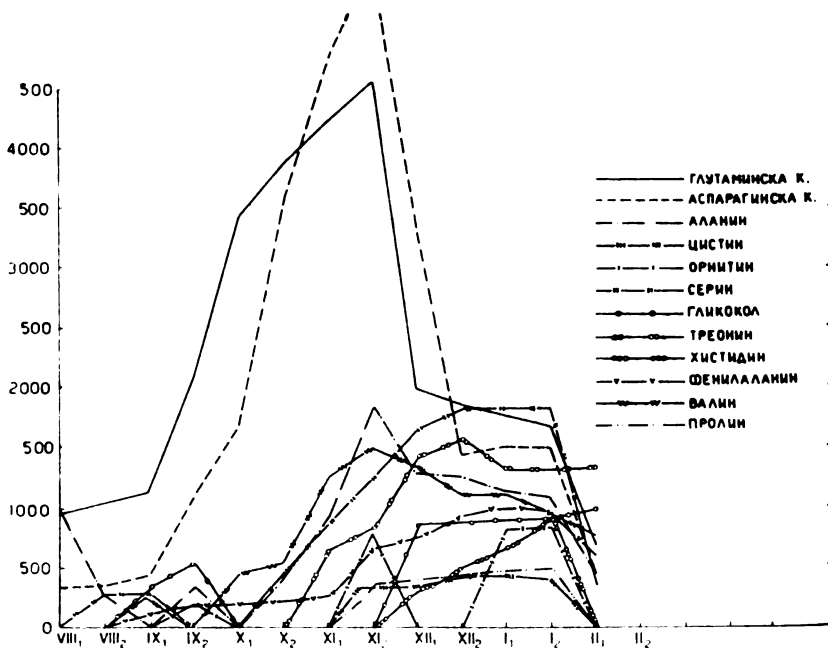
Слика 2 Figure







Слика 4 Figure



Слика 5 Figure

Слика 2 показује динамику глутаминске киселине у разним деловима плода. Најинтензивнија динамика свих аминокиселина је

у семенци, те зато мислимо да је корисно пратити динамику *L*-глутаминске киселине паралелно са динамиком осталих аминокиселина, датих на сл. 4 и 5. Садржај *L*-глутаминске киселине у тек формираној семенци, када је њена маса пихтијасте конзистенције, изразито је висок, до 5652 mg %; затим, у току прелаза пихтијасте масе у супстанцу чврсте конзистенције, долази до осетног смањења њеног садржаја, до 1,356 mg %. То је управо крај фазе, када је плод још увек зелен и када је достигао своју максималну запремину. Међутим, у фази сазревања плода, тј. када плод почиње да жути, долази поново до повећања њеног садржаја до 4956 mg %, а када је плод већ зрео, поново долази до смањења садржаја *L*-глутаминске киселине до 2870 mg %.

На слици 3 дат је садржај глутаминске киселине у зимском пупољку и у граници. У току формирања зимског цветног пупољка долази до константног повећања садржаја глутаминске киселине, са максимумом од 4568 mg %, а у току зимске вегетационе периоде до њеног рапидног смањења до 1876 mg %. Сlike 4 и 5 употпуњују преглед динамике *L*-глутаминске киселине у односу на остале садржане аминокиселине.

### Дискусија

Према добивеним резултатима могло би се дискутовати о овим односима:

глутаминска киселина и остале аминокиселине,  
глутаминска и аспарагинска киселина заједно са аланином,  
глутаминска киселина и азотне материје биљке.

*М. Миленковић* у својој дисертацији (1) указала је на то, да глутаминска киселина сачињава са аспарагинском киселином и аланином посебне групе, имајући при томе у виду не само сличност њихових динамика у току вегетационе периоде, већ и време њиховог појављивања у односу на друге аминокиселине. Оне се увек налазе у иницијалној фази развитка појединих делова биљке и константни су састојци свих испитиваних делова биљке у току вегетационе периоде. Сличност њихових динамика је нарочито уочљива у мезофилу листа, семенци и зимском пупољку.

Упоређујући садржај глутаминске киселине у току зимске вегетационе периоде и садржај неких других аминокиселина у зимском пупољку уочава се паралелизам између смањења садржаја глутаминске киселине и истовременог повећања неких аминокиселина као што су серин, треонин, гликокол, пролин, фенилаланин, уз веома малу варијацију у садржају целокупног азота. Иста зависност нађена је и у семенци плода. Ова зависност указује на изузетну важност глутаминске киселине при биосинтези азота.

Интересантно је изнети у најкраћим цртама учешће азота *L*-глутаминске киселине у укупном азоту. У почетној фази развита семенке глутаминска киселина чини 15% укупног азота семенке. У току даљег развита семенке њен се садржај смањује и пада до 5,4% при лаганом повећању садржаја целокупног азота семенке за 0,8%, односно од 4,1 до 4,9%. Ово нагло смањење учешћа азота глутаминске киселине у целокупном азоту доводимо у везу са биогенезом оних аминокиселина, чији је садржај у порасту, као и оних које нису дотада постојале у семенци. У семенци полузрелог плода азот глутаминске киселине чини 9,6% целокупног азота, а у семенци зрелог плода чини само 6,2%, док се садржај целокупног азота практично не мења. Иста појава се опажа и код зимског пупољка. У фази формирања зимских цветних пупољака азот глутаминске киселине чини 18,6% целокупног азота, а у току зимске вегетационе периоде, при крају, азот глутаминске киселине чини свега 8,4% целокупног азота, при варијацији целокупног азота у границама од 2,6 до 2,1%. У овом периоду долази до повећања садржаја серина, треонина, гликокола, пролина и фенилаланина.

### И з в о г

Одређивана је слободна и везана *L*-глутаминска киселина у току пет узастопних вегетационих периода у следећим деловима стабла кајсије: лисном пупољку, мезофилу листа, цветном пупољку, цвету, меснатом делу плода, семенци плода и гранчица, као и целокупни азот у свима поменути деловима биљке.

Глутаминска киселина најзанимљивије се у иницијалној фази развита свих делова биљке и остаје у току целе вегетационе периоде у тим деловима.

Смањење садржаја глутаминске киселине у појединим фазама вегетационе периоде иде паралелно са повећањем садржаја серина, треонина, фенилаланина, пролина и гликокола при малим варијацијама садржаја целокупног азота.

Хемиски институт  
Београд

Примљено 23 септембра 1956

### R É S U M É

Contribution à la connaissance du rôle de l'acide *L*-glutamique dans le monde végétale

par

Milka Milenković-Benaček et Aleksandar F. Damanski

On a déterminé l'acide *L*-glutamique libre et lié ainsi que l'azote total: dans le bourgeon de la feuille, dans le mésophyle de la feuille, dans le bourgeon de la fleur, dans la fleur, dans la pulpe, dans le noyau et dans la branche d'abricotier au cours de 5 périodes de végétation successives.

L'acide L-glutamique se trouve dans la phase initiale de formation de toutes parties de la plante dont il reste au cours de la période de végétation entière.

La diminution du taux de l'acide L-glutamique coïncide dans les phases particulières de la période de végétation avec l'augmentation du taux de sérine, tréonine, phenilalanine, proline et glyocol, tandis que les variations de l'azote total sont insignifiantes.

Institut de Chimie  
Beograd

Reçu le 23 septembre 1956

#### Литература

- 1) *Милenkовић-Беначек, М. М.*, Дисертација, САН, Београд 1956
- 2) *Дамански, А. Ф., Милenkовић-Беначек, М. М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 119 (1954)
- 3) *Дамански, А. Ф., Милenkовић-Беначек, М. М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 453 (1955)
- 4) *Damanski, A. F., Milenković-Benaček, M. M.*, Bull. Sté Chim. Biol., **37**, 1273 (1955)
- 5) *Dittmann, W.*, J. prakt. Chem., (2), **5**, 338 (1872)
- 6) *Markownikow, W.*, Ann., **182**, 347 (1876)
- 7) *Braunstein, A. E., Kritzmann, M. G.*, Enzymologia, **2**, 129 (1937)
- 8) *Kritzmann, M. G.*, J. Biol. Chem., **167**, 77 (1947)
- 9) *Green, D., Leloir L. F. 1, Nocito V.*, J. Biol. Chem., **161**, 559 (1945)
- 10) *Block, R. J.*, J. Dairy Sci., **34**, 1 (1951)
- 11) *Boissonas, R.*, Helvetica Chim. Acta, **33**, 1975 (1950)
- 12) *Montreuil, M., Khouvine Y.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **36**, 425 (1954)



## О ПОТЕНЦИОМЕТРИСКОЈ ТИТРАЦИЈИ МОЛИБДАТА СРЕБРОНИТРАТОМ

од

Вилима Вајганда

При покушају да се амонијуммолибдат титрује сребронитратом као и при потенциометриском одређивању производа растворљивости сребромolibдата по методи *Sprasi*-а (1) нису добивени добри резултати.

*Sprasi* наводи да је грешка при одређивању 1 %, али не улази у питање одакле то потиче. Он исто тако не наводи интервал  $pH$  у коме су вршена одређивања, као ни соли које то ометају. Да би сузбио растворљивост сребромolibдата он изводи титрацију у 40—50%-ном алкохолу.

Из радова *Jander*-а и сарадника (2) излази да је  $MoO_4^{2-}$  постојан у интервалу  $pH$  14—6,5, а да се у киселијим растворима стварају полимолибденеве киселине. При томе се претпоставља да на  $pH$  6,5 почиње претварање  $MoO_4^{2-}$  у тримолибдатни јон ( $Mo_3O_{11}^{4-}$ ).

Са сребронитратом алкални раствор молибдата даје  $Ag_2MoO_4$  беле боје, а у слабо киселом раствору издвајају се жућкасто обојени полимолибдати сребра различитог састава.

Потенциометријска титрација  $MoO_4^{2-}$  може се извршити само у слабо алкалној средини, јер при већем алкалитету раствора почиње једновремено и издвајање  $AgOH$ , што се лако запажа по мркој боји талога.

Ми смо главну пажњу посветили одређивању граница  $pH$  у којима се успешно може вршити титрација, а поред тога и утицају алкалних и амонијумових соли на титрацију.

Нормални раствор молибдата припремљен је из  $MoO_3$  (марке ВДН »Апалаг«) који је претходно жарен да би се истерао амонијак и растворен у малом вишку натријумхидроксида. Нормалитет раствора одређен је тачним одмеравањем молибдентриоксида, а контролисан је гравиметријски таложењем

коагулацију сребромolibдата и снижавају растворљивост, тако да је скок у завршној тачки много изразитији. Добри се резултати добивају у смеси вода-алкохол 1 : 1 до 1 : 2.

Пошто карбонат омета ову реакцију, јер је среброкарбонат само незнатно растворљивији од сребромolibдата, то га треба удаљити пре титрације кувањем раствора с киселином (сумпорном или сирћетном).  $pH$  се дотерује на жељену вредност натријумхидроксидом, уз употребу бромтимолплавог као индикатора.

Титрације су проучаване између  $pH$  5 и 10. Поред мерења промене потенцијала на индикаторској електроди од сребра упоредо је мерен стакленом електродом и  $pH$  раствора. Како је  $pH$  остао практично непромењен за време титрације између 7 и 8,5 (табл. 1), то овај интервал можемо сматрати једино погодним за потенциометриску титрацију. При употреби чисто водених раствора, пре тачке еквиваленције, између  $pH$  6 и 7, потенцијали су често за 20—30  $mV$  позитивнији од равнотежних и стабилизују се лагано, а у присуству алкохола пак много брже. У још киселијим растворима, као нпр. у ацетатном регулатору ( $pH$  4—6), који се употребљавају при гравиметриском одређивању (3, 4), потенциометриско одређивање постаје немогуће.

Потенциометриска титрација не полази за руком у присуству амонијака или већих количина амонијумових соли, због појаве комплекса ( $Ag/NH_3/2$ ). Зато је при одређивању молибдена из амонијуммолибдата потребно претворити га у натријуммолибдат. То се постиже кувајући раствор с натријумхидроксидом, па после подесити  $pH$  раствора и титровати сребронитратом.

Пошто се при томе, као и при одвајању  $MoO_3$  из руда, нагомилавају знатне количине соли алкалних метала, поставља се и питање њиховог утицаја на саму титрацију. Познато је нпр. да при потенциометриској титрацији оксалата сребронитратом веће количине соли алкалних метала сметају (5). Међутим, упоређујући међусобно резултате титрације раствора чистог натријуммолибдата с растворима који су садржавали још и по 1  $g$  соли ( $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $CH_3COONa$ ) на 40  $ml$  раствора, нису примећене разлике у резултатима. Напротив, присуство ових соли делује чак и повољно, јер оне умањују адсорпцију сребрових јона на површини талога. Повољно утиче и енергично мешање раствора.

Потенцијал у тачки еквиваленције у воденој средини износи 351  $mV$  према засићеној каломелној електроди, одакле се за производ растворљивости, рачунајући по обрасцу  $S_p = 4S^3$  (и занемарујући евентуалну хидролизу талога) добива  $7 \cdot 10^{-12}$  на 20°. *Britton* и *German* (6) добили су потенциометриски вредност  $3,1 \cdot 10^{-11}$ , а *Ricci* и *Linke* (7)  $2,4 \cdot 10^{-12}$  гравиметриски.

Како је производ растворљивости релативно велики, ова титрација се може успешно применити при већим концентрацијама раствора молибдата (0,05  $M$ ), а ако су разблажена већа скок

Таблица 1 Table

Одмерено $ml$ $0,05744 M$ $Na_2MoO_4$	Додато $ml$ алкохола	$pH$ на почетку титрације	$pH$ на завршној тачки	Утрошено $ml$ $0,0999 N$ $AgNO_3$	Грешка у $ml$
Quantity of $0,05744 M$ $Na_2MoO_4$ in $ml$	Quantity of alcohol added in $ml$	$pH$ at the beginning of titration	$pH$ at the equivalence point	Quantity of $0,0999 N$ $AgNO_3$ consumed, in $ml$	Error in $ml$
10	20	10,15	9,02	11,63	0,13
10	20	9,03	8,31	11,58	0,08
10	20	8,52	8,15	11,55	0,05
10	20	8,03	7,94	11,52	0,02
10	20	7,05	6,42	11,49	-0,01
10	30	6,18	5,67	т. екв. не може се одр. The equivalence point can't be determined	
10	$20 + CO_3^{2-}$	фенолфт. Phenolphthalein	.....	11,75	0,25
10	$20 + CO_3$	тимолфт. Thymolphthalein	.....	12,05	0,55
10	$20 + CO_3 + H_2SO_4$	бромтимолпл. Bromthymolblue	.....	11,48	-0,02
10	20	„		11,52	0,02
10	20	„		11,45	-0,05
10	20	фенолфт. Phenolphthalein		11,45	-0,05
10	20	„		11,52	0,02
10	20	„		11,50	0,00
10	$20 + Na_2SO_4$	7,80	7,83	11,48	-0,02
10	$20 + KNO_3$	7,82	7,83	11,60	0,10
20	40	бромтимолпл. Bromthymolblue		23,07	0,07
30	60	„		34,51	0,01
40	80	„		45,98	-0,02

Горња таблица приказује неколико карактеристичних случајева одакле се лако уочавају оптимални услови при извођењу титрације.

Својим професорима *В. М. Миловићу* и *В. Стефановићу* захваљујем и овим путем на интересовању и помоћи у току овог рада.

### И з в о г

Потенциометриска титрација молибдата сребронитратом даје добре резултате само у интервалу између 7 и 8,5  $pH$ . Амонијак и амонијумове соли ометају одређивање. Веће количине соли стаклици метала не сметају.



## S U M M A R Y

**On Potentiometric Titration of Molybdate Ions with Silver Nitrate**

by

Vilim Vajgand

Potentiometric titration of molybdates with silver nitrate gives satisfactory results only in the pH range 7 to 8,5. Ammonia and ammonium salts interfere with the determination, while larger amounts of alkali metals do not interfere.

Faculty of Sciences  
Institute of Chemistry

Received November 14, 1956

**Литература**

- 1) *Spracu P.*, Bull. Soc. Stiinte, Cluj, **8**, 317 (1935)
- 2) *Jander G.*, Z. anorg. und allg. Ch., **194**, 383 (1930)
- 3) *Le Roy — Mc Cay*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2548 (1934)
- 4) *Јањић Т.*, необјављено
- 5) *Atanasiu J.*, Z. anal. Chem., **112**, 22 (1938)
- 6) *Britton A., German W.*, J. Chem. Soc., **1934**, 1156
- 7) *Ricci N., Linke J.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3601 (1951)

## НЕКОЛИКЕ АНАЛИЗЕ НАШИХ ПРИРОДНИХ ГАСОВА НА ХЕЛИЈУМ

од

Слободана Н. Маринковића

Многобројне анализе разних аутора доказале су несумњиво присуство хелијума у природним гасовима. Природни гасови са релативно већим садржајем хелијума претстављају данас једини извор из кога се хелијум практично производи.

Поред природних гасова релативно богатих хелијумом, који се добијају са гасних и нафтних поља, знатне количине хелијума могу да садрже и руднички гасови. Хелијум је такође констатован и у вулканским гасовима, а у минералним изворима се може наћи и у знатним концентрацијама.

Садржај хелијума у природним гасовима варира у широким границама, тако да постоје гасови у којима се хелијум налази у концентрацијама реда величине  $10^{-4}$  за пр. % и они који садрже по неколико за пр. % хелијума, па и више (н. пр. у држави Монтана, САД до 16%) (1). Велико варирање садржаја хелијума у природним гасовима омогућује њихову поделу на оне са високим процентом хелијума (богати), гасове са средњим садржајем хелијума (средње богати) и гасове сиромашне хелијумом. Хелијумом богати гасови углавном су ограничени на амерички континент, док се у Средњој Европи налазе средње богати и сиромашни гасови. Садржај хелијума расте са процентом присутног азота, што је уопште констатовано (1), мада директна пропорционалност не постоји.

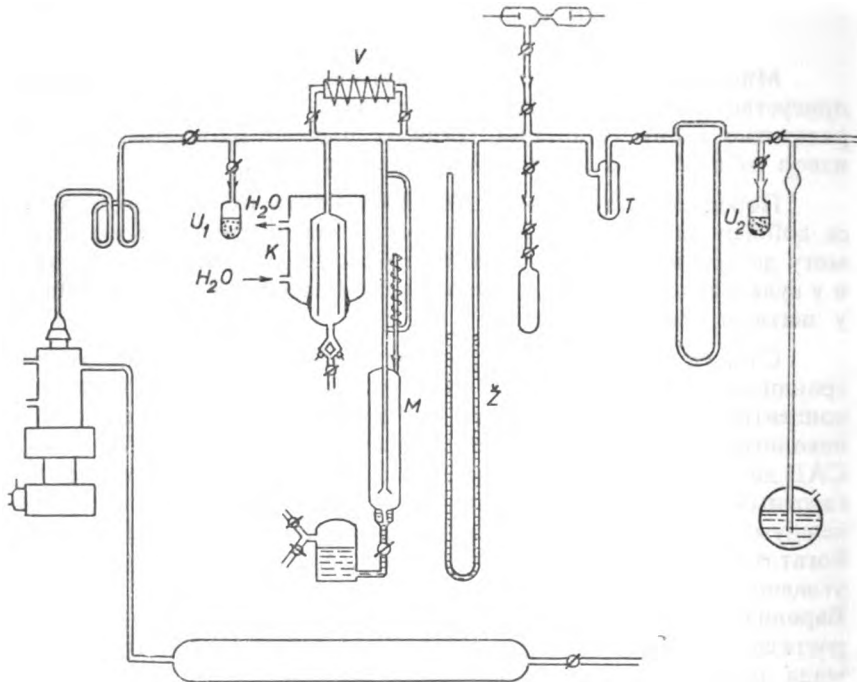
Интересантно је да код нас уопште нису вршене анализе природних гасова на хелијум. *М. Т. Лeko* (2) и затим нарочито *Д. К. Јовановић* (3) доказали су присуство ретких гасова и специјално хелијума у неким нашим минералним водама. Међутим, о садржају хелијума у нашим природним гасовима постоји само један податак који дају *Paneth* и сарадници (4) о анализи гаса из Бујавице.

Подаци о садржају хелијума у разним нашим природним

### Метода прага и апаратура

Квантитативно одвајање инертног гаса из гасне смеше дестилацијом или фракционом апсорпцијом са претходном елиминацијом (или без ове) обичних гасова, претставља методу погодну за одређивање хелијума у природним гасовима. За одређивање хелијума у природном гасу, хелијум се квантитативно издваја по методи *Dewara* — апсорпцијом осталих гасова на активном угљу или силикагелу хлађеним течним ваздухом. Према *Cady* и *Mc Farland*-у (5) претходно се елиминише највећи део угљоводоника кондензацијом на температури течног ваздуха. Ову методу су користили многи аутори.

За апсорпцију хемиски активних гасова може се успешно применити метални калцијум. *Soddy* (6) је констатовао да је калцијумова пара, добијена загревањем калцијума преко  $800^{\circ}$ , изванредан апсорбенс свих хемиски активних гасова. За исту сврху се такође примењују литијум и магнезијум, затим легура метала ретких земаља са гвожђем, или електрични лук са катодом од истопљеног калцијума, односно легуре калијума и натријума. Према новијем податку (7), за апсорпцију свих хемиски активних гасова може се успешно применити активисан уран.



Слика 1 Figure

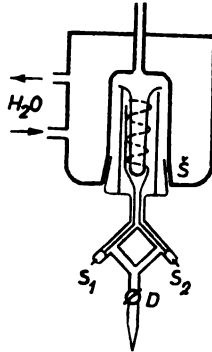
Апаратура за одвајање и одређивање хелијума  
Apparatus for the separation and determination of helium

За отклањање водоника, што се не може потпуно извршити апсорпцијом калцијумом, као ни апсорпцијом на активном угљу, *Moureu* и *Lepape* употребљавају сагоревање на оксиду бабра (8), а *F. Paneth* и *K. Peters* (9) користе ката-

металним калцијумом, а за отстрањивање преосталог дела водоника употребили смо оксид бабра, док смо за фракционисање преостале смеше инертних гасова користили активни угља на температури течног ваздуха.

Слика 1 показује апаратуру коришћену за одвајање и одређивање хелијума.  $T$  је суд потопљен у течан ваздух,  $K$  калцијумова пећ,  $V$  пећ за сагоревање водоника, а  $U_1$  и  $U_2$  су трапови са активним угљем.  $Z$  је живин манометар, а  $M$  је *MacLeod*-ов манометар велике запремине.

Калцијумова пећ коју смо употребили за апсорпцију хемиски активних гасова (слика 2) донекле се разликује од оне коју описује *Soddy*. Унутрашњи суд од кварцног стакла својим проширеним горњим делом налаже на кварцну цев која штити спољашњи пирексни суд од јаког загревања. Око спољашњег суда циркулише вода и на тај начин спречава његово загревање. У унутрашњем суду се налази метални калцијум који се загрева отпорно жицом намотаном око суда. Изводи загревне жице уроњени су у живу у коју споља допиру затопљене волфрамове жице које воде извору струје. Расклапање пећи је омогућено.



Слика 2 Figure

Калцијумова пећ — Calcium oven

За мерење притиска гаса употребљен је модификован *MacLeod*-ов манометар са капиларом која истовремено служи и као цев за пражњење. Захваљујући шлифу и славини, капилара се лако одваја од апаратуре да би се поставила пред разрез спектрографа.

Чистоћа издвојеног хелијума контролисана је спектроскопски односно спектрографски, при чему је за ексцитирање гаса коришћен *Теслин* високофреквентни калем. Овај начин ексцитовања је погодан, пошто се гас налази у мерној капилари *MacLeod*-овог манометра.

### Опис рада

После вишеструког испирања ваздухом, апаратура се евакуише живином дифузионом пумпом у току неколико часова. У току евакуисања загревају се трапови са активним угљем, калцијумова пећ и пећ за сагоревање водоника, да би се извршило њихово дегазирање. После дегазирања апаратуре и хлађења пећи, пошто се измери притисак у апаратури, прекине се веза са пумпама и уведе испитивани гас у апаратуру до притиска око  $100 \text{ mm Hg}$ . Суд  $T$  се потопи у течан ваздух и после успостављања константног притиска, укључује се калцијумова пећ. Да би се извршила потпуна апсорпција гаса у калцијуму, потпуно се да се пећ неколико пута наизменично загрева и хлађује.

за време од једног, односно пола часа. У току адсорпције на активном угљу притисак се контролише *MacLeod*-овим манометром. Када притисак достигне константну вредност, капилара манометра се загреје помоћу жице намотане око ње, да би се са њених зидова ослободили оклудовани гасови. Издвојени хелијум се затим сабије у капилару манометра и у њој се подеси притисак погодан за спектроскопско посматрање (око 1 mm Hg).

### Резултати

У конструисаној апаратури могуће је описаним начином рада издвојити хелијум тако да се у спектру поред линија хелијума виде само линије неона, ако је овај присутан у испитиваном гасу и линије живе које потичу од живине паре.

Да би се оценила прецизност методе, израчуната је стандардна грешка која износи, изражена у процентима од средње вредности, 9 %.

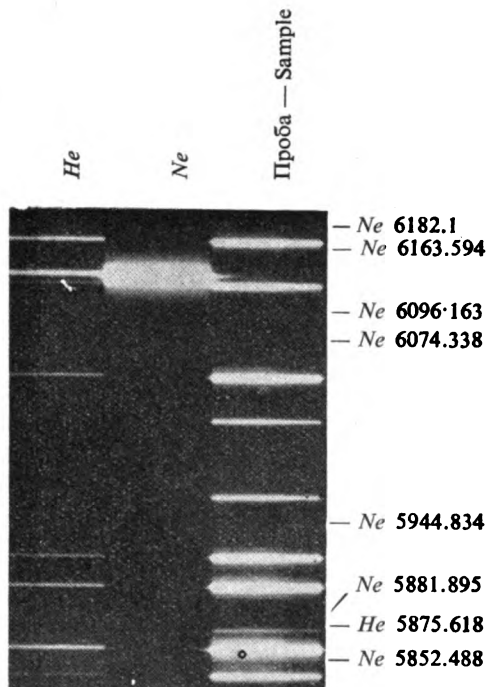
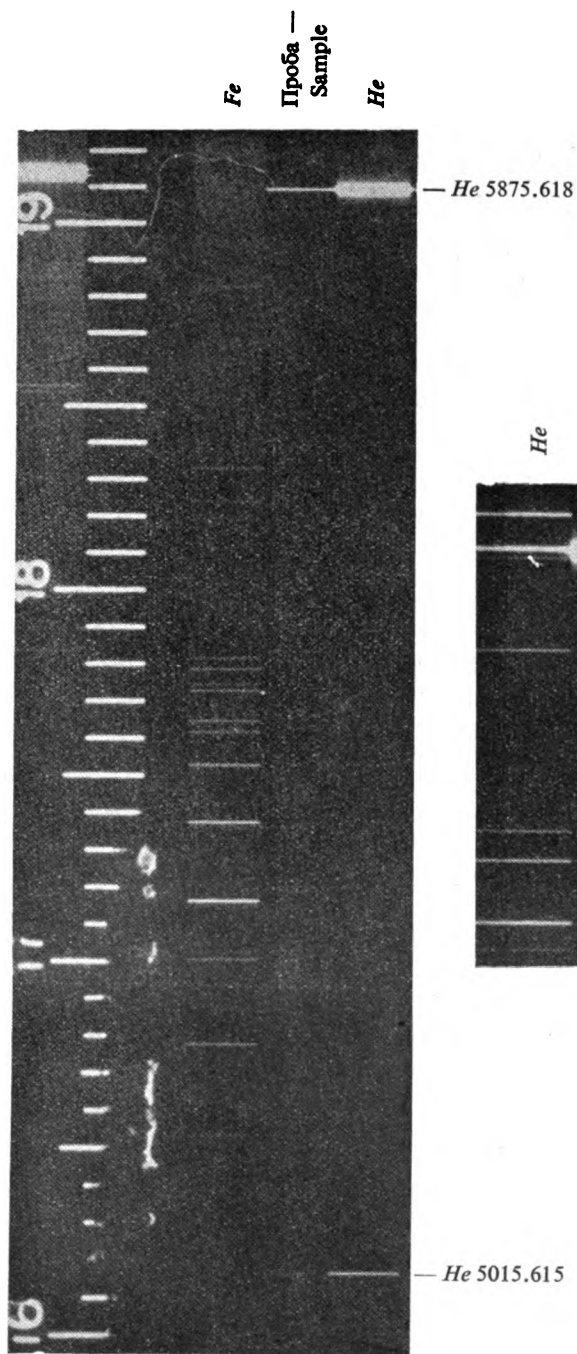
Таблица 1 Table

Садржај хелијума у испитиваним природним гасовима<sup>1)</sup> (запр. %)   
 The helium content of the natural gases examined (vol. %)

Налазиште Location	$C_nH_{2n+2}$	$O_2$	$CO_2$	$N_2$	He (x 10 <sup>3</sup> )	Средња вредност Average value (x 10 <sup>3</sup> )	Спектр. контрола чистоће Spectrographic test
Велика Греда 1 Velika Greda 1	95,5	—	—	4,5	3,8	3,4±0,3	Чист He pure
					3,8		„
					3,4		„
					3,1		„
					3,0		„
					3,7		„
3,3	„						
3,4	„						
Лендава Lendava	98,27	—	—	—	12	11±1	„
					10		„ (в. сл. 3a)
					11		„ (Fig. 3a)
Ст. Бечеј St. Bečej	6,4	1,4	86,7	5,3	15	15±1	He + Ne
					15		He (в. сл. 3b)
					16		(Fig. 3b)
Бујавица <sup>2)</sup> Bužavica	93,5	0,67	0,6	4,9		1,6	

1) Подаци о саставу гасова (осим за хелијум) добијени су од предузећа које је испоручило узорке.

2) Подаци о саставу бујавичког гаса наведени су у табlici ради поређења са испитиваним гасовима. Вредност за садржај хелијума у бујавичком гасу узета је из Rastb-овог рада (4) док су подаци о осталим састојцима узети



b

a

Слика 3 Figure

Digitized by Google

Снимци спектра издвојеног чистог хелијума (а) и меше хелијум-неон (б)



Обзиром на величину грешке, систематске грешке услед атсорпције хелијума на оксиду бакра, његовог заостајања у траповима са активним угљем и услед продирања кроз стаклене зидове апаратуре, могу се занемарити.

Садржај хелијума је одређен у три природна гаса: у метану са налазишта код Велике Греде, у метану са налазишта нафте код Лендаве и у угљендиоксиду са налазишта код Старог Бечеја. Добијени резултати су приказани у табlici 1.

Из таблице се види да један од испитиваних гасова спада у хелијумом сиромашне гасове, какви се најчешће срећу у Средњој Европи, док друга два гаса имају нешто већи садржај хелијума, па би под извесним условима можда могли доћи у обзир за евентуалну експлоатацију за добијање хелијума. Интересантно је такође да је у спектру једног гаса редовно констатован неон, који, по правилу, не прати хелијум у природним гасовима. Могло би се претпоставити да неон потиче из ваздуха којим је узорак гаса евентуално задржан приликом његовог узимања са извора.

### И з в о г

Одредили смо садржај хелијума у неким нашим природним гасовима и упоредили добијене резултате са постојећим анализама европских природних гасова. У апаратури конструисаној за ту сврху, хелијум је одређиван волуметриски после претходног одвајања свих осталих гасова. Добијени резултати од  $3,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-2}$  и  $1,5 \cdot 10^{-2}$  запр. % хелијума, са експерименталном грешком од  $\pm 9\%$ , показују да је садржај хелијума у два испитивана гаса нешто већи од онога на који се најчешће наилази код европских природних гасова.

Институт за нуклеарне науке  
»Борис Кидрич«  
Београд—Винча

Примљено 11 децембра 1956

### S U M M A R Y

#### Some Analyses of Helium Content in Several Yugoslav Natural Gases

by

Stobodan Marinković

The helium content of Yugoslav natural gases has not been investigated so far by Yugoslav authors. There is one analysis only (Paneth and coworkers 1928) of the gas taken from Bujavica (Croatia).

In this work, the volume of helium has been determined by the suitable apparatus, after having previously removed other gases present.



Three yugoslav natural gases from different sources have been examined. The results obtained of  $3,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-2}$  and  $1,5 \cdot 10^{-2}$  vol% He, with an experimental error of 9 %, indicate that the helium content of the first two gases is somewhat higher than the european average.

Institute of Nuclear Sciences  
»Boris Kidrich«  
Beograd—Vinča

Received December 11, 1956

#### Литература

- 1) *Keesom, W. H.*, Helium, Elsevier, 1942
- 2) *Леко, М. Т., Шчербаков А. И., Јоксимовић Х. М.*, Лековите воде и климатска места, изд. Мин. здравља. Београд, 1922, стр. 176, 221
- 3) *Јовановић, Д. К.*, Глас САН, **140 Б** (1931), **162** (1934)
- 4) *Paneth, F. A.*, al., Z. anorg. u. allg. Chem., (B) **175**, 383 (1928)
- 5) *Cady, H. P., Mac Farland, D. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **29**, 1523 (1907)
- 6) *Soddy, F.*, Proc. Roy. Soc., (A) **78**, 429 (1906)
- 7) *Dieke, G. H., Crosswhite, H. M.*, J. Opt. Soc. Am., **42**, 433 (1952)
- 8) *Pascal, P.*, Traité de chimie minerale, T. XII, Masson et Cie, Paris: 1936, p. 142
- 9) *Paneth, F., Peters, K.*, Z. phys. Chem., **134**, 353 (1928)
- 10) *Галовић, С.*, Нафта, **1**, 1 (1956)

## НАРОДНА ТЕРМИНОЛОГИЈА

### ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ СТРУЧНЕ ТЕРМИНОЛОГИЈЕ IV

од

Радмиле Ивановић

О добијању квасног и неквасног хлеба и другог теста заједно са алаткама и називима.

19. *Фужина, Крк, Белџаг, Делнице-хлеб, колач, њојачу, њреснац, рафијоле* (пржени крух), *фриџи* (течно тесто на уљу фригано) приправља се од: пшеничног, ражаног, јечменог и кукурузног брашна. Често се примешава брашно од „најде“ и проса.

Брашно од било какве врсте жита називају „мока“ — „меља“.

*Мока* тј. брашно се меси на дасци, квас се подмете, затим се пусти „схајџ“, потом пече и под именом крух се доноси на стол.

*Хлеб* се пече у пекнама (рорима), врло мало у крушним пећима.

20. *Срез Делнички, Сушак, село Локве* — брашно мељу помоћу млинског камења које окреће ос, која се зове „*њрезлица*“. Левак у који се сипа жито зове се *јрош*. Брашно се згрће лопатицом која се зове „*вејаница*“.

Брашно се меље на млину са каменом-груфом (кош) за хватање брашна, који је снабдевен са уређајем за оштрење млинских камена, кога називају „*клеџац*“.

У овој околини јечам не мељу, него га „*сџојају*“, тј. одељују кошуљицу од зрна. Овако очишћено зрно се употребљава само за израду јечмене каше и јечмене кафе.

*Хлеб* замесе у *њруји*. Умешено тесто ставља се у кош, да се укуса (*рузла*). Иза тога стави се на таблу, реже се ножем, кога називају „*шери*“, или крух месе на дасци, са даске ставе га у „*њровунџ*“ (тепсије), а да изађе мете се на топло место (да „*зајде*“).

*Хлеб* се пече у штедњаку и на огњишту под „*чрејљом*“ и пеком. Из пећи се крух вади лопатом.

21. *Село Босилево* — крук или крух „*џеку*“ од на просто самле-  
неног брашна без просејавања а само са млеком

посебним столовима који су начињени из дасака, а зову их још „*мелџрује*“ или „*менџрује*“.

22. *Село Врбовско* — крух пеку од обичног брашна. За дизање круха употребљавају домаћи квас од теста, или се умешавање теста врши моштом од грожђа. Од ове мешавине праве хлебове „*хлебчиће*“ који могу стајати у исправном стању по годину дана

Крух пеку у крушним пећима или на огњиштима под тако званим „*реквاما*“, који су из печене глине (препуље), а забраћају се жеравком.

Од алата при овом послу имају: *сџруја-начка* (даска за мешање теста); *irezља* и *йомеџач-йоџребач* за огањ (ватру).

23. *Црквеница са околином село Ђурђевац*. За брашно у овом крају имају само назив „*мука*“, а за хлеб само „*крух*“. Под називом „*хљиб*“, „*хљибџа*“, разуме се крух мешен у облику погаче, дакле само тај облик има назив „*хљиб*“.

Крух - хлеб меси се у кориту пошто му је додан домаћи квас - кукурузни квас. Домаћи квас зову још и „*ирлица*“. Брашно за крух сеју преко корита, које стоји на „*мешаљкама*“. Преко корита се пружају „*сејаљке*“ (дрвене округле оклагије) а на овима се потеже сито.

Домаћи се квас прави тако да се остави од уксислог теста неки мали део на топлом месту и ту се само претвори у квас.

#### Типови хлеба — Црквеница са околином.

1. — *Пинка* (векна) 2. — *Пинка „на косу“*; 3. — *Баској*; 4. — Размена погача; 5. — *Јајник*; 6. — *Вучица*; 7. — *Колач* свадбени. Са овим колачом (врло је велики), свекрва дочека снаху пред кухињом на вратима и колач јој пребаци преко врата и повуче у кухињу.

24. — *Село Коренице*. Хлеб (крух) се меси „*кува*“ у наћвама или на дасци. Одатле се меће у какав суд (обично зделу), и тамо стоји док не постане кисео, док не „*изађе*“. Место у суд, а особито ако је од лошијег брашна ставља се на „*лойар*“. Кад крух (хлеб) изађе, тј. кад се „*ускваси*“ меће се на огњиште и покрива „*йеком*“ (сач). *Пека* се забраће жеравицом и крух се пече.

Алат којим се намеће „*наџрће*“ жеравица на пеку зове се „*маса*“.

Примљено 3 априла 1956

## ОБАВЕШТЕЊЕ

По одлуци Управе Српског хемиског друштва могу се у Гласнику хемиског друштва Београд од јануара 1957 године штампати радови и на енглеском, немачком, руском и француском језику, са кратким изводом на народном језику.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

## AVIS

Selon la décision du Conseil de la Société Chimique Serbe il sera possible, à partir du mois de janvier 1957, de publier dans le Bulletin de la Société Chimique Beograd les Mémoires originaux en allemand, anglais, français ou russe avec un court résumé dans la langue du pays.

LE COMITÉ DE RÉDACTION



„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> : Potentiometrische Titrationsen organischer Säuren und Basen ohne Lösungsmittel. I. Titrationsen der Essigsäure und organischer Basen mittels Glas- und Wasserstoffelektrode .....	17
<i>Paula Putanov</i> : A Contribution to the Examination of Liquid-junction Potentials.....	21
<i>Aleksandar M. Lecco</i> , <i>Velimir D. Canić</i> and <i>Jelica D. Mišović</i> : The Reactions of Metals with Perchloric Acid .....	23
<i>Gjorgje Stefanović</i> , <i>Jelena Bojanović</i> , <i>Milanka Čorbić</i> and <i>Mihailo Lj. Mihailović</i> : Preparation of Symmetrical Bisamides Containing Condensed, Heterocyclic and Alicyclic Rings in the Aldehyde Rest. II.....	41
<i>Milka Milenković-Benaček</i> et <i>Aleksandar F. Damanski</i> : Contribution à la connaissance du rôle de l'acide <i>L</i> -glutamique dans le monde végétale....	48
<i>Vilim Vajgand</i> : On Potentiometric Titration of Molybdate Ions with Silver Nitrate .....	54
<i>Slobodan Marinković</i> : Some Analyses of Helium Content in Several Yugoslav Natural Gases .....	59

### 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 (Mišović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Dr. *M. Mladenović*

---

---

## 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 1957 годину, за књигу 22 (10 свезака) за ФНРЈ је

**3.000 динара**

а за иностранство **3.000** девизних динара, односно у странио валути еквивалент од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200** динара, а за иностранство **300** девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. Цена је **100** динара за сваку свеску, односно **150** девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Комуналне банке бр. 10-КВ-32-Ж-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. факс 494, телефон 44-728.

540.57

2

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

THE JOHN CHESTER LIBRARY

OCT 21 1957

GILSONIK

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

1957



„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиској институтна и Институтна за уџаљ у Београду.

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Сергије Белајев</i> : Геометриски односи у електронском омотачу .....	65
<i>Владимир М. Вукановић</i> : Покретљивост деутерона у паладијуму под дејством електричног поља .....	81
<i>Илија И. Риковски и Вере Царић</i> : Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент. III .....	87
<i>Слободан Ристић и Вукица Радак</i> : Рефрактометриска испитивања 2-2-бис (p-хлорофенил)-1-1-1-трихлоретана (p-p'-DDT-a) у разним органским растварачима. II. ....	93
<i>Бранко И. Божић, Нада Видојескић и Раде Вукановић</i> : Дијаграма изотермалног отпуштања чистих угљеничних челика .....	99
<i>Ворђе Стефановић, Пејтар Прекајски и Михаило Љ. Михаиловић</i> : О реакционим способностима бисамида. XII. Реакције ароматичних бисамида с бензилцијанидом, барбитурном киселином и 2,5-дикетопиперазином .....	113

### Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димитријевић, проф. др А. М. Леко, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мишовић, проф. др М. Младеновић, проф. инж. С. Рашајски, проф. др В. Стефановић, проф. др П. Т. -

## ГЕОМЕТРИСКИ ОДНОСИ У ЕЛЕКТРОНСКОМ ОМОТАЧУ

од

Сергија Бељајева

Постоји веома обиман експериментални материјал о појавама у унутрашњости атома који добрим делом потиче из спектроскопских података. Тумачење ових података показује да у електронском омотачу владају једноставни бројни односи. Иако квантна механика веома продубљује наше знање о структури атома, она одустаје од њиховог очигледног претстављања. Ипак је врло тешко помирити се са немогућношћу геометриског претстављања тих једноставних бројних односа и предложено излагање претставља један покушај да се квантни бројеви и величине моме-ната, повезане међу собом, прикажу графички.

Ако се цели бројеви 1, 2... до 7 узму као велике полуосе (n) елипса, а као линијски ексцентрицитет (l) — 0, 1, 2, 3 — онда се мала полуоса (b) добива по обрасцу  $b = \sqrt{n^2 - l^2}$ . У таквом случају мала је полуоса скоро увек ирационалан број. У табlici 1 сврстане су тако израчунате вредности малих полуоса које настају комбинацијом прва два квантна броја n и l, а које одговарају свима групама и подгрупама периодног система елемената.

Таблица 1 Tabelle

l \ n	K	L	M	N	O	P	Q	Разлика Differenz
	1	2	3	4	5	6	7	
0 s	1	$\sqrt{4}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{25}$	$\sqrt{36}$	$\sqrt{49}$	—
1 p	—	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{15}$	$\sqrt{24}$	$\sqrt{35}$	$(\sqrt{48})$	1
2 d	—	—	$\sqrt{5}$	$\sqrt{12}$	$\sqrt{21}$	$\sqrt{32}$	—	3
3 f	—	—	—	$\sqrt{7}$	$\sqrt{16}$	—	—	5
4 g	—	—	—	—	$(\sqrt{9})$	—	—	(7)

Из таблице 1 одмах се види да постоји веза између разлике поткорене величине узастопних бројева у вертикалној колони и

бројева. Наиме, у свим вертикалним колонама разлика поткорених величина износи 1, 3, 5 и 7, а то је половина броја електрона на нивоима  $a$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ .

Исте бројне односе добијамо ако у лоптама радијуса  $r = n = 2, 3 \dots 7$ , уцртамо кружне пресеке на отстојањима  $\frac{r}{2}, \frac{r}{3} \dots \frac{r}{n}$ , односно  $\frac{l}{n} \cdot r$  од центра. Полутетиве на тим отстојањима, односно полупречници одговарајућих кружних пресека, имаће вредности које одговарају такође табlici 1.

Површине тих кружних пресека изражаваће се целим вредностима  $\pi$ , како је показано у табlici 2.

Таблица 2 Tabelle  
Површине кружних пресека — Kreisquerschnittflächen

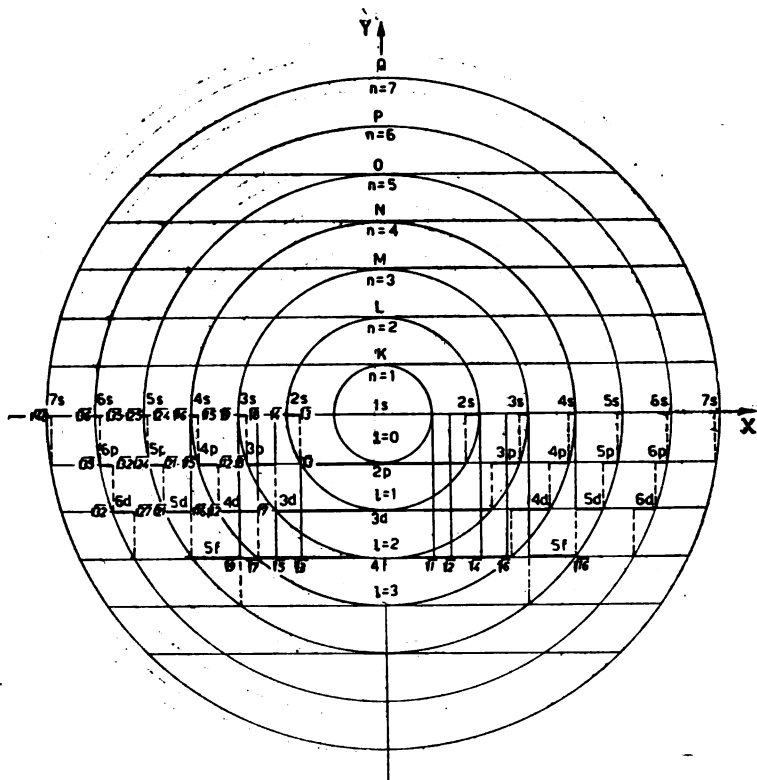
$r$	$K$	$L$	$M$	$N$	$O$	$P$	$Q$	Разлика Differenz
0	$\pi$	$4\pi$	$9\pi$	$16\pi$	$25\pi$	$36\pi$	$49\pi$	—
1	—	$3\pi$	$8\pi$	$15\pi$	$24\pi$	$35\pi$	$(48\pi)$	$\pi$
2	—	—	$5\pi$	$12\pi$	$21\pi$	$32\pi$	—	$3\pi$
3	—	—	—	$7\pi$	$16\pi$	$27\pi$	—	$5\pi$
4	—	—	—	—	$(9\pi)$	—	—	$7\pi$

Ако нацртамо концентричне лопте радијуса од 1 до 7 ( $n$ ) пресечене равнима на отстојању једнаком  $l$  и замислимо да свака лопта одговара групи у електронском омотачу, разлике површина појединих пресека (у границама једне групе) одговараће половини броја електрона који се могу сместити у одговарајућој подгрупи. То треба замислити тако да на највећем пресеку ( $l = 0$ ) остаје само уски прстен између  $4\pi$  и  $3\pi$  или  $9\pi$  и  $8\pi$  итд., што би одговарало  $s$ -електронима. На следећем пресеку ( $l = 1$ ) прстенови, односно круг, имају површину  $3\pi$ , коју заузимају 6  $p$ -електрона, на следећем ( $l = 2$ ) —  $5\pi$  са 10  $d$ -електрона и најзад на нивоу  $l = 3$  — 14  $f$ -електрона, на који отпада површина  $7\pi$ . На тај начин на сваки пар електрона у хоризонталној равни отпада површина  $\pi$  а на 1 електрон  $\frac{\pi}{2}$ . На слици 1 приказан је пресек такве замишљене лопте кроз раван  $XU$ , те се поједине групе електрона смештају на одређеним нивоима, заузимајући тачно одређену површину. У пресеку  $XZ$  (слика 2) види се распоред тих електронских прстенова у тој равни.

Неки електрони односно парови имају на слици 2 кружну површину, а већина пак има облик равног прстена мање или више растегнутог, према удаљености од центра.

Ова једноставна схема као да даје слику размештаја електрона у хоризонталним равнима и њиховог строго ограниченог

не даје све потребне елементе, који карактеришу електронски омотач и ни у ком случају не може се сматрати атомским моделом. Пре свега она приказује само два квантна броја  $n$  и  $l$ , а не показује квантирање по правцу нити узима у обзир спин. С друге стране чињеница да на сваки електрон опада површина  $\frac{\pi}{2} v_{\text{orb}}$  наговештава да то вероватно има везу са спином. Осим тога схема даје



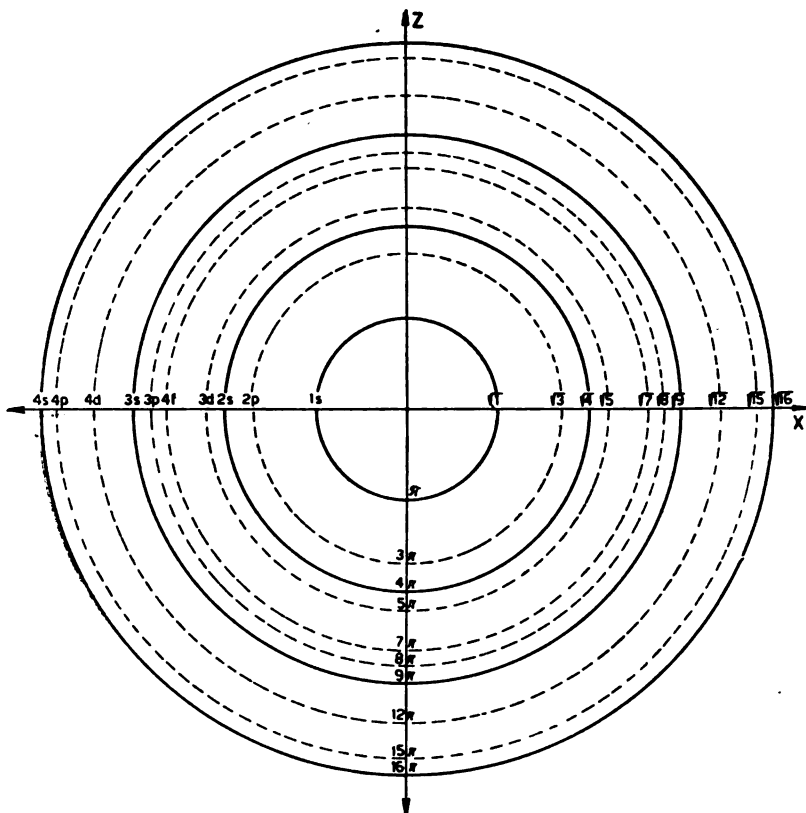
Слика 1 Abb.

Пресек XY — Querschnitt XY

важну претставу о »облику« електрона или боље рећи електронске конструкције, приказујући исту као равни прстен (или круг) одређене површине иако различитог полупречника (слика 3). Осим те претставе на схеми се види да се дуж ординате појављују цели рационални бројеви, а дуж апсцисе — квадратни корени, дакле ирационални бројеви, а то је од битне важности за даље излагање односно за тумачење схеме.

Да бисмо били у могућности да ову схему која се базира само на два квантна броја преконструирамо у схему, која би узимала у обзир и друге квантне бројеве, потребно је претходно

механици изражавају моменти гј.  $\sqrt{l \cdot (l + 1)}$ ,  $\sqrt{s \cdot (s + 1)}$  и  $\sqrt{j \cdot (j + 1)}$ . Ти се изрази осим других могућих комбинација, могу написати у облику  $\sqrt{l^2 + 1}$ , одн.  $\sqrt{s^2 + s}$  и  $\sqrt{j^2 + j}$ , а то значи да се они геометриски могу претставити као хипотенузе правоуглих троуглова, чија је једна катета рационалан (цели или полуцели)

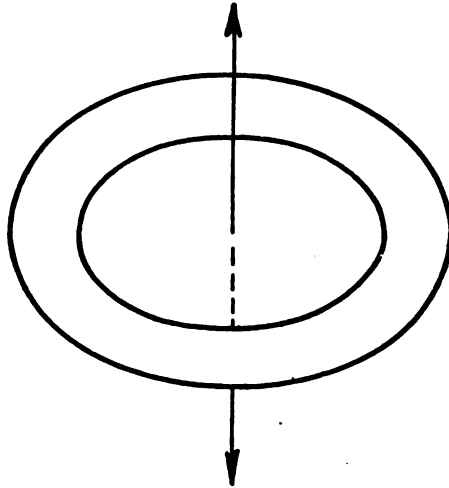


Слика 2 Abb.

Пресек XZ — Querschnitt XZ

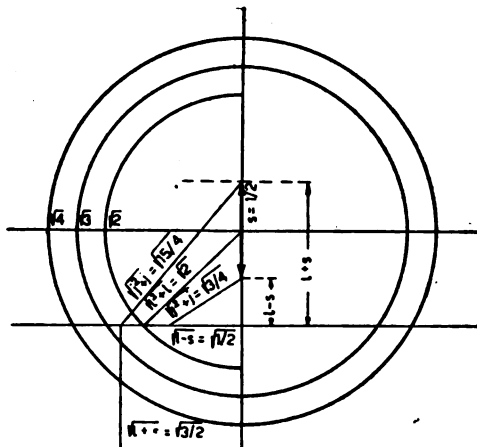
број, док је друга катета — квадратни корен из тог броја. На слици 4 приказане су те величине ( $n = 2$ ,  $l = 1$ ) на тај начин, што се пројекције момената на осу  $Y$  ( $l$  и  $s$ ) алгебарски сабирају тако, што се збир не рачуна од центра координатног система (замишљеног центра атома), већ од тачака на ординати удаљених од центра за  $s = \frac{1}{2}$  у оба правца. На тај се начин додавање, односно одузимање спинмомента орбиталном моменту може замислити тако, да при

ординати, такођећи према »потцентрима«, који су удаљени међу собом за  $2s = 1$ , а од центра за  $s = \frac{1}{2}$ . Овај начин приказивања служи за покушај конструисања распореда електронских прстенова



Слика 3 Abb.

Електронски прстен — Elektronenring



Слика 4 Abb.

Сабирање орбиталног и спин-момента  
Addierung der Orbital- und Spinmomente

на схеми која би узимала у обзир спин и различито оријентисање момената. Можемо, наиме, замислити да се електрони одговарајућих момената морају налазити на нивоима улаченим од потнег

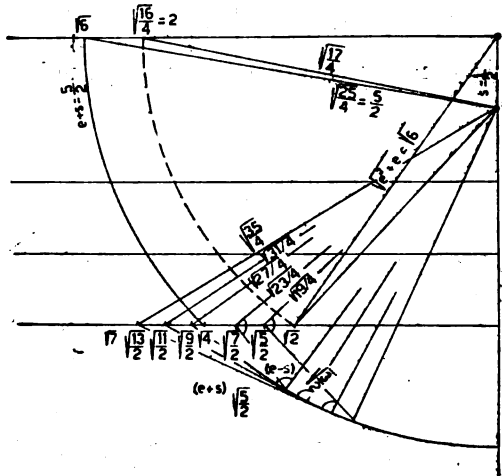
полупречни бројеви, док би сама отстојања односно степен »развучености« прстенова били различити у зависности од групе, којој дотични електрони припадају.

Док смо на слици 1 спајали центар са тачкама на апсциси  $\sqrt{1}$ ,  $\sqrt{2}$  итд. сада се могу »потцентри« спајати са тачкама  $\sqrt{\frac{1}{2}}$ ,  $\sqrt{\frac{3}{2}}$  итд. (од ординате) и тако се добијају хипотенузе, чије су пројекције на ординату полупречни рационални бројеви а на апсциси — ирационални.

Савим је природно да се сви електрони исте подгрупе не могу налазити на истом нивоу  $l$  као што то приказује слика 1, јер  $l$  може примити  $(2l + 1)$  вредности од 0 до  $\pm l$ . Због тога се логично намеће претпоставка да се они распоређују на нивоима од  $l = 0$  до  $l$  са обе стране осе  $X$ . Питање је само где, тј. у којем сферном слоју између полупречника  $n$  и  $(n - 1)$ . Из слике 4 већ се види да се за  $s$ -електроне предвиђа крајњи сферни слој лопте, који лежи између полупречника  $n$  и  $\sqrt{n^2 - 1}$ . Према схватању *Bohr-Sommerfeld*-овог атомског модела  $s$ -електрони имају најудаљеније »пугање«, само што у том моделу  $s$ -електрони имају најиздуженију елиптичку путању. Може се покушати конструисање схеме на основу тих претпоставки тј. узимајући за ексцентрицитет разлику квадрата  $n$  и  $n-1$  (пр  $(\sqrt{3}, \sqrt{8}$  итд.), али се тако добија сложенија слика која је мање убедљива. Ако се претпостави да се  $s$ -електрони налазе у крајњем сферном слоју лопте, онда ће остали електрони са  $l > 0$  лежати вероватно у дубљим сферним слојевима. Овде се опажа још једна геометријска особина схеме: док се на ординати рационални бројеви рачунају од центра као од 0, у правцу горе и доле, на апсциси у оквиру једне лопте, рачунање почиње од периферије ка центру. То потсећа на кретање тачке по кругу, где пројекција на осу  $Y$  расте од 0, а на осу  $X$  опада.

Разматрање величина, које се делом појављују већ на слици 1 и њихово приказивање на сл. 4 наводи на мисао да геометријска природа електронског омогача носи у себи неке нарочите особине које се разликују од претстава наше механике. Ове величине које би се могле по аналогији сматрати векторима, немају равноправне пројекције на осе координатног система, већ је пројекција на једну осу ( $Y$ ) рационална линиска величина (димензије степена 1), а на другу ( $X$ ) — ирационална величина, наиме квадратни корен из рационалног броја или разломка, тј. величина димензије степена једне половине. Такв кватрирањем тих апсциса добивају се кружне површине (таблица 2), за које би могли рећи да су једнодимензионалне, тј. да се у нашем простору манифестују тако, ма како то парадоксално звучило, — јер настају кватрирањем квадратног корена. Величине са једном рационалном а другом ирационалном пројекцијом, које имају димензију степена  $\frac{3}{2}$  ( $\sqrt{a^3}$ ) у поређењу са

упоредити са већ уведеним у литературу тзв. спинорима. Таква би нам интерпретација помогла да разумемо зашто се одустаје од очигледног приказивања појава у унутрашности атома, јер је геометријска природа електронског омотача ниже димензије и битно се разликује од уобичајених претстава наше тродимензионалне механике.



Слика 5 Abb

### Помицање $3d$ електрона — Verschiebung der $3d$ Elektronen

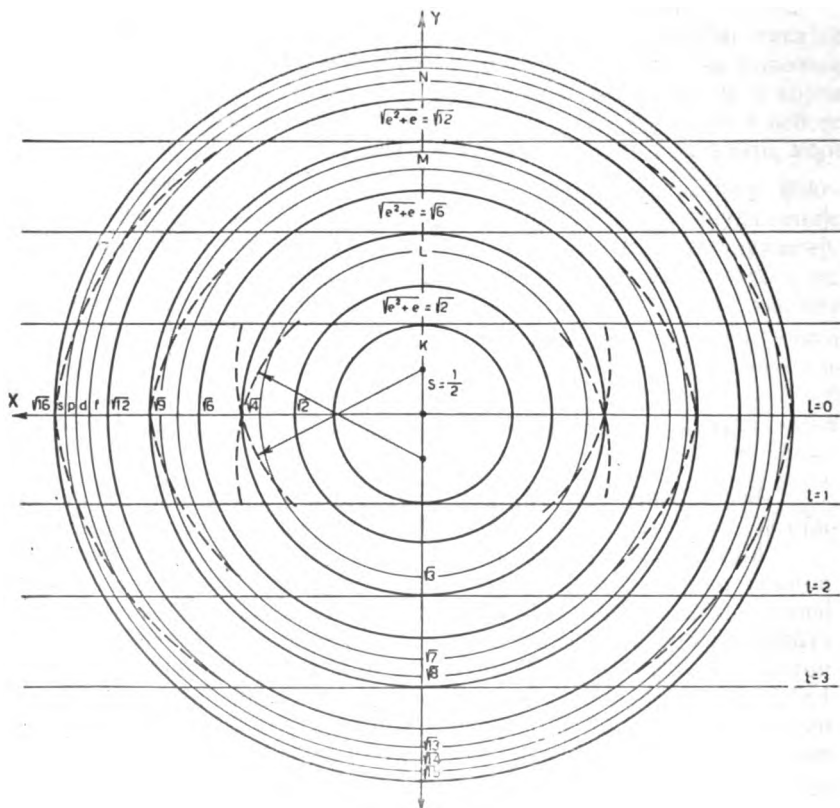
Без обзира на то, јесу ли предња разматрања оправдана или не, схема се тиме не мења већ се такође добија аутоматски.

Механизам престојавања схеме (сл. 1) у схему која би водила рачуна о спину и о квантирању по правцу, прилично је једноставан. Замислимо да се лопта пречника  $l$  размиче на обе стране од осе  $X$  за једну половину по ординати  $Y$ , чиме настају потцентри, које смо већ упознали, али да при томе нивои  $l=0, 1, 2 \dots$  остају на месту. Онда целобројне пројекције на осу  $Y$  постају полуцелобројне ако се рачунају од потцентра. За детаљно приказивање тог престојавања узимамо  $3d$  електроне. На слици 1 они се сви налазе на нивоу  $l=2$  између осе  $Y$  и  $\sqrt{5}$ , тј. заузимају круг површине  $5\pi$ . Али  $l=2$  може примити пет различитих вредности  $m=0, \pm 1, \pm 2$  док би на нивоу 2 они требало да имају укупне моменте  $\sqrt{\frac{25}{4} + \frac{5}{2}}$ , што не одговара стварности, јер само један

пар има такве моменте  $(m_j = \frac{5}{2})$ . На сл. 5 приказано је како се круг  $d$ -електрона размиче услед тога што се центар спушта у потцентар



и заузимају нови положај између  $\sqrt{2}$  и  $\sqrt{7}$ . Отстојање  $l=2$  повећава се при томе на  $\sqrt{\frac{17}{4}}$  као што се из сл. 5 види (тачка 2 на апсциси остаје на свом месту), јер у противном електрони у новом положају не би заузимали отстојање од осе  $Y$  са целобројном поткореном величином од  $\sqrt{2}$  до  $\sqrt{7}$ , већ од  $\sqrt{\frac{7}{4}}$  до  $\sqrt{\frac{27}{4}}$ , што је мало вероватно. Отстојање првог електрона од центра није више  $l=2$ , већ



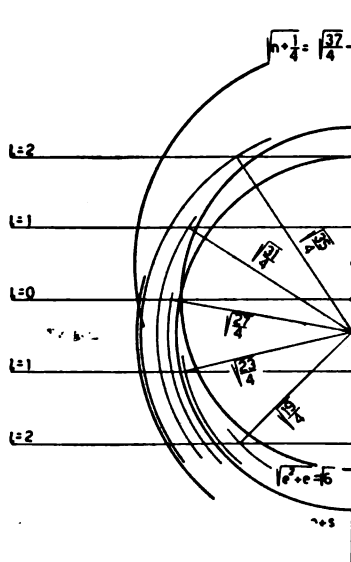
Слика 6 А-б

Пресек  $XY$  – Querschnitt  $XY$ 

$\sqrt{l^2 + 1} = \sqrt{6}$ . Тиме се очигледно приказује зашто орбитални момент има величину  $\sqrt{l^2 + 1}$ , а не  $l$ , како је било у *Bohr*-овој теорији и како би можда изгледало логичније. Електронски постенови у

тангенцијална отстојања од тог круга имају величине  $\sqrt{\frac{1}{2}}$  до

$\sqrt{\frac{5}{2}}$  и то два електрона, најближа потцентру — као разлику  $\frac{5}{2}$  као хипотенузе и отстојања електрона од потцентра као катете, а следећа три електрона — као разлику између отстојања од потцентра као хипотенузе и  $\frac{5}{2}$  као катете. На тај се начин неочекивано појављује трећа карактеристика електрона у облику квадратног корена из квантног броја  $m_j$ . Отстојања тих електрона од доњег потцентра могу се на тај начин обухватити формулом  $\sqrt{j^2 \pm m_j}$ , где је  $j$  — највећи могући за дотичну групу, у овом случају  $\frac{5}{2}$ . Затим се јасно приказује да круг  $\frac{5}{2}$  дели прстенове на два неједнака дела: изван тог круга налазе се електрони  $(l+s)$ , а у кругу — електрони  $(l-s)$ . На сл. 1 то је био круг  $\sqrt{l^2 + l}$ .



Слика 7 Abb.

Помицање 3d електрона на квантиране нивое —  
Verschiebung der 3d E elektronen auf Quantennivoen

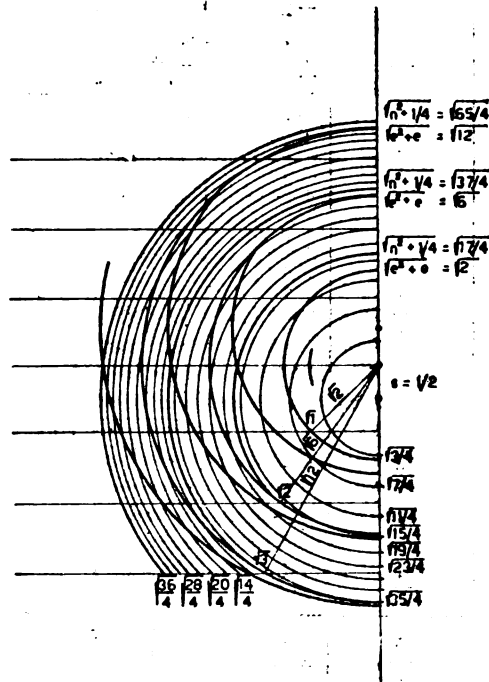
Покушамо ли разместити електроне на нивое који одговарају величинама њихових момената, то први електрон може одговарати

једном потцентру, налазе сада сви у сферном слоју између  $\sqrt{6}$  и  $\sqrt{7}$ , тј.  $\sqrt{l^2+1}$  и  $\sqrt{l^2+l+1}$ . На слици 7 приказан је начин таквог прегруписавања 3  $d$ -електрона. Потпуно на исти начин може се извести распоред других 5 електрона оријентисаних према другом потцентру, што није приказано на сл. 7. Сферни слој од  $\sqrt{6}$  до  $\sqrt{7}$  испуњен је при томе прстеновима који се размештају на квантираним нивоима по паровима. Потпуно произвољно узима се да се један електрон налази ближе центру а његов пар даље. Потцентри се спајају са средином површине прстена. Према томе на сваком нивоу налази се пар електрона оријентисаних према различитим потцентрима, један је  $(l+s)$ , а други  $(l-s)$ . На нивоу  $m=0$  оба су електрона  $(l+s)$ . Сноп отстојања прстенова сачињава једну лезу. При томе се јасно види да електрони исте подгрупе имају исто отстојање од центра, а различита од потцентра који се крећу између  $\sqrt{j^2+j}$  ( $j=l-s$ ) и  $\sqrt{j^2+j}$  ( $j=l+s$ ). Поткорена величина свуда се разликује за јединицу. На сл. 7 су оба потцентра истоветна и ничим се не разликују, међутим се у стварности попуњавају места првих пет електрона једног потцентра од најмањег отстојања до највећег, а затим пет електрона другог потцентра истим редом. Мале разлике у отстојањима од потцентра електрона који се налазе у истом сферном слоју као да приказују Zeemann-ов аномални ефекат и одражавају мале спектроскопске разлике код електрона истог квантног броја  $l$ .

Ако се замисли да се два  $s$ -електрона налазе у крајњем слоју једне лопте између  $n$  и  $\sqrt{n^2-1}$ , а пошто смо  $d$ -електроне сместили у слој између  $\sqrt{6}$  и  $\sqrt{7}$ , тј.  $\sqrt{n^2-1}$  и  $\sqrt{n^2-(l+1)}$ , сама се од себе намеће претпоставка да 3  $d$ -електроне треба сместити у слој између  $\sqrt{8}$  и  $\sqrt{7}$  на исти начин, само што се овде уместо круга  $l+s=\frac{5}{2}$  појављује круг  $\sqrt{\frac{25}{4}+1}$ . На тај начин се види да се сви електрони једне групе могу распоредити у  $n$  сферних слојева између полупречника  $n$  и  $\sqrt{n^2-n}$ . Таблица 3 даје отстојања прстенова за прве четири групе периодног система.

Овакви једноставни геометриски односи омогућују да се конструише схема на сл. 6 на потпуно исти начин као код 3  $d$ -електрона (на схеми су обухваћене само прве четири групе). Треба подвући да је код свих група унутрашња граница електрона круг  $\sqrt{l^2+l}$ , где је  $l=n-1$ , а спољна граница свих подгрупа једне групе кругови  $\sqrt{n^2+\frac{1}{4}}$  описани из оба потцентра кроз тачку  $n$  на оси  $X$ . Сви електрони једне групе као да су обухваћени тим круговима. На нивоу  $n=0$  та се два круга секу у тачки на отстојању  $n$  од центра, што се може схватити тако да се лопте због

електрона  $\sqrt{j^2 + j}$  нису на схеми истакнути непосредно. Али на слици 7 опажамо да су отстојања електронских прстенова од кругова  $(l+s)$  у равнинама паралелним равни  $XZ$ , тј. на нивоима  $l=m$ , претстављена као разлика површине електронског прстена и круга  $l+s$  код  $(l+s)$  електрона, односно тог круга и електронског прстена код  $(l-s)$  електрона — опет одговарају  $m_j$ . Тако например електрон  $3d \frac{3}{2} (l+s)$  има то отстојање изражено површином  $\frac{22}{4} - \frac{16}{4} = \frac{3}{2}$ , тј. једнако његовом  $m_j$  (помноженом са  $\pi$ ). Његов сусед електрон  $3d \frac{1}{2} (l-s)$  има отстојање изражено површином  $\frac{24}{4} - \frac{22}{4} = \frac{1}{2}$ . Наравно то је недостатак схеме што не приказује моменте непосредно већ на овај скривени начин, али и то вероватно има корена у специфичној природи схеме.



Слика 8 Abb.

Помоћна слика за таблицу 3 — Hilfsabbildung für die Tabelle 3

Помоћна сл. 8 разликује се од схеме на сл. 6 што су овде

Табела 3 Tabelle

Отстојања електронских прстенова — Abstände der »Elektronenringe«

$n$	$l$	$j = l \pm s$	$m_j$	Отстојање Abstände $\sqrt{j^2_{\max} + n - (l+1) \pm m_j}$ (za-für $l = n-1, \sqrt{j^2_{\max} + m_j}$ )	
2	1	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{9}{4} + 3}$	$-\sqrt{\frac{15}{4}}$
			$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{9}{4} + 1}$	$-\sqrt{\frac{11}{4}}$
		$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{9}{4} - 1}$	$-\sqrt{\frac{7}{4}}$
3	1	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + 1 + \frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{35}{4}}$
			$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + 1 + \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{31}{4}}$
		$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + 1 - \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{27}{4}}$
3	2	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + \frac{5}{2}}$	$-\sqrt{\frac{35}{4}}$
			$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + \frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{31}{4}}$
			$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} + \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{27}{4}}$
		$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} - \frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{29}{4}}$
			$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{25}{4} - \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{23}{4}}$
4	1	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 2 + \frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{63}{4}}$
			$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 2 + \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{59}{4}}$
		$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 2 - \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{55}{4}}$
4	2	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 1 + \frac{5}{2}}$	$-\sqrt{\frac{63}{4}}$
			$\pm \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 1 - \frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{59}{4}}$
		$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + 1 + \frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{55}{4}}$
					$\sqrt{\frac{47}{4}}$

$n$	$l$	$j=l \pm s$	$m_j$	Отстојања Abstände $\sqrt{j^2_{\max} + n - (l+1) \pm m_j}$ (за $l=n-1, \sqrt{j^2_{\max} \pm m_j}$ )
4	3	$\frac{7}{2}$	$+\frac{7}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + \frac{7}{2}} = \sqrt{\frac{63}{4}}$
			$+\frac{5}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + \frac{5}{2}} = \sqrt{\frac{59}{4}}$
			$+\frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + \frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{55}{4}}$
			$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} + \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{51}{4}}$
			$+\frac{5}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} - \frac{5}{2}} = \sqrt{\frac{39}{4}}$
			$+\frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} - \frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{43}{4}}$
			$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{49}{4} - \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{47}{4}}$

$n - 1$  слојева. Ако се пак пође од потцентра, онда се види да су сви слојеви редом заузети. Из сл. 8 се види такође да такав распоред електрона као да омогућује окретање читавих полусфера око потцентра. То питање излази заправо из оквира овог рада као и низ других питања, као што су сферна симетрија  $s$ -електрона и аксиална симетрија свих осталих, енергетски нивои електрона као и евентуалне промене које би могле настати при покушају престојавања такве »спинорне«  
схеме у тродимензионалну.

Предложена схема распореда електронских прстенова претставља само геометриску интерпретацију познатих, експериментално утврђених величина, само покушај да се исте графички прикажу и повежу међу собом. Сам пут којим се до схеме долази, не мора бити једини и најбољи и могуће је да се може на други начин доћи до боље схеме, која би распоред електрона боље приказивала. Према томе из саме се схеме не изводе непосредни нови закључци и њу не треба сматрати атомским моделом, тј. одразом физичке стварности у нашем тродимензионалном простору.

Међутим, треба истаћи предности, које схема садржи. Она пре свега приказује сва четири квантна броја који електрон одређују:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $s$ , односно  $j$  и  $m_j$ . Величине су, међутим, приказане тако да је однос полупречника »орбита«  
дат простим бројевима, а не квадратима истих. Тек површине кругова дају квадратни однос. Тако исто величине момената обртног импулса и магнетски моменти нису непосредно приказане на схеми, већ су донекле скривене и појављују се већим делом у облику површина прстенова ( $m$ ). Треба пак нарочито нагласити да овакве схеме не векторски

схеме, у чему се можда и састоји њено преимућство, а с друге стране разлог зашто се принципијелно одустаје од очигледног приказивања електронског омотача према нашим уобичајеним геометриским схватањима.

Поред тога треба напоменути да се електрон на схеми не појављује као тачкасти »набој«, већ као геометриска конструкција чија је димензија вероватно нижа од треће димензије. »Орбита« се уопште не појављује као таква јер се орбитом у уобичајеном смислу не може назвати нити прстен, нити евентуално окретање прстена око осе  $X$ . То је окретање у вези са проверавањем схеме с тачке гледишта таласне механике и у том правцу пожељна је и потребна математичка обрада претстава добивених из схеме.

Најзад треба обратити пажњу на чињеницу како се на схеми појављује спин. Атомска систематика користи пројекције орбиталних и спин момената и оперише са њима замењујући геометриско сабирање алгебарским. То је могуће баш због тога што су величине момената специфичне величине, које имају у ствари само две пројекције: једну линиску — рационалну и другу ирационалну. Те се величине појављују на схеми у јасном облику и играју значајну улогу. Такво претстављање омогућује и графичко израчунавање магнетских момената (7), а на схеми се види да појава спина игра битну улогу у распоређивању електрона. Постаје јасно да спин има везу са властитим »димензијама« електрона или боље рећи са његовом природом.

### И з в о г

Учињен је покушај да се квантни бројеви, који карактеришу електрон ( $n, l, m$  и  $s$ ), као и величине момената како их даје квантна механика, прикажу графички, повезани међу собом.

При томе је установљено следеће:

Разлика квадрата квантних бројева  $n$  и  $l$  има бројну везу са бројем електрона који се налазе у одговарајућој подгрупи. Графички се та разлика може приказати као површина кружног пресека једне кугле радијуса  $n$ , на отстојању  $\frac{l}{n} \cdot r$  од центра. На сваки пар електрона отпада површина  $\pi$ , а на сваки поједини електрон  $\frac{\pi}{2}$ . То важи за све групе периодног система. Електрони се приказују као прстенови једнаких површина различитог радијуса (сл. 2 и 3).

Збрајање пројекција орбиталног и спин-момента може се геометриски приказати када се њихов збир рачуна не од центра координатног система, већ од тачака на ординати удаљених за

Распоред електрона који би одражавао сва четири квантна броја ( $n, l, m$  и  $s$ ), може се графички приказати када се електронски прстенови распореде по нивоима  $m=0$  до  $m=n-1$ , у сферним слојевима између  $\sqrt{n^2-1}$  и  $\sqrt{n^2-(l+1)}$ , тако да сви електрони заузимају сферне слојеве између  $n$  и  $\sqrt{n^2-n}$ . Њихов се положај с друге стране ограничује споља круговима  $\sqrt{n^2+\frac{1}{4}}$ , описаним из оба потцентра. Кругови  $l+s=n-s$ , описани из оба потцентра служе за љуску као једна врста нулте линије од које се рачунају моменти. Електрони једне подљуске имају једнака отстојања од центра координатног система, али неједнака од потцентра (сл. 6).

Геометриска природа електронског омотача има вероватно спинорну природу димензије степена  $\frac{3}{2}$  (квадратни корен из вектора). Пројекције на једну осу координатног система су линијске и рационалне (цели или полуцели број), а на другу квадратни корен из рационалног броја, што значи да је та пројекција ирационална.

Институт за агропедологију  
Сарајево

Примљено 23 јануара 1956

## ZUSAMMENFASSUNG

### Geometrische Beziehungen in der Elektronenhülle

von

Sergije Beljajev

Es wurde ein Versuch gemacht, die Quantenzahlen, welche ein Elektron charakterisieren ( $n, l, m$  und  $s$ ), sowie die quantenmechanischen Größen der Momente  $\sqrt{l(l+1)}$  (u. s. w.), in einem Zusammenhang graphisch darzustellen. Diese graphische Darstellung darf jedoch nicht als Atommodell aufgefasst werden. Es zeigte sich dabei Folgendes:

Die Differenz der Quadrate der Quantenzahlen  $n$  und  $l$  ist der Zahl der Elektronen der betreffenden Nebengruppe des periodischen Systems proportional. Diese Differenz kann als Kreisquerschnittfläche einer Kugel vom Halbmesser  $n$  im Abstand  $\frac{1}{n} \cdot r$  vom Kreiszentrum dargestellt werden. Auf jedes Elektronenpaar entfällt dann die Fläche  $\pi$  und auf jedes einzelne Elektron — die Fläche  $\frac{\pi}{2}$ . Das gilt für alle Gruppen des periodischen Systems. Alle Elektrone sind dann als Ringe mit gleicher Fläche jedoch mit verschiedenen Halbmessern dargestellt



punkt des Koordinatensystems, sondern auf die Punkte an der Ordinate bezieht, welche vom Ausgangspunkt um  $s = \frac{1}{2}$  entfernt sind. Die Elektronenringe sind auf diese Hilfspunkte bezogen und die Momentengrößen werden dann als Hypotenusen der Dreiecke dargestellt, deren Katheten  $j$  und  $|\bar{j}$  bilden.

Die Aufstellung der Elektronen, welche alle vier Quantenzahlen ( $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s$ ) umfasst, kann graphisch dargestellt werden, indem man die Elektronenringe auf verschiedene Kugelquerschnitte  $m = 0$  bis  $m = n - 1$  in sphärischen Schichten zwischen  $\sqrt{n^2 - 1}$  und  $\sqrt{n^2 - (l + 1)}$  verteilt, so dass alle Elektronen einer Gruppe die sphärischen Schichten zwischen  $n$  und  $\sqrt{n^2 - n}$  ausfüllen. Diese Verteilung ist von aussen mit dem Kreis  $\sqrt{n^2 + \frac{1}{4}}$  begrenzt. Die Kreise  $l + s = n - s$  dienen als eine Nulllinie, von der die Größen  $m_j$  als Flächen der Kreisringe erscheinen.

Die geometrischen Eigenschaften der Elektronenhülle sind wahrscheinlich den Vorstellungen unserer dreidimensionalen Mechanik fremd und haben vielleicht einen Spinor-Charakter. Die Projektionen auf eine der Achsen des Koordinatensystems sind nämlich linear und rationale Größen, während die Projektionen auf eine andere Achse — Quadratwurzeln aus rationalen Zahlen und deswegen irrationale Größen sind.

Institut für Agropedologie  
Sarajevo

Eingegangen den 23. Januar 1956

#### Литература

- 1) *Egert, J., Hok, L.*, Уџбеник физичке хемије, Београд, 1947
- 2) *Finkelburg, W.*, Einführung in die Atomphysik, II Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951
- 3) *Иваненко, Д. Д.*, Элементарные частицы и их взаимодействия, Успехи химии, XVII, 5 (1948)
- 4) *Кондрайџев, В. Н.*, Структура атомов и молекул, Москва, 1946
- 5) *Сыркин, Я. К., Дяйкина, М. Е.*, Химическая связь и строение молекул, Москва-Ленинград, 1946
- 6) *Сирек, I.*, Teorijska fizika i struktura materije, II izd., Zagreb, 1951
- 7) *Бельаев, С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 21, 1 (1956)

## ПОКРЕТЉИВОСТ ДЕУТЕРОНА У ПАЛАДИЈУМУ ПОД ДЕЈСТВОМ ЕЛЕКТРИЧНОГ ПОЉА\*

од

Владимира М. Вукановића

Постоји велики број експерименталних радова о систему паладијум – водоник. Испитивана је растворљивост, дифузија, промена кристалне решетке, промена електричног отпора итд., како за лаки тако и за тешки изотоп водоника. Растворљивост деутеријума у Pd испитивао је нарочито *Sieverts* са сарадницима (4, 5, 6, 7 и 8), затим *Melville* и *Rideal* (3) и *Gillespie* и *Downs* (12), дифузију *Fink*, *Urey* и *Lake* (1), *A. Farkas* и *L. Farkas* (2), *Jost* и *Widmann* (13 и 14) и *Jouan* (15), а промену електричног отпора *Ubbelohde* (9 и 10). Преглед радова дат је код *Smith*-а (16). Међутим, објашњења о механизму ових појава често су потпуно противуречна (16).

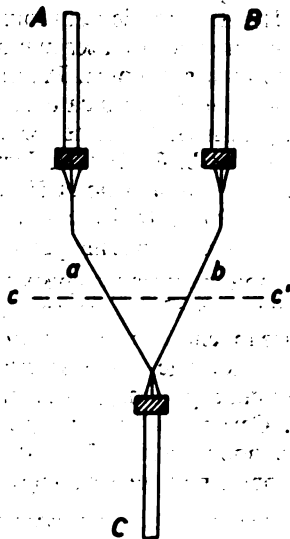
Покретљивост водоника у паладијуму под дејством електричног поља први је проучавао *Coehn* са сарадницима (19, 20 и 21). Помоћу три сасвим независне методе *Coehn* је несумњиво доказао покретљивост у правцу катоде, што је потврдило претпоставку да се растворени водоник у паладијуму налази бар делимично у јонизованом стању. Сем тога на још два различита начина доказали су ову покретљивост *Duhm* (17 и 18) и *Wagner* и *Heller* (22). Међутим, ниједна од ових пет метода није строго квантитативна.

И овде механизам процеса покретљивости није довољно разјашњен. Углавном се поставља аналогија са покретљивошћу јона у растворима (34 и 35). Истичемо *Duhm*-ова схватања, без обзира на оправданост његових закључака, која због постојања различитих фаза растворљивости, упућују на могућност извесних неравномерности код покретљивости под утицајем електричног поља.

Покретљивост деутеријума у паладијуму при проласку једносмерне струје испитивао је, колико је нама познато, једино *T. Franzini* (11). *Franzini* је, потврдивши кретање лаког водониковог изотопа у правцу катоде, закључио да се тешки изотоп под дејством електричног поља уопште не креће. На тај начин било би могуће

Последњих година *Haeffner* и следбеници (*G. Nief, E. Roth, A. Lundén, A. Lodding, Th. и N. Sjöborg, S. Lindhe, A. Cameron, W. Herr, W. Herzog, A. Klemm* и др.) (23, 31) су показали да у чврстим и течним металима (чак и код урана) и у растопима долази до раздвајања изотопа при проласку једносмерне електричне струје и то тако да се лакши изотоп концентрише код аноде.\* *Klemm* (32) је покушао да да теориско објашњење овог ефекта, али без квантитативних закључака. Квалитативно може се овај ефекат објаснити узајамним дејством електрона и слободних јона. На свом путу ка аноди електрони ће више повлачити лакши изотоп него тежи, што доводи до обогаћења лакшег изотопа код аноде.

Шематски можемо претставити да на протон у *Pd* дејствују две силе супротног смера, у правцу аноде и у правцу катоде. Резултанта ових сила одређује смер и утиче на брзину покретљивости. Сила у правцу катоде већа је од силе у правцу аноде. Сила која дејствује на деутерион у правцу аноде, по аналогији са *Haeffner*-овим



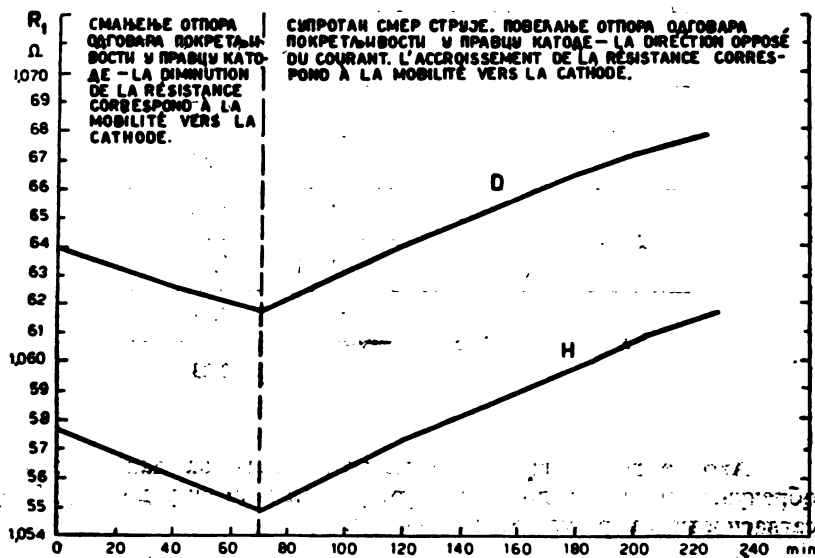
Слика 1 Figure

ефектом, мања је од одговарајуће силе код протона. Ако би смањење силе у правцу катоде, услед изотопног ефекта, било исте величине као и смањење у правцу аноде, деутеријум би се кретао ка катоди истом брзином као и протон. Ако би се изотопни ефекат изражавао на тај начин да се обе силе супротног смера смање за један исти износ, онда би смањење силе у правцу катоде (која је интензивнија) било веће но смањење силе која делује у правцу аноде; деутеријум би се и сада кретао у правцу катоде, али спорије од лаког водоника

\* Треба напоменути да се покретљивост јона у легурама и амалгамима лешава и у правцу катоде и у правцу аноде. *Seith и Wever* (33)

(што изгледа највероватније). Најзад, ако би смањење силе у правцу катоде било знатно веће од постојећег смањења у правцу аноде, деутеријум се не би уопште кретао или би се кретао у супротном смеру. — Треба још нагласити да при растварању деутеријума у паладијуму отпор  $Pd$ -жице постаје већи него при растварању лаког водоника, што условљава при истој струји већи пад потенцијала.

Желели смо да проверимо закључак *T. Franzini*-а. Применили смо са малим модификацијама методу коју су детаљно описали *Coehn* и *Jurgens* (20). Метода се заснива на праћењу покретљивости мерењем промена отпора жице. Повећање отпора служи као мерило за концентрацију раствореног водоника.



Слика 2 Figure

Радили смо увек са  $Pd$ -жицом\* дужине 5 cm а дебљине 0,2 mm. Претходно, средња 2 cm су »пуњена« водоником, вршећи у једној »U« цеви електролизу 1% раствора натријумпероксида у дестилисаној води са нормалном концентрацијом деутеријума, одн. у 99,9% тешкој води. Испитивана  $Pd$ -жица била је катода, а анода једна  $Pt$ -жица. Електролизу смо вршили струјом од 1,5 mAmp увек до засићења. У току електролизе мерили смо отпор жице. Промена отпора  $R'/R$  била је у сагласности са литературним подацима.

Жица је затим стављена у купатило са кисељом, око кога је кружила температура вода из термостата. Гране жице  $a$  и  $b$  (сл. 1) представљају гране *Wheatstone*-овог моста. Жица је пуњена до границе  $c-c'$ . На средини је жица преко контакта  $C$  и живе спојена са галванометром у схеми *Wheatstone*-овог моста. Мери се однос отпора  $a/b$ . Како је претходно одређена вредност  $a+b$ , могу се лако израчунати вредности отпора  $a$  и отпора  $b$ .

Отпор гране која је била спојена са негативним полом извора напона, повећавао се при поласку струје и код жица са лаким водоником и са деутери-

јумом. При промени правца струје следило је и у једним и у другим случајевима повећање отпора у супротном смеру.

Мерења су вршена од 2 до 10 дана после електролизе. Одређивали смо покретљивост при пропуштању струје три различите јачине. Добијали смо криве промене отпора  $R_1$  (или односа отпора  $R_1/R_2$  који претстављају друге две гране *Wheatstone*-овог моста;  $R_1/R_2 = a/b$ ) у функцији од времена проласка струје за лаки водоник и деутеријум, сличне приказанима на сл. 2.

Упоредни резултати за мерења вршена са лаким водоником и деутеријумом, при истој струји и истој температури ксилолског купатила, дати су у табл. 1.

Таблица 1 Table

I Amp.	t C°		cmsec $v^{-1} \cdot 10^{-6}$
1,25	25	H	0,67
		D	0,57
2,4	26	H	1,56
		D	1,54
2,6	26,5	H	2,57
		D	2,23

Ако се горње вредности покретљивости за лаки водоник обрачунају по  $V/cm$ , добијају се резултати који су у доста доброј сагласности са резултатима *Coehn*-а.

Као што смо већ рекли методу не можемо сматрати као строго квантитативну. Стога у закључку не приступамо квантитативном третирању резултата. Такође нам изгледа с обзиром на разноликост фактора који имају утицаја код система паладијум-водоник (постојање различитих фаза растворљивости, промена кристалне решетке, могућа нехомогеност расподеле водоника итд.) да није коректно доносити један општи суд на основу експерименталних резултата, без истицања услова под којима су ти резултати добијени.

Доносећи закључак са поменутом резервисаношћу, можемо на основу добијених резултата, на супрот *T. Franzini*-у, несумњиво да тврдимо, да је покретљивост деутеријума у паладијуму, при изотопном односу од преко 99 % деутеријума, одређивана по методи коју су описали *Coehn* и *Jurgens*, 2 до 10 дана после растварања водони-

## И з в о г

С обзиром на радове Coehn-а и сарадника, T. Franzini-а, као и Haeffner-а и следбеника, разматрана је покретљивост тешког и лаког изотопа водоника у паладијуму под дејством електричног поља. Одређивања су вршена посматрањем промене отпора *Pd*- жице. Насупрот T. Franzini-у нађено је да је покретљивост лаког и тешког изотопа водоника у правцу катоде истог реда величине.

Природно-математички  
факултет

Физичко-хемијски завод  
Београд

Примљено 22 јануара 1957

## R É S U M É

La mobilité de deuteron en palladium sous l'influence  
du champ électrique

par

Vladimir M. Vukanović

Prennant en consideration les travaux de Coehn et collaborateurs, de T. Franzini, ainsi que de Haeffner et de ses successeurs, on a étudié la mobilité de l'isotope léger et lourd de l'hydrogène en Pd sous l'influence du champ électrique. Ces déterminations ont été faites par l'observation des changements de la résistance du fil de Pd. Contrairement à T. Franzini il a été constaté que la mobilité de l'isotope léger et lourd de l'hydrogène vers la cathode est du même ordre de grandeur.

Faculté de Science  
Institut de Chimie physique  
Beograd

Reçu le 22 Janvier 1957

## Литература

- 1) Fink, C. G., Urey, H. C., Lake, D. B., J. Chem. Phys., 2, 105 (1934)
- 2) Farkas, A., Farkas, L., Proc. Roy. Soc. (L), A, 144, 467 (1934)
- 3) Melville, H. W., Rideal, E. K., Proc. Roy. Soc. (L), A 153, 77 (1935)
- 4) Sieverts, A., Zapf, G., Z. phys. Chem., A 174, 359 (1935)
- 5) Sieverts, A., Danz, W., Z. phys. Chem., B 34, 158 (1936)
- 6) Sieverts, A., Danz, W., Z. phys. Chem., B 38, 46 (1937)
- 7) Sieverts, A., Danz, W., Z. phys. Chem., B 38, 61 (1937)
- 8) Sieverts, A., Moritz, H., Z. phys. Chem., A 180, 249 (1937)
- 9) Ubbelohde, A. R., Proc. Roy. Soc. (L), A 159, 295 (1937)
- 10) Ubbelohde, A. R., Proc. Roy. Soc. (L), A 159, 306 (1937)
- 11) Franzini, T., Nuovo cimento, 13, 74 (1936)
- 12) Gillespie, L. J., Downs, W. R., J. Am. Chem. Soc., 61, 2496 (1939)
- 13) Jost, W., Widmann, A., Z. phys. Chem., B 45, 285 (1940)
- 14) Joost, W., Widmann, A., Z. phys. Chem., B 45, 285 (1940)
- 15) Jouan, R., J. phys. radium, 7, 101 (1936)

- 18) *Duhm, B.*, *Z. Physik*, **95**, 801 (1935)
- 19) *Coehn A., Specht, W.*, *Z. Physik*, **62**, 1 (1930)
- 20) *Coehn, A., Jürgens, H.*, *Z. Physik*, **71**, 179, (1931)
- 21) *Coehn, A., Sperling, K.*, *Z. Physik*, **83**, 291 (1933)
- 22) *Wagner, C., Heller, G.*, *Z. phys. Chem.*, **B 46**, 242 (1940)
- 23) *Haeffner, E.*, *Nature*, **172**, 775 (1953)
- 24) *Nief, G., Roth, E.*, *Comp. rend.*, **239**, 162 (1954)
- 25) *Klemm, A., Lundén, A.*, *Z. Naturforsch.*, **10 a**, 282 (1955)
- 26) *Lundén, A., Reuterswärd, C., Lodding, A.*, *Z. Naturforsch.*, **10 a**, 924 (1955)
- 27) *Haeffner, E., Sjöborg, T. H., Lindhe, S.*, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 71 (1956)
- 28) *Lundén, A., Mouse, E., Sjöborg, N.*, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 75 (1956)
- 29) *Lodding, A.*, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 200 (1956)
- 30) *Cameron, A., Herr, W., Herzog, W., Lundén, A.*, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 203 (1956)
- 31) *Lundén, A., Horlitz, G., Signer, P.*, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 280 (1956)
- 32) *Klemm, A.*, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 1031 (1954)
- 33) *Seith, W., Wever, H.*, *Naturwiss.*, **41**, 447 (1954)
- 34) *Franck, J.*, *Göttinger Ber.*, **2**, No. 44 (1933)
- 35) *Herzfeld, K. F., Goepfert-Mayer, M.*, *Z. Phys. Chem.*, **B 26**, 203 (1934)

## ИНДЕКС ПРЕЛАМАЊА НЕКИХ ОРГАНСКИХ ЈЕДИЊЕЊА НА РАЗНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА И ЊЕГОВ ТЕМПЕРАТУРНИ КОЕФИЦИЈЕНТ. III

од

Илије И. Риковског и Вере Царић

*Н. А. Пушин, И. И. Риковски и М. Смиљанић* (1, 2) испитивали су систематски индекс преламања разних органских једињења у течном стању на разним температурама. Поред индекса преламања они су одређивали и температурни коефицијент индекса преламања испитаних супстанци. Ове величине одређене су у већини случајева у температурном интервалу  $0^{\circ}$ — $60^{\circ}$ . На тај начин испитано је укупно 58 чистих органских супстанци, које припадају различитим групама органских једињења. Осим тога они су експериментално утврдили да је индекс преламања у течном стању за испитане органске супстанце, у испитаном температурном интервалу и у границама експерименталних грешака, линеарна функција температуре и дали су и једначину која изражава ту зависност (у случају повишења температуре):

$$n_t = n_0 (1 - bt)$$

где  $b$  означава температурни коефицијент индекса преламања који је различит за различите супстанце, док је за једну исту супстанцу константна величина у извесном температурном интервалу.

Ми смо испитали индекс преламања у течном стању на разним температурама и његов температурни коефицијент следећих 6 органских једињења:  $n$ -сек-октилалкохола (октанол-2), кротоналдехида, анхидрида  $n$ -бутерне киселине, бензотрихлорида,  $p$ -хлортолуола и  $\alpha, \alpha$ -лутидина (2, 6).

Најчистији препарати, који су се могли добити у трговини, пре мерења индекса преламања пажљиво су пречишћавани вишеструком дестилацијом. То пречишћавање вршило се све дотле, док испитивана супстанца није имала константан индекс преламања на једној одређеној температури (обично на  $20^{\circ}$ ). Само мерење индекса преламања вршено је помоћу *Abbe*-овог рефрактометра



У тексту и у таблицама означавају:

$n_D^t$  — индекс преламања за  $D$ -линију на одређеној температури,  
 $dn/dt$  — температурни коефицијент индекса преламања,  
 $dn$  — разлику величина индекса преламања у извесном температурном интервалу.

### 1. *n*-сек-Октилалкохол (Окџанол-2)

»Alcohol Caprylic« (»The Coleman and Bell Co.«) показао је ове величине  $n_D$  на доле наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,4339	1,4299	1,4279	1,4259	1,4239	1,4219
$t =$	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$n_D =$	1,4199	1,4179	1,4159	1,4139	1,4119	1,4099

На основу горе наведених величина израчунат је температурни коефицијент индекса преламања *n*-сек-октилалкохола, који у интервалу 10° — 60° износи:  $dn/dt = -0,000400$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -400$ .

У литератури којом смо располагали нисмо нашли податке за индекс преламања *n*-сек-октилалкохола.

### 2. Кроџоналдехид

Кротоналдехид (B. D. H. Laboratory reagent. London) показао је ове величине индекса преламања на наведеним температурама:

$t =$	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,4476	1,4421	1,4395	1,4369	1,4341	1,4315
$t =$	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$n_D =$	1,4288	1,4261	1,4231	1,4202	1,4173	1,4143

Температурни коефицијент индекса преламања кротоналдехида у интервалу 10° — 60° износи:  $dn/dt = -0,000556$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -556$ .

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

	<i>Crit. Tabl.</i> (3)	<i>Auwers</i> (4)	<i>Риковски</i>
$n_D^{20} =$	1,4373	1,4366	1,4369

За температурни коефицијент индекса преламања кротоналдехида нисмо нашли податке у расположивој литератури.

### 3. Анхидрид *n*-буџерне киселине

Препарат (»ringum« Ciba) после пречишћавања имао је на разним температурама следеће вредности индекса преламања:

$t =$	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,4209	1,4167	1,4146	1,4125	1,4105	1,4084
$t =$	35°	40°	45°	50°	55°	60°

Температурни коефицијент индекса преламања анхидрида *n*-бутерне киселине у интервалу 10°—60° износи:  $dn/dt = -0,000416$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -416$ .

Од литературних података наводимо следеће величине за индекс преламања анхидрида *n*-бутерне киселине (прерачуно на 20°):

	Whitby (5)	Weissberger (6)	Риковски
$n_D^{20} =$	1,4134	1,41231	1,4125

За температурни коефицијент индекса преламања анхидрида *n*-бутерне киселине недостају подаци у расположивој литератури.

#### 4. Бензојрихлорид

Пречишћен препарат бензотрихлорида («rigum» Ciba) показао је следеће вредности за  $n_D$  на ниже наведеним температурама:

<i>t</i> =	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,5677	1,5629	1,5605	1,5580	1,5555	1,5531
<i>t</i> =	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$n_D =$	1,5508	1,5484	1,5461	1,5436	1,5412	1,5388

У интервалу 10° — 60° температурни коефицијент индекса преламања бензотрихлорида износи:  $dn/dt = -0,000482$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -482$ .

У литератури којом смо располагали нисмо нашли податке за индекс преламања бензотрихлорида.

#### 5. *p*-Хлортолуол

*p*-Хлортолуол (В. D. N. Laboratory reagent, London) после пречишћавања имао је ове индексе преламања на наведеним температурама:

<i>t</i> =	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,5309	1,5259	1,5234	1,5208	1,5183	1,5159
<i>t</i> =	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$n_D =$	1,5133	1,5108	1,5082	1,5057	1,5032	1,5007

Температурни коефицијент индекса преламања *p*-хлортолуола у температурном интервалу од 10° — 60° износи:  $dn/dt = -0,000504$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -504$ .

У литератури налазе се следећи подаци за индекс преламања *p*-хлортолуола (прерачуно на 20°):

	Vogel (7)	Handbook (8)	Риковски
$n_D^{20} =$	1,52096	1,5194	1,5208

6.  $\alpha, \alpha$ -Лутидин (2,6)

Препарат испитиваног лутидина (B. D. H. Laboratory reagent. London) показао је на разним температурама ове вредности индекса преламања:

$t =$	0°	10°	15°	20°	25°	30°
$n_D =$	1,5079	1,5028	1,5003	1,4978	1,4952	1,4927
$t =$	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$n_D =$	1,4901	1,4875	1,4849	1,4823	1,4797	1,4771

Температурни коефицијент индекса преламања  $\alpha, \alpha$ -лутидина (2, 6) у интервалу од 10° — 60° износи  $dn/dt = -0,000514$  или  $dn/dt \cdot 10^6 = -514$ .

У расположивој литератури нису нађени подаци о индексу преламања 2,6 - лутидина.

Наши резултати одређивања индекса преламања на разним температурама за нових 6 чистих органских супстанци, узетих из разних група органских једињења, потврђују исправност закључака *Н. А. Пушина, И. И. Риковској и М. Смљанића*, који су експериментално утврдили да је индекс преламања органских једињења у течном стању у извесном температурном интервалу и у границама експерименталних грешака линеарна функција температуре. Према томе, ова наша испитивања дају нову експерименталну потврду исправности напред наведене једначине.

## И з в о г

1) Одређен је индекс преламања 6 чистих течних органских једињења на разним температурама (0° — 60°) као и његов температурни коефицијент, и то: октанола-2, кротоналдехида, анхидрида *n*-бутерне киселине, бензотрихлорида, *p*-хлортолуола и 2,6-лутидина.

2) Експериментално је потврђено да је индекс преламања у течном стању за укупно 64 досад испитаних разних органских једињења (1, 2) у испитаном температурном интервалу (просечно 10° — 60°), а у границама експерименталних грешака, линеарна функција температуре и, према томе, стварно се може изразити једначином:

$$n_t = n_o (1 - bt)$$

где  $b$  означава температурни коефицијент индекса преламања, који је различит за различите супстанце, док је за једну исту супстанцу константна величина.

## S U M M A R Y

**Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and its Temperature Coefficient. III**

by

Ilija I. Rikovski and Vera Carich

1) The refractive index at different temperatures has been determined and the temperature coefficient of the refractive index has been calculated for 6 different pure organic compounds in liquid state, as follows: octanol-2, crotonaldehyde, n-butyric anhydride, benzotrichloride p-chlorotoluene and 2,6-lutidine.

2) It has been proved experimentally that the refractive index in a liquid state of all the 64 tested organic compounds in the temperature interval investigated (10 — 60°) within the limits of experimental errors is a linear function of the temperature and may be expressed by the following equation:

$$n_t = n_0 (1 - bt)$$

in which b stands for the temperature coefficient of the refractive index. In a certain temperature interval this coefficient is variable for different liquid substances, while it is constant for the same substance.

Agriculture Faculty  
Institute of Chemistry  
Novi Sad

Received December 15, 1955

**Литература**

- 1) *Пушин, Н. А., Риковски, И. И., Смиљанић, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **17**, 35 (1952)
- 2) *Пушин, Н. А., Риковски, И. И., Смиљанић, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 292 (1953)
- 3) International Critical Tables of Numerical Data. Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc. Vol. I (1926)
- 4) *Auwers, K., Eisenlohr, F.*, Journ. pract. Chem., **82**, 119 (1910)
- 5) *Whithy, G. S.*, Journ. chem. Soc. London, **1926**, 1458
- 6) *Weissberger, A.*, »Organic Solvents«, Int. publ., Inc., New York, 1955
- 7) *Vogel, A. I.*, Journ. chem. Soc. London, **1948**, 624
- 8) Handbook of Chemistry and Physics 35-th. Ed., Chem. Rubber Publ. Co. 1953-54

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

BY

ROBERT H. SPENCER

PH.D. THESIS  
SUBMITTED TO THE FACULTY OF THE DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES  
IN CANDIDACY FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
CHICAGO, ILLINOIS  
1961

THESIS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
CHICAGO, ILLINOIS

1961

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
540 EAST 57TH STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60637

1961

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
CHICAGO, ILLINOIS

## РЕФРАКТОМЕТРИСКА ИСПИТИВАЊА 2-2-БИС (p-ХЛОРО-ФЕНИЛ)-1-1-1-ТРИХЛОРЕТАНА (p-p'-DDT-a) У РАЗНИМ ОРГАНСКИМ РАСТВОРАЧИМА. II

од

Слободана Ристића и Вукице Радак

У наставку раније започетих испитивања (1), изложен је нов експериментални материјал о рефрактометрским мерењима на растворима p-p'-DDT-a у 15 нових органских растварача.

Начин припремања раствора као и остала експериментална техника рада остали су исти као и у ранијим мерењима. Температура мерења је и овога пута код свих мерења одржавана константном на  $25,00 \pm 0,01^\circ$ . За ова испитивања употребљени су следећи гварачи:

1. Паралдехид — »puriss., E. Merck, Darmstadt«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  има вредност  $n_D^{25} = 1,40226$ .

2. Етилтар — »Ether Squibb for Anesthesia, New York«. Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  јесте  $n_D^{25} = 1,35055$ .

3. Петролетар — »Carlo Erba S. A. Milano, p. a«.  $d = 0,650 - 0,660$ . Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  износио је  $n_D^{25} = 1,36193$ .

4. Пиперидин — »puriss., E. Merck, Darmstadt«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  јесте  $n_D^{25} = 1,45087$ .

5. Диоксан — »Carlo Erba, S. A. Milano, p. a«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  износио је  $n_D^{25} = 1,42000$ .

6. Ацетил-ацетон — »purum, E. Merck, Darmstadt«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  је  $n_D^{25} = 1,44917$ .

7. Циклохексанон — »Technical, B. D. H., England«. Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  износио је  $n_D^{25} = 1,44947$ .

8. Олеинска киселина — »Mallinckrodt p. a., New York«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  јесте  $n_D^{25} = 1,45877$ .

9. Пиридин — »B. D. H., England, p. a«. Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  је  $n_D^{25} = 1,50712$ .

10. Моноклолорбензол — »Index Chemicals«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен

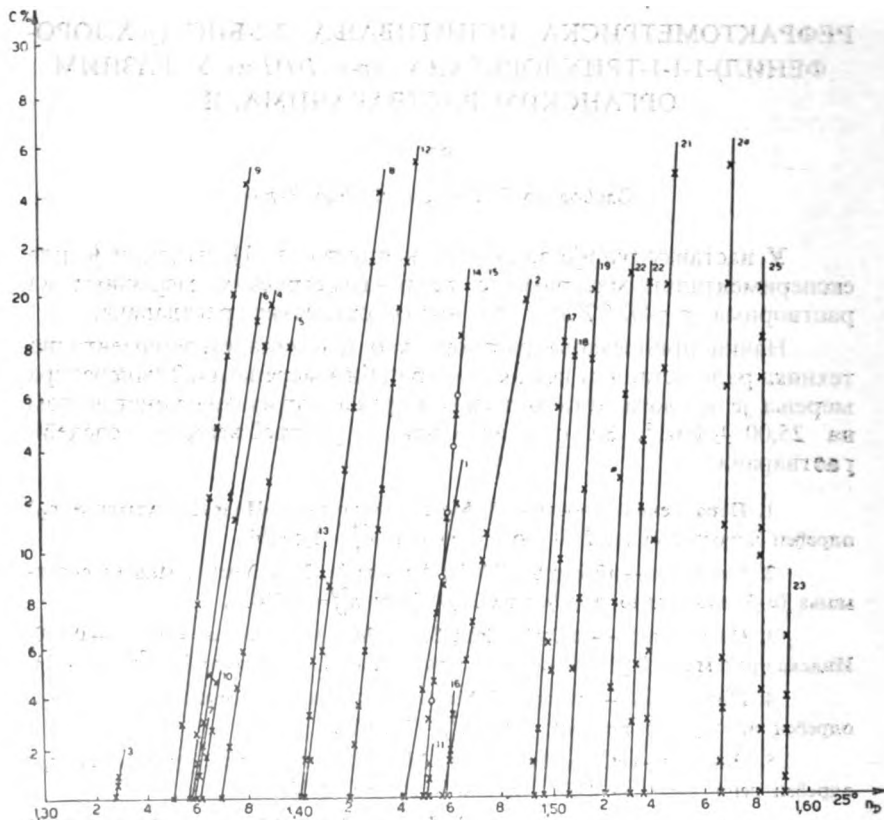
12. Ацетофенон — »E. Merck, Darmstadt, р. а.«. Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  је  $n_D^{25} = 1,53136$ .

13. Бромформ — »E. Merck, Darmstadt, р. а.«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  износио је  $n_D^{25} = 1,59288$ .

14. Бензилбензоат — »E. Merck, Darmstadt, р. а.«. Индекс преламања ( $n_D$ ) одређен непосредно на  $25,0^\circ$  је  $n_D^{25} = 1,56718$ .

15. Анилин — »Carlo Erba, S. A. Milano, р. а.«. Индекс преламања ( $n_D$ ) непосредно одређен на  $25,0^\circ$  је  $n_D^{25} = 1,58365$ .

Све супстанце су узимане из оригиналних неотвараних паковања.



Слика 1 Figure

На сл. 1. графички су приказани сви досад испитивани растварачи (укупно 25), где је по апсциси преношен индекс преламања ( $n_D^{25}$ ), а по ординати концентрација раствора ( $c$  теж. %). Као што се види из сл. 1. линеарна зависност индекса преламања ( $n_D^{25}$ ) од концентрације, односно константност величине  $\varphi$  ( $dn/dc$ ), констатована у претходном саопштењу, претставља распрострањену, ако не и општу појаву у рефрактометриском понашању оваквих раствора. Имајући у виду и мерења В. Георгијевићеве (2) може се рећи да поменути линеарна

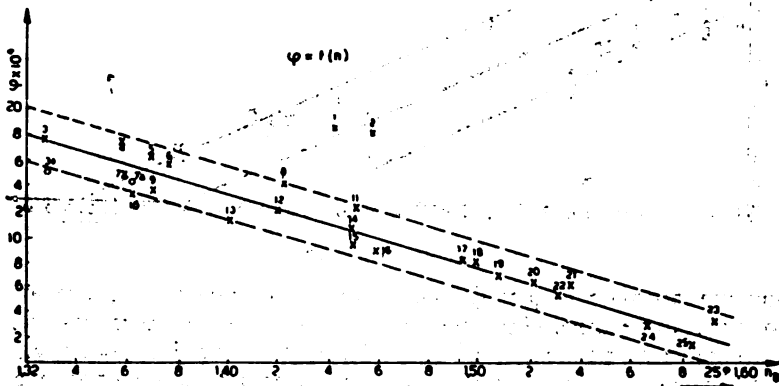
константност  $\varphi$  ( $dn/dc$ ) претставља правило, од којег постоје, ако и уопште постоје, само малобројни изузеци.

У случају етилалкохола, бензола, хлороформа и угљентетрахлорида са концентрацијама се ишло све до засићења ( $t = 25,00^\circ$ ), па је све до највиших концентрација констатована релативно добро очувана константност односа  $\varphi$ . Вредност конст.  $\varphi$ , саопштене у претходном раду (1) за ниже концентрације у овим испитиваним растварачима, стоје у доброј сагласности са вредностима исте константе одређиване сада и до концентрација засићења ( $t = 25,00^\circ$ ), као што се види из следећег поређења (табл. 1).

Таблица 1 Table

Растварач Solvent	$\varphi$ (1954)	$\varphi$ (1956)
Етилалкохол Ethyl Alcohol	0,00150 <sub>0</sub>	0,00151 <sub>0</sub>
Бензол Benzene	0,00081 <sub>5</sub>	0,00088 <sub>9</sub>
Хлороформ Chloroform	0,00188 <sub>5</sub>	0,00185 <sub>0</sub>
Угљентетрахлорид Carbontetrachloride	0,00182 <sub>9</sub>	0,00180 <sub>9</sub>

Према томе, константност вредности  $\varphi$  је добро пошрвљена за ове раствараче у области свих концентрација. Из овога би се могло закључити, да утицај концентрације на константност  $\varphi$  није нарочито знатан у испитаним случајевима, чак и уколико уопште

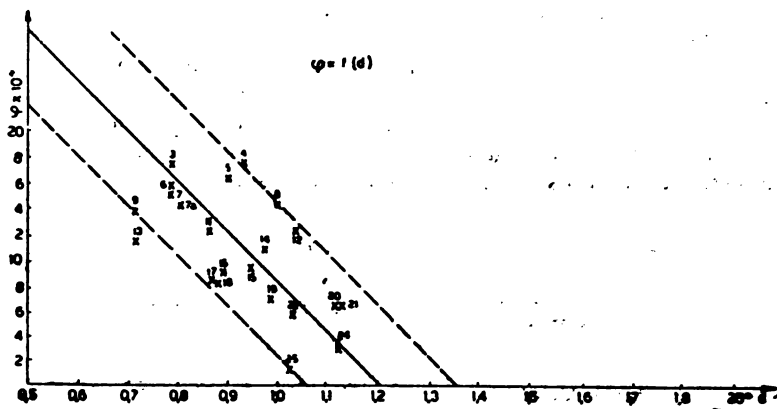


Слика 2 Figure

постоји. Нема сумње да би постојање таквих ефеката било значајно и за ближе упознавање самог карактера процеса растварања.

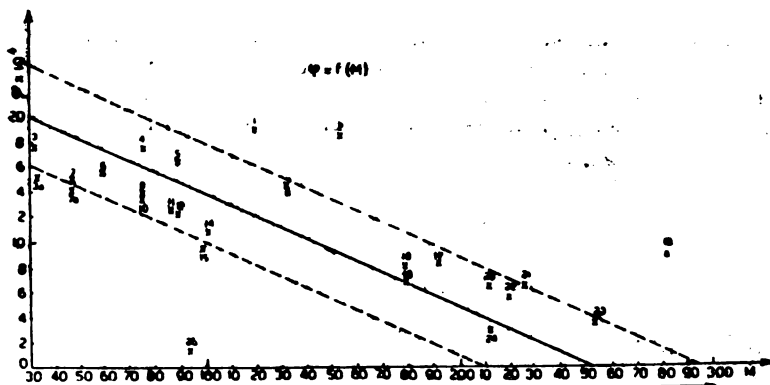


Вредности  $\varphi$  варирају у прилично широким границама са природом употребљеног растварача. Тако напр. највећу вредност  $\varphi$  има хлороформ ( $18,8 \cdot 10^{-4}$ ), а најмању показује анилин ( $1,51 \cdot 10^{-4}$ ).



Слика 3 Figure

Имајући у виду прецизност наших мерења и рефрактометриских мерења уопште, јасно је да чак и овде нађена минимална вредност  $\varphi$  (код анилина) има сасвим реално значење. Осим тога, може се уочити тенденција ка опадању вредности  $\varphi$  са индексом преламања дотичног растварача ( $n_D^{25}$ ), његовом густином ( $d_4^{25}$ ) и молекулском тежином ( $M$ ). Ово се нарочито добро види на сл. 2, 3 и 4, где су



Слика 3 Figure

уцртане вредности  $\varphi$  у функцији индекса преламања, густине и молекулске тежине. (Бројеви уз експерименталне тачке означавају раствараче по редоследу из табл. 2). Највећи број тачака групише се око јасно извученог тренда, унутар извесних граница назначених тачкасто. Из свега овога се са доста сигурности могу постулирати

где би вредности  $w'$ ,  $w''$ ,  $w'''$  и  $W$  претстављале за први мах извесне провизорне константе, у којима се можда скривају зависности од других специфичних употребљених растварача.

Систематска отступања код хлороформа и угљентетрахлорида, нарочито су, међутим, занимљива, јер  $\phi$  у тим растварачима, где је и растворљивост *p-p'-DDT*-а врло добра, има понајвећу вредност. Једино засад прихватљиво објашњење оваквог понашања тих растварача треба тражити у њиховом релативно високом садржају халогена који су познати по великом рефрактивном инкременту. У прилог оваквог тумачења може се навести и понашање бромформа, кога смо управо из ових разлога и испитивали.

Уколико важења односа (4), (5), (6) и (7) буде дефинитивно потврђено испитивањем већег броја растварача, по могућству и што боље дефинисаних по чистоти, величина  $\phi$  би добила карактер израве специфичне константе за дајући растварач. Та величина може да има димензије специфичне запремине, када се концентрација дефинише као маса у датој запремини («просторна концентрација»), па зато може да још више прецизира просторну испуњивост растварача на који се односи. Приликом својих рефрактометриских испитивања извесних физиолошких раствора *Robertson* (3) и *Löwe* (4) такође су користили величину  $\phi$ . Будући да према *Mohler*-у (5) односно *Wulff*-у (6) и код већине неорганских водених раствора константа  $\phi$  има вредност која се не удаљава много изван овде постављених граница, постоји велика вероватноћа да та константа може имати и општи значај за карактерисање процеса растварања уопште.

На основу досадашњих мерења може се истаћи као најзначајнија чињеница константност величине  $\phi$ , која је за случај органских растварача правило. Уопштавање ове чињенице на случај свих раствора и растварача, које засад није непосредно могуће, придало би константи  $\phi$  посебан значај.

Нађена зависност  $\phi$  од индекса преламања, густине и молекулске тежине растварача, иако добро уочљива код преко 20 растварача, изискује још шире потврде, да би се могле прецизније, математички, формулисати евентуалне законитости.

### И з в о г

Рефрактометриским испитивањем раствора 2-2-бис (*p*-хлорофенил) — 1-1-1-трихлоретана (*p-p'.DDT*-а) у 15 нових органских растварача потврђено је линеарно важење зависности индекса преламања ( $n$ ) од концентрације ( $c$ ) односно константност вредности  $\phi$ . У случају четири растварача (етилалкохола, бензола, хлороформа и угљентетрахлорида) константност  $\phi$  је праћена до концентрације zasiћења ( $t = 25.00^\circ$ ).

Утврђена је зависност  $\phi$  од индекса преламања ( $n$ ), густине ( $d$ )

Дискутован је значај констатованих чињеница нарочито у два смера: а) као карактеристичан за природу растварача; б) као важан за природу процеса растварања.

Природно-математички факултет  
Физичкохемијски завод  
Београд

Примљено 12 марта 1957

## S U M M A R Y

### Refractometric Investigations on 2-2-bis (p-chlorophenyl)-1-1-1-trichloroethane (p-p'-DDT) in various Organic Solvents. II

by

Slobodan Ristic and Vukica Radak

In connection with the earlier investigations (1) some new refractometric measurements in other organic solvents were made, using the same experimental technique and instrument.

The linear relationship between  $\varphi$  ( $dn/dc$ ) and concentration ( $c$ ) was confirmed for different other solutions. In a few cases, the measurements were carried until the saturation concentrations were reached. Important and interesting regularities were found among,  $\rho$ ,  $n$ ,  $d$  and  $M$ .

The results obtained were discussed in view of their analytical and theoretical interest.

Faculty of Sciences  
Institute of Physical Chemistry  
Beograd

Received March 12, 1957

### Литература

- 1) *Ристић, С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 16, 81 (1951)
- 2) *Георгијевић, В.*, Саопштење на IV Саветовању хемичара НРС, 1955
- 3) *Robertson, T. B.*, Die physik. Chemie der Proteine, Dresden, 1912
- 4) *Löwe F.*, Optische Messungen d. Chemikers u. d. Mediziners, Dresden, 282, 1954
- 5) *Mohler, H.*, Optische Methoden des Chemikers, Aarau, 1945
- 6) *Wulff P.*, Anw. Phys. Analysenverfahren i. d. Chemie, München, 1936

## ДИЈАГРАМИ ИЗОТЕРМАЛНОГ ОТПУШТАЊА ЧИСТИХ УГЉЕНИЧНИХ ЧЕЛИКА\*

од

Бранка И. Божића, Наде Видојевић и Раде Вукановић

Закаљени угљенични челици отпуштањем мењају своју структуру у широком температурном подручју и при томе у одговарајућој мери мењају и своје механичке особине. Како ове имају велики и практичан значај, а није довољно испитана њихова зависност од микроструктуре, нити је детаљније проучена промена микроструктуре за време самог отпуштања, то смо систематски испитали ове зависности са теориског и практичног гледишта.

Преглед објављених резултата разних истраживача (1, 2, 3, 4) показује да су за проучавање отпуштања употребљени разни начини испитивања. Литература је прилично обимна, па се због тога позивамо само на најважније методе које су у вези са структурним променама и променама физичких особина за време отпуштања челика.

Закаљени угљенични челици имају структуре тетрагоналног мартензита, а могу да садрже у извесној мери и чврст раствор угљеника у гама-железу у облику површински центриране кубне структуре, тзв. аустенит. Промене у физичким особинама за време отпуштања челика настају због комбинованог ефекта разлагања оба ова чврста раствора.

Структуре настале при отпуштању мартензита су прилично добро проучене и садрже - практично узето - увек извесну количину преосталог аустенита. Додуше, потапањем челика непосредно после каљења у течан ваздух може се у чистим угљеничним челицима постићи само мартензитна структура без преосталог аустенита, па се у таквим челицима могу проучавати процеси отпуштања чистог мартензита (5). Али, у пракси се такве методе не употребљавају, па се при отпуштањима челика редовно морају узети у обзир и утицаји тог преосталог аустенита.

Мартензитна структура настала при каљењу челика је термодинамички нестабилна, па већ при дужем држању на собној температури настају извесни ефекти отпуштања који се примећују

При отпуштању мартензита са повећаном температуром разликују се четири стадијума: у првом који се протеже до прибл.  $250^{\circ}$  се најпре издваја хексагонална густо сложена структура епсилон-карбида жезла (5, 7, 8, 9, 10), који се при дугом времену отпуштања делом преображава у цементит, што указује на то да не постоји равнотежа. Међутим, у овом стадијуму се још не мења структура преосталог аустенита. У другом стадијуму отпуштања, приближно између  $230$  и  $280^{\circ}$ , при чистим угљеничним челицима започиње разлагање преосталог аустенита. При врло дугом времену отпуштања може оно започети већ и при  $150^{\circ}$ . У трећем стадијуму отпуштања, између  $260$  и  $360^{\circ}$ , који може и раније да започне, дешава се преображај епсилон-карбида у цементит. Чист цементит се јавља тек изнад  $360^{\circ}$  и то најпре у облику субмикроскопских плочица чија је равна кристализације (100). У четвртном стадијуму отпуштања, а разумљиво већ и у трећем при дугом времену отпуштања, ове плочице делом расту а делом се растварају. При томе се мења и расподела цементита утолико, што се број карбидних честица умањује, оне постају веће а расподељују се на границама кристалних зрна (5, 11, 12). Разумљиво је да при овом рашћењу цементита морају не само да дифундују атоми угљеника који су због мањег атомског волумена покретљивији, већ такође и атоми жезла. Ови последњи започињу дифузију на прибл.  $200^{\circ}$ , но, измена места у основној решетци жезла значи уједно и опорављање деформисане решетке, тј. уклањају се унутрашња напрезања а метал постаје мекши.

Како од структура, тј. конфигурација атома у решетки зависе особине метала, то се настојало да се пронађу првенствено зависности механичких особина од микроструктурних промена (13, 14, 15, 16). Али, нажалост, промене у механичким особинама су у литератури дате као функција температуре за неко произвољно одабрано време отпуштања; штавише, и резултати за тврдоћу не обухватају на систематски начин утицај угљеника у челицима. Изузетак је рад *Hollomon-a* и *Jaffe-a* (16), који даје свестраније податке о променама тврдоће на разним температурама, али је рад врло непрегледан, јер садржи неке специфичне параметре добијене из закона дифузије угљеника, тако да се резултати могу тешко практично да користе.

Из тих разлога смо настојали да систематски одредимо зависности између промена тврдоће и микроструктура за време изотермалног отпуштања закаљених челика обухватајући такође и утицај садржине угљеника, водећи при томе рачуна о практичном коришћењу резултата.

### Начин рада

#### Материјал. Припрема и термичка обрада узорак

Употребљени челици су чисти угљенични, а израђени су у базним SM-пешима у Железари Зеница. Њихов састав је приказан у таблци 1.

Узорци на којима се испитивала тврдоћа и микроструктура одржавани су 10 минута на  $50^{\circ}$  изнад одговарајуће Аз-температуре, а затим су закаљени природним одмором при  $-4^{\circ}$ . Сваки узор

термичкој обради (изотермалном отпуштању) после које се закалио у води. Употребљене температуре за термичку обраду биле су: 125, 250, 350, 450, 550 и 650°, а време отпуштања 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 270 и 360 минута.

Таблица 1 *Tabelle*

Ознака Bezeichnung	Хемиски састав у % — Chemische Zusammensetzung						Темп. аустенитизације (каљења) Austenitierungstemperatur
	C	Si	Mn	P	S	Cu	
0,1 % C	0,09	—	0,42	0,012	0,033	0,16	940°
0,2 % C	0,19	—	0,39	0,026	0,045	0,21	920°
0,3 % C	0,28	0,15	0,54	0,010	0,049	0,23	900°
0,4 % C	0,43	0,28	0,72	0,022	0,045	0,067	840°
0,5 % C	0,53	0,22	0,68	0,024	0,033	0,25	800°

Припрема узорака за микроскопско испитивање извршена је механичким полирањем, а затим наједањем алкохолним раствором азотне (2 %) и пикријске (4 %) киселине.

После микроскопског испитивања измерена је тврдоћа на апарату по *Vickers*-у тако да је извршено 10 отисака и узета аритметичка средина.

### Експериментални резултати

#### Општи опис микроскопског

Изотермално отпуштање испитиваних челика показало је структуре које су потпуно у складу са општом теоријом отпуштања челика.

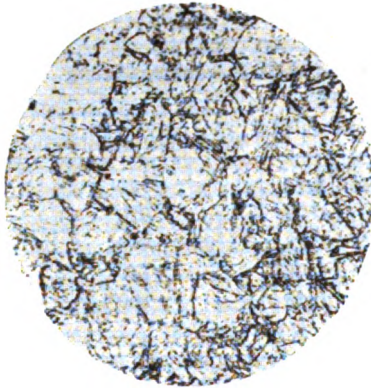
Занимљиво је, међутим, да челици са мањим садржајима угљеника и при вишим температурама изотермалног отпуштања показују извесне специфичности у структури феритне основе. У овим узорцима (слике 1 до 10) се виде подручја која се јављају као субзрна у примарним аустенитним зрнима и изгледа да су у вези са мартензитном структуром која је постојала пре отпуштања.

Постоје докази, према раду *Entwisle-a* и *Hirsch-a* (17), да за време промене феритне основе игличаста подручја губе свој контраст и постају мање изразита, тј. постају дифузна. У исто време се јављају границе субзрна, која постепено расту у већа равноосна зрна. Због тога изгледа да постоји видљив доказ о једновременом расту зрна и рекристализацији феритних зрна.

#### Мерења тврдоће по *Vickers*-у

Измерена тврдоћа испитиваних челика при изотермалном отпуштању на разним температурама приказана је на сл. 11 (а до е) у зависности од трајања отпуштања. Испитани челици показују познат линеаран однос између тврдоће и логаритма времена отпуштања.

Структуре изотермалног отпуштања челика са 0,1% С  
 Die Strukturen des Isothermalanlassens des Stahles mit 0,1% C



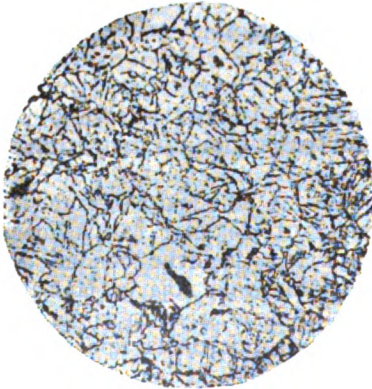
450:1 Нитал (1%) T = 350° t = 120'

Сл. 1 Abb.



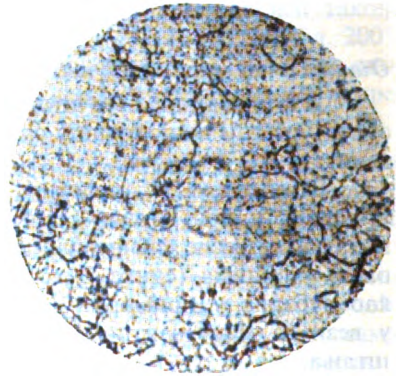
450:1 Нитал (1%) T = 450° t = 360'

Сл. 2 Abb.



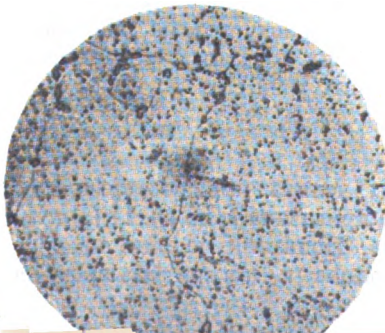
450:1 Нитал (1%) T = 550° t = 2'

Сл. 3 Abb.



450:1 Нитал (1%) T = 550° t = 360'

Сл. 4 Abb.



450:1 Нитал (1%) T = 650° t = 360'

- Сл. 1 Трустит отпуштања
- Сл. 2 Сорбит отпуштања
- Сл. 3 Сорбит отпуштања
- Сл. 4 Сорбит отпуштања
- Сл. 5 Зрнасти перлит

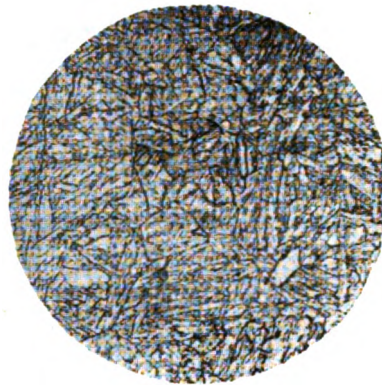
- Abb. 1 Anlasstroostit
- Abb. 2 Anlassorbit
- Abb. 3 Anlassorbit
- Abb. 4 Anlassorbit

Структуре изотермалног отпуштања челика са 0,2% C  
 Die Strukturen des Isothermalanlassens des Stahles mit 0,2% C



Сл. 6 Abb.

450:1 Нитал (1%) T - 350° t - 360°



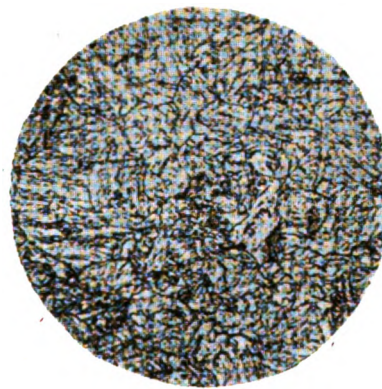
Сл. 7 Abb.

450:1 Нитал (1%) T - 450° t - 2'



Сл. 8 Abb.

450:1 Нитал (1%) T - 450° t - 360°

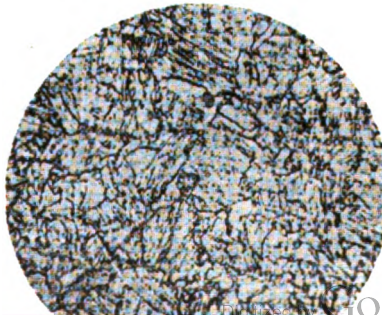


Сл. 9 Abb.

450:1 Нитал (1%) T - 550° t - 5'

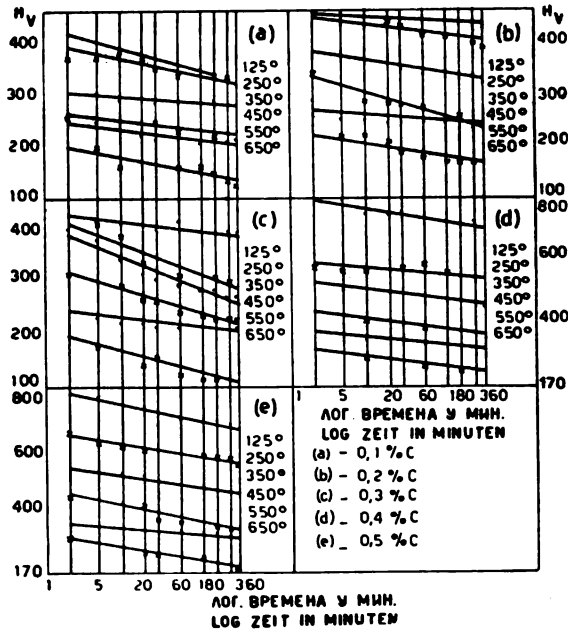
- Сл. 6 Сорбит отпуштања  
 Сл. 7 Трустит отпуштања  
 Сл. 8 Сорбит отпуштања  
 Сл. 9 Сорбит отпуштања  
 Сл. 10 Сорбит отпуштања

- Abb. 6 Anlassorbit  
 Abb. 7 Anlasstroostit  
 Abb. 8 Anlassorbit



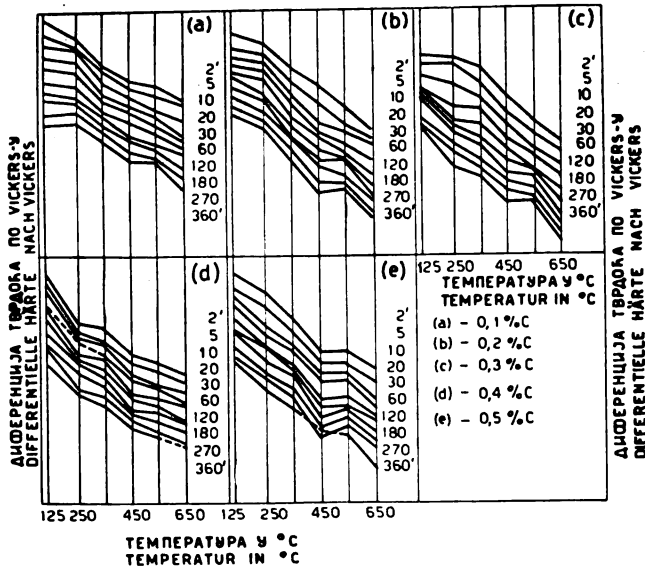
Нитал (1%) T - 550° t - 20'





Слика 11 Abb.

Утицај изотермалног опуштања разних челика на температурама 125, 250, 350, 450, 550 и 650° на тврдоћу по *Vickers*-y.  
 Einfluss des isothermen Anlassens verschiedener Kohlenstoffstähle bei 125, 250, 350, 450, 550 und 650° auf die Härte nach *Vickers*.



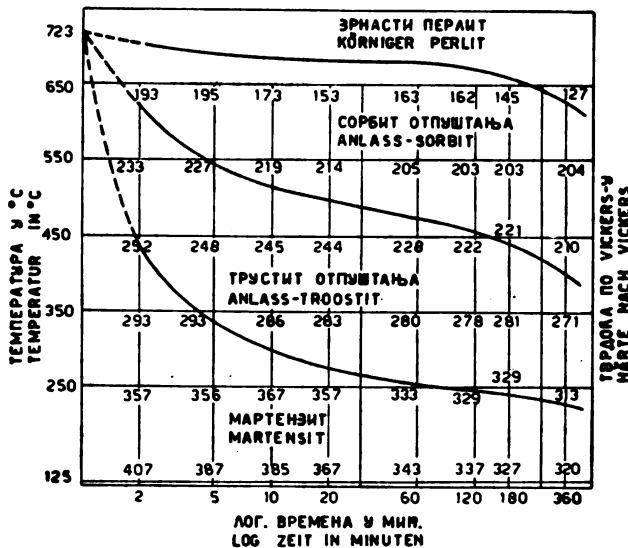
Слика 12 Abb.

Тиференцијални дијаграм тврдоћа по *Vickers*-y на разним температурама

Из дијаграма на сл. 12 се види: 1) да се на 250° повећава тврдоћа у челицима са 0,1 и 0,2 % C са временом отпуштања све до приближно 20 минута, а после тога постепено опада. Код челика са 0,3 % C тај ефекат престаје после 10 минута, а у челику са 0,5 % C престаје већ после 5 минута. Код челика са 0,4 % C се тај ефекат није могао приметити; 2) при 350° се повећава тврдоћа у челицима са 0,3 % C после 10 минута изотермалног отпуштања, док се код челика са 0,5 % C то примећује после 5 минута, а после тога тврдоћа постепено опада. У челику са 0,4 % C се тај ефекат одмах јавља; 3) на 550° се повећава тврдоћа у челицима са 0,1, 0,2 и 0,3 % C после 30 минута отпуштања, у челику са 0,4 % C се то примећује после 10 минута, а у челику са 0,5 % C одмах.

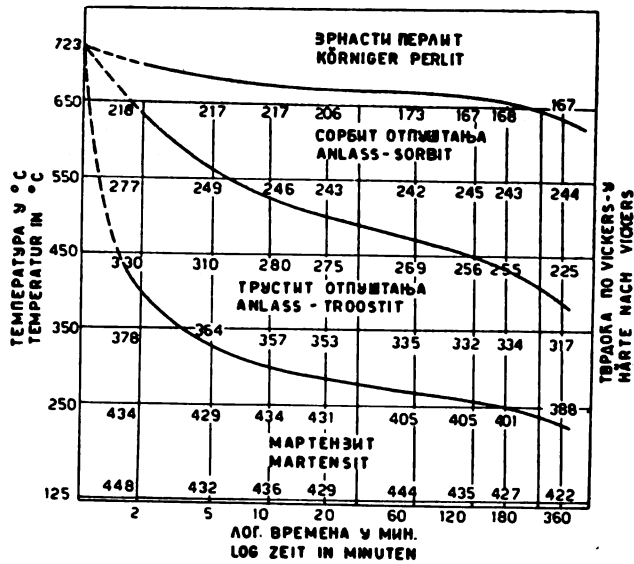
### Зависнось тврдоће од микроструктуре

Да би се систематски одредиле зависности тврдоће по Vickers-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљених челика, обухватајући и утицај садржине угљеника, израђени су дијаграми на сл. 13—17, који приказују те зависности.



Слика 13 Abb.

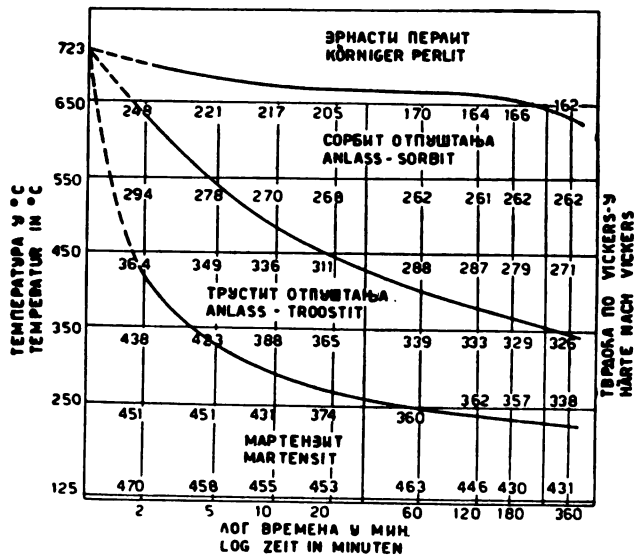
Зависност тврдоће по Vickers-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљеног челика са 0,1 % C.



Слика 14 Abb.

Зависност тврдоће по Vickers-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљеног челика са 0,2 % C.

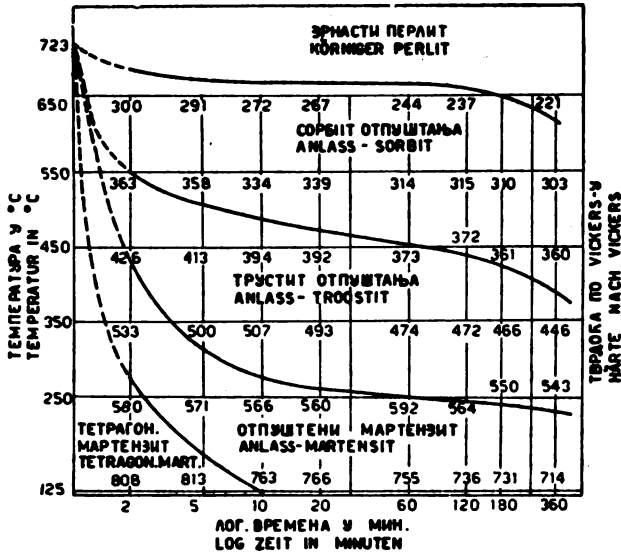
Die Beziehung zwischen Vickers-härte und Mikrostruktur bei isothermen Anlassen gehärteten Kohlenstoffstahles mit 0,2 % C.



Слика 15 Abb.

Зависност тврдоће по Vickers-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљеног челика са 0,3 % C.

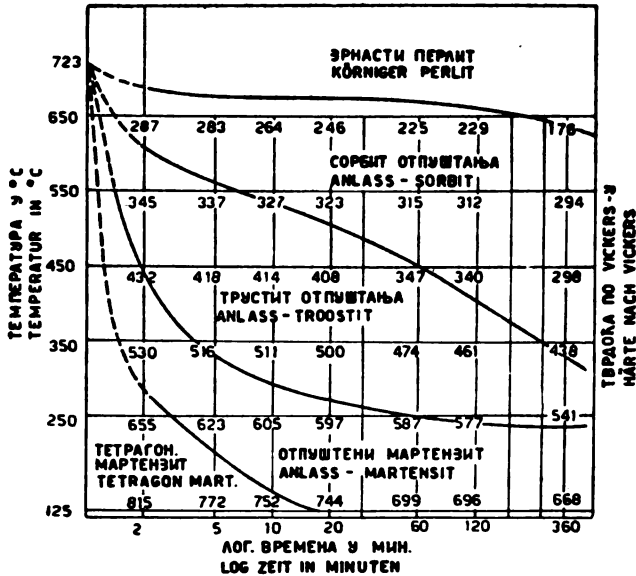
Die Beziehung zwischen Vickers-härte und Mikrostruktur bei isothermen Anlassen



Слика 16 Abb.

Зависност тврдоће по *Vickers*-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљеног челика са 0,4 % C.

Die Beziehung zwischen *Vickers*-härte und Mikrostruktur bei isothermen Anlassen gehärteten Kohlenstoffstahles mit 0,4 % C.



Слика 17 Abb.

Зависност тврдоће по *Vickers*-у од микроструктуре за време изотермалног отпуштања закаљеног челика са 0,5 % C. Digitized by Google

Die Beziehung zwischen *Vickers*-härte und Mikrostruktur bei isothermen Anlassen

### *Дискусија резултата и објашњење*

Претходно приказани експериментални резултати објашњавају два важна и потпуно различна проблема. Наиме, допуњују наше знање о кинетици изотермалног отпуштања чистих угљеничних челика, а засебно дају однос између промена механичких особина и микроструктура које се јављају. Због тога тумачење добијених резултата издвајамо према два аспекта овог процеса изотермалног отпуштања.

#### *Кинетика изотермалног процеса отпуштања челика*

Узимајући у обзир оно што је у уводу речено, могло би се закључити да се из сл. 12 при  $250^{\circ}$  види преображај преосталог аустенита најпре у мартензит (због тога повећање тврдоће), а затим даљим загревањем у даље продукте распада. Ово потврђује и посматрање са временом, пошто стварање накнадног мартензита пролази кроз јасно видљив максимум. Поред тога може да се уочи да се са повећаним садржајем угљеника, уз једнаке остале услове, количина преосталог аустенита смањује.

У теориском погледу је дијаграм на сл. 12 утолико важнији што се помоћу њега први пут могу количине заосталог аустенита квантитативно да обухвате, пошто се разлика у тврдоћи искључиво односи на његов преображај у мартензит.

У практичном погледу је дијаграм на сл. 12 важан, пошто се помоћу њега могу да израчунају доцније деформације (витоперења) закаљених предмета са врло тачним димензијама, на пример: при изради прецизних апарата за мерење и сл.

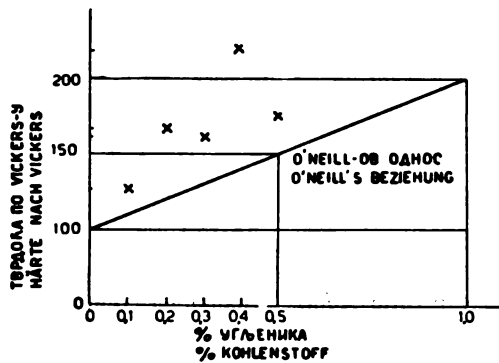
Из сл. 12 може да се закључи да се при  $350^{\circ}$  повећава тврдоћа услед постепеног разлагања епсилон-карбида у цементит, што је у сагласности са постојећом теоријом о отпуштању челика. Поред тога, примећује се да се на  $550^{\circ}$  поново повећава тврдоћа у свим челицима, и то у оним са мањим садржајем угљеника после извесног дужег времена (инкубациони период), а при већим садржајима угљеника одмах при отпуштању или после релативно кратког инкубационог периода. Овај пораст тврдоће се може објаснити издвајањем растворених нитрида и карбида у челику (т. зв. кртост при  $550^{\circ}$ ), које се врши, како је познато, управо у том температурном подручју. Наравно, што има више угљеника, то је и инкубациони период краћи.

#### *Односи између промена механичких особина и микроструктура*

Једноставан однос између тврдоће и микроструктуре у двофазним легурама које је пронашао *O' Neill* (18) каже да је тврдоћа пропорционална релативним количинама обе присутне фазе. Ово значи да тврдоћа челика опада отпуштањем на минималну вредност, која зависи од садржаја угљеника. Код се тврдоћа најмекшег

зависности од садржаја угљеника (сл. 18) види се да тачке, додуше, леже близу линије која повезује тврдоћу ферита ( $100 H_v$ ) и цементита ( $800 H_v$ ) и која претставља *O'Neill*-ов однос, али је неслагање прилично велико. Наши резултати из дијаграма на сл. 11 указују на то, да коначна »минимална тврдоћа« не може да се постигне; изгледа да је разлог за ово што величина отиска дијамантне пирамиде у грубим структурама, на основи којег се одређује тврдоћа, претставља проблем за себе.

Промене тврдоће које настају за време изотермалног отпуштања могу се посматрати као функције времена и температуре, или као функције микроструктуре. Први начин посматрања,



Слика 18 Abb.

Утицај састава на тврдоћу легура система  $Fe-Fe_3C$  (према предлогу *O'Neill*-а) у поређењу са минималном тврдоћом добијеном изотермалним отпуштањем угљеничних челика са 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 % C.

Der Einfluss der Zusammensetzung auf die Härte der Legierungen im System  $Fe-Fe_3C$  (nach *O'Neill's* Vorschlag) im Verhältnis zur Minimalhärte isotherm angelassener Kohlenstoffstähle mit 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 % C.

премда има своје добре стране, је засада чисто емпириски. Међутим, други метод залази више у суштину. Због тога смо покушали оба начина да сјединимо у једну слику (сл. 13—17) која би била особито погодна у практичном погледу, тј. да се из дијаграма може непосредно да прочита и време и температура потребна да постигне одређена микроструктура са најповољнијим механичким особинама.

### И з в о г

Систематски је испитана зависност између микроструктуре и тврдоће отпуштених простих угљеничних челика (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 % C) при различитим температурама и времену отпуштања.

повећање тврдоће на  $250^{\circ}$  доказ за преображај заосталог аустенита и једновремено његова квантитативна мера. У сагласности са постојећом теоријом о отпуштању челика стоји и чињеница о повећању тврдоће на  $350^{\circ}$  — што одговара прелазу епсилон-карбида у цементит — као и пораст тврдоће на  $550^{\circ}$  као последица издвајања растворених нитрида и карбида.

Зависност између температуре и времена отпуштања, односно структуре отпуштања, према тврдоћи дата је за испитиване врсте челика на сл. 3 до 7. Ови дијаграми су врло погодни у практичном погледу, јер се из њих могу директно да прочитају услови отпуштања — температура и време — за постизање одређене микроструктуре са потребним механичким особинама.

Технолошки факултет  
Металуршки завод  
Београд

Примљено 30 јануара 1957

## ZUSAMMENFASSUNG

### Isotherme Zeit-Temperatur-Anlass-Schaubilder reiner Kohlenstoffstähle

von

Branko I. Božić, Nada Vidojević und Rada Vukanović

Die Beziehung zwischen der Mikrostruktur und Härte reiner angelassener Kohlenstoffstähle (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 und 0,5% C) wurden systematisch, bei verschiedenen Temperaturen und Anlasszeiten, von theoretischen und praktischen Standpunkte untersucht.

Auf Grund differenzieller Härtekurven nach Vickers bei verschiedenen Anlasstemperaturen (Abb. 2) konnte man den Härteanstieg bei  $250^{\circ}$  als quantitativen Beweis für die Umwandlung des Restaustenits feststellen. Im Einklang mit der Theorie der Anlassvorgänge des Stahles ist auch der experimentell gefundene Härteanstieg bei  $350^{\circ}$ , was der Umwandlung des Epsilonkarbids in Zementit entspricht; und ebenfalls der Härteanstieg bei  $550^{\circ}$ , der als Ausscheidung gelöster Nitride und Karbide anzusprechen ist.

Die Beziehungen zwischen Temperatur und Anlasszeit, bzw. der Anlassmikrostrukturen und Härte, sind für die untersuchten Stähle in Abb. 3 bis 7 zusammengefasst. Diese Schaubilder sind in praktischem Hinblick sehr zweckmässig, da sie unmittelbar den Einfluss der Anlasstemperatur und Anlasszeit auf die Erzielung bestimmter Mikrostruktur, sowie auch gesuchter mechanischer Eigenschaften, gestatten.

## Литература

- 1) *Epstein, S.*; The Alloys of Iron and Steel; vol. 1 (1936), New York, McGraw-Hill Book Co., Inc.
- 2) *Jack, K. H.*, J. Iron and Steel Inst., **169**, 26 (1951)
- 3) *Jack, K. H.*, J. Iron and Steel Inst., **170**, 254 (1952)
- 4) *Owen, W. S.*, J. Iron and Steel Inst., **177**, 445 (1954)
- 5) *Lement, B. S., Averbach, B. L., Cohen, M.*, Trans. Am. Soc. Met., **16**, 851 (1954)
- 6) *Krainer, H.*, Arch. Eisenhüttenw., **22**, 53 (1951)
- 7) *Арбузов, М., Курдјумов, Г. В.*, Журнал Техническој Физики (СССР), **10**, 1093 (1940)
- 8) *Jack, K. H.*, J. Iron and Steel Inst., **168**, 26 (1951)
- 9) *Crangle, J., Sucksmith, W.*, J. Iron and Steel Inst., **168**, 141 (1951)
- 10) *Roberts, C. S., Averbach, B. L., Cohen, M.*, Trans. Am. Soc. Met., **16**, 576 (1953)
- 11) *Trotter, J., McLean, D.*, J. Iron and Steel Inst., **163**, 9 (1949)
- 12) *Lement, B. S., Averbach, B. L., Cohen, M.*, Trans. Am. Soc. Met., **47**, 291 (1955)
- 13) *Bain, E. C.*: Functions of the Alloying Elements in Steel; 1943, Cleveland, Ohio, Am. Soc. Met.
- 14) *Austin, C. R., Norris, B. S.*, Trans. Am. Soc. Met., **26**, 788 (1938)
- 15) *Engel, E. H.*, Trans. Am. Soc. Met., **27**, 1 (1939)
- 16) *Hollomon, J. H., Jaffe, L. D.*, Trans. AJME, **162**, 223 (1945)
- 17) *Entwisle, A. R.*, J. Iron and Steel Inst., **169**, 36 (1951); *Hirsch, P. B.*, Trans. AJME **38**
- 18) *O'Neill, J.* Iron and Steel Inst., **173**, 404 (1955); **177**, 351 (1954)



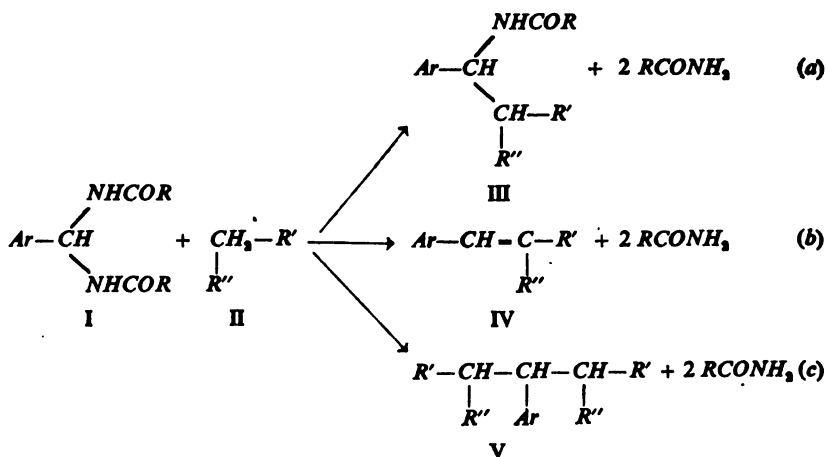


О РЕАКЦИОНИМ СПОСОБНОСТИМА БИСАМИДА. XII\*.  
 РЕАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ БИСАМИДА С БЕНЗИЛЦИЈА-  
 НИДОМ, БАРБИТУРНОМ КИСЕЛИНОМ  
 И 2,5-ДИКЕТОПИПЕРАЗИНОМ

од

Борђа Стефановића, Петра Прекајског и Михаила Љ. Михаиловића

На основу досадашњих испитивања утврђено је да ароматични бисамиди (I) лако реагују с једињењима која садрже активне метин- или метиленске групе (II), при чему се издвајају један или оба амидна остатка те постају било ациламино-једињења типа III или бензилидендеривати IV или V:

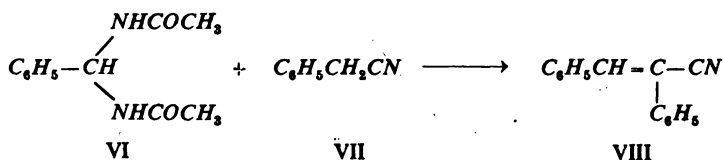


Ток реакције зависи како од самог бисамида тако и од природе једињења с активном метиленском групом. Ако бисамид не садржи супституенте у бензоловом језгру, као *N,N'*-бензилиденбисацетамид (I;  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ), он се кондензује с етилестром нитросирћетне киселине (1), с нитрометаном (2), с ацетсирћетним естром (3), с малонским естром (4), с фенолима и  $\beta$ -нафтолом (5)

и с *N,N*-диалкилдериватима анилина (6) према једначини (а), дајући производе типа III. Међутим, с етилестром цијансирћетне киселине (7) и с роданином (8) реакција се врши према једначини (b) и добивају се незасићена једињења IV, а с α-нафтолом (5) и с *N,N*-диалкиланилинима (под промењеним реакционим условима) (6) постају такође једињења типа V [реакција (c)]\*. Посебно треба поменути хипурну киселину, односно одговарајући азлактон, 2-фенил-5-оксазолон, с којим бензилиденбисацетамид реагује на два начина према једначинама (а) и (b), при чему постају »засићени« и »незасићени« азлактони (9). Ако се у бензоловом језгру ароматичног бисамида (I) налазе супституенти, они могу, у извесним случајевима, што зависи од њихове природе, у знатној мери утицати на ток реакције (2, 9, 10, 11).

Настављајући проучавања о реакционим способностима бисамида, у овом раду испитиване су реакције *N,N'*-бензилиденбисацетамида с неким новим класама једињења која садрже активне метиленске групе, и то с бензилцијанидом, барбитурном киселином и 2,5-дикетопиперазином.

Бензилцијанид (VII), чија је метиленска група у многим случајевима веома реактивна, није реаговао с *N,N'*-бензилиденбисацетамидом (VI) при загревању у глацијалној сирћетној киселини, у анхидриду сирћетне киселине, у пиридину с додатком пиперидина, нити у затопљеној цеви. Међутим, при обичном загревању компонента на 185°, после више часова, добивена је мала количина (11 %) нитрила α-фенилциметне киселине (VIII), поред непромењеног бисамида и бензилцијанида. Такође је изоловано и нешто бензалдехида и ацетамида.



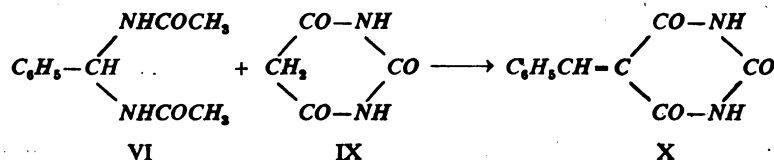
С обзиром да се у овој и у другим кондензацијама с *N,N'*-бензилиденбисацетамидима јавља бензалдехид у реакционом производу, то је *N,N'*-бензилиденбисацетамид загреван на температури тачке топљења (три часа) после чега је извршена дестилација стопљеног производа. Изоловане су разне компоненте, међу којима ацетонитрил (5,6 %), сирћетна киселина (15,1 %), бензалдехид (16 %) и ацетамид (37,6 %). Мада сâм бензалдехид не даје с бензилцијанидом после пет часова загревања на 185°—186° нитрил α-фенилциметне киселине (VIII), не може се *a priori* тврдити да при кондензацији *N,N'*-бензилиденбисацетамида с бензилцијанидом, бензалдехид који постаје распадањем бисамида не реагује директно

с бензилцијанидом дајући нитрил  $\alpha$ -фенилциметне киселине, јер могуће је да у овом случају остали деградациони производи утичу каталитички на ток реакције.

Сл

У овом случају, дакле,  $N,N'$ -бензилиденбисацетамид реагује према једначини (b), и даје, истина у малом приносу, исти дериват (IV, односно VIII) који се добива кондензацијом бензилцијанида с бензалдехидом у присуству база (12, 13).

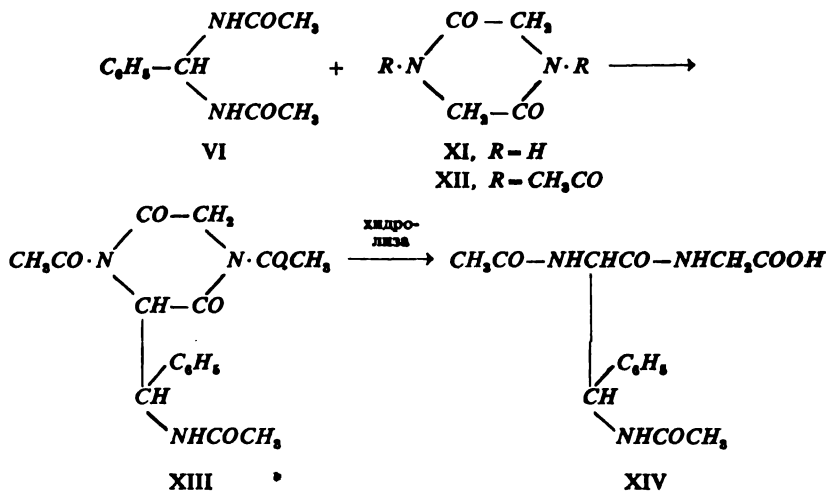
За разлику од бензилцијанида, барбитурна киселина (IX) се лако кондензује с  $N,N'$ -бензилиденбисацетамидом (VI) у глацијалној сирћетној киселини, при чему је добивена 5-бензилиденбарбитурна киселина (X), у приносу од 91 %. Директним стапањем компонената у отсуству растварача постаје такође 5-бензилиденбарбитурна киселина, у истом приносу, само је сирови производ нечистији. Ако се кондензација врши у анхидриду сирћетне киселине принос је знатно нижи (51 %), а добивена сирова 5-бензилиденбарбитурна киселина садржи и 5-ацетилбарбитурне киселине, која иначе постаје при загревању барбитурне киселине у анхидриду сирћетне киселине (14).



И у овом случају, дакле,  $N,N'$ -бензилиденбисацетамид реагује према једначини (b) и даје бензилиден-дериват (IV, односно X) који се добива и директном реакцијом барбитурне киселине с бензалдехидом (15).

2,5-Дикетопиперазин (XI) садржи две метиленске групе, које би теориски обе могле реаговати с бисамидом. Међутим, утврђено је да при кондензацији с  $N,N'$ -бензилиденбисацетамидом (VI) у анхидриду сирћетне киселине реагује само један амидни остатак бисамида с једном метиленском групом 2,5-дикетопиперазина при чему се истовремено ацетилују оба амидна азота хетероцикличног прстена, те се добива, у приносу од 29 %, 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазин (XIII). Ова супстанца није досада била описана у литератури. Покушај да се кондензација бисамида с 2,5-дикетопиперазином врши у глацијалној сирћетној киселини или директним стапањем компонената, како би се добио производ типа XIII али без ацетил-група на амидном азоту није пошао за руком; изоловани су натраг 2,5-дикетопиперазин бисамид и његови деградациони производи (такође и приличне количине диацетимида). Да би се побољшао принос у једињењу XIII, 2,5-дикетопиперазин је најпре ацетилован, па је затим тако добивени 1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазин (XII) (16) кондензован с  $N,N'$ -бензилиденбисацет-

киселине најбољи принос 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина (XIII) износио је свега 22 %, дакле био је мањи од приноса добивеног при кондензацији 2,5-дикетопиперазина с бисамидом у анхидриду сирћетне киселине.



Као што се види  $N,N'$ -бензилиденбисацетамид (VI) реагује с 2,5-дикетопиперазином (XI) односно његовим диацетилдериватом XII према једначини (а), при чему у реакцију улази само једна метиленска група 2,5-дикетопиперазина и издваја се један амидни остатак бисамида па се добија ациламино-дериват типа III (тј. једињење XIII).

Парцијалном алкалном хидролизом једињења XIII, под сличним условима које су применили *Fischer* и *Schrauth* код глицил-*l*-тирозинанхидрида (17) врши се отварање дикетопиперазинског прстена само на једном месту и истовремено елиминавање једне ацетилгрупе па је добијен [ $N$ -ацетил-(3-ацетиламино)-3-фенилаланил]глицин (XIV) у квантитативном приносу. Овај нови супституисани полипептид није реаговао с нинхидрином јер су му амино-групе ацетиловане.

### Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане

*Кондензација N,N'*-бензилиденбисацетамида (VI) с бензилицијанидом (VII)

Смеса 54,2 g (0,46 мола) бензилицијанида и 95,5 g (0,46 мола)  $N,N'$ -бензилиденбисацетамида, загревана је 7 часова на 185°. Охлађеној маси додато је етра (око 500 ml) после чега је цеђењем одвојено 37,9 g неизреагованог бисамида (који се не раствара у етру). После дужег хлађења на  $-20^\circ$  изоловано је још 3,6 g бисамида. Даљим стајањем на  $-20^\circ$  изоловано је још 3,6 g бисамида. Даљим стајањем на  $-20^\circ$  изоловано је још 3,6 g бисамида. Даљим стајањем на  $-20^\circ$  изоловано је још 3,6 g бисамида.

уља предестилван је под смањеним притиском. Прва фракција до 126° (11 *mm*) састојала се углавном од смесе бензилпијанида и бензалдехида (33,7 *g*) који су квалитативно доказани. Фракција која је прелазила у широком интервалу 126°—240° (11—19 *mm*) била је жута и највећи њен део одмах је очврсно. Добивено је 10 *g* (10,5%) сировог *ниџрила*  $\alpha$ -фенилциметне киселине (VIII). После једне кристализације из етилалкохола, топи се на 85,5° и не показује депресију тачке топљења у смеси с нитрилом  $\alpha$ -фенилциметне киселине који је добијен по *Walter-y* (13).

**Кондензација *N,N'*-бензилиденбисацетамиди (VI) с барбитурном киселином (IX)**

**А.** У *глицеролној сирћетној киселини*. — Смеса од 6,4 *g* (0,05 мола) анхидроване барбитурне киселине, 10,3 *g* (0,05 мола) *N,N'*-бензилиденбисацетамиди и 80 *ml* глицеролне сирћетне киселине, загревана је 15 минута на 140°, а затим још 1 час на 130° (температура уљаног купатила). Охлађени реакциони производ сила се у хладну воду (око 800 *ml*) и после 30 минута талог се цеди на пумпи. Добивено је 9,86 *g* 91,3% 5-бензилиденбарбитурне киселине (X), т.т. 259°. У смеси с 5-бензилиденбарбитурном киселином добијеној директно из бензалдехида и барбитурне киселине (15) није показивала депресију тачке топљења.

**Б.** *Толуеном*. — Анхидрована барбитурна киселина 0,64 *g* (0,005 мола) и 1,03 *g* (0,005 мола) *N,N'*-бензилиденбисацетамиди загревани су 1 час на 190°—200°, при чему смеса прво јако омекша, а затим очврсне. Реакциони производ је изагран алкохолем и етром и добијено је 0,98 *g* (90,8%) сирове киселине X, т.т. 254°—255°. После једне кристализације из глицеролне сирћетне киселине топи се на 256,5°—257°. Чиста киселина се топи на 256° (15).

**В.** У *анхидриду сирћетне киселине*. — Смеса анхидроване барбитурне киселине 1,28 *g* (0,01 мол) и 2,06 *g* (0,01 мол) *N,N'*-бензилиденбисацетамиди у 14 *ml* анхидрида сирћетне киселине, загревана је 1 час на 130° (температура уљаног купатила), а затим је рађено као под А. Добивено је 1,1 *g* (50,9%) 5-бензилиденбарбитурне киселине (X), т.т. 253°. Тачка топљења смесе са синтетичком 5-бензилиденбарбитурном киселином била је 255°.

**Кондензација *N,N'*-бензилиденбисацетамиди (VI) с 2,5-дикетопиперазином (XI)**

Смеса од 4 *g* (0,035 мола) 2,5-дикетопиперазина, 7,2 *g* (0,035 мола) *N,N'*-бензилиденбисацетамиди и 40 *ml* анхидрида сирћетне киселине, загревана је 12 часова на 165°—168°. Анхидрид је затим предестилван под смањеним притиском, а реакциони производ, у облику густе, мрке, лепљиве масе, растворен је у топлом етру уз енергично мешање. Овом раствору додавано је толико петролетра (фракција до 40°) да се створе два јасна слоја. Растварачи су уклоњени пипетом, а остатак је опет суксесивно третиран етром и петролетром (3—4 пута) као што је горе описано. На тај начин, реакциони производ је скоро потпуно ослобођен анхидрида сирћетне киселине, малих количина бензалдехида и диацетимида. Мрклом уљастом остатку додата је иста запремина етра и смеса је енергично трљана стакленим штапићем да би се изазвала кристализација. Међутим, како је издвојени производ прилично лепљив и тешко се цеди, то је још у току трљања потребно додати два пута по 0,4 *ml* етилалкохола при чему супстанца добро кристалише и лако се цеди. (Количина алкохола потребна за ову кристализацију може да варира у малим границама, али не треба употребљавати вишак, јер се тиме смањује принос). Добивено је 3,52 *g* (29,1%) 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацети-2,5-дикетопиперазина (XIII), отворено мрке боје, т.т. 182°—186°. После једне кристализације из алкохола супстанца се топи на 190,5°. Даљом кристализацијом тачка топљења се не повећава.

**Анализа:**

Израчунато за  $C_{17}H_{19}O_5N_3$  (345,34): C% 59,12; H% 5,55; N% 12,17.

Нађено: C% 59,19; H% 5,57; N% 12,6.

Дијацетимид ( $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ) који постаје при реакцијама (18) бисацетамиди у анхидриду сирћетне киселине доказан је у овом случају на следећи начин. Сирови реакциони производ после удаљавања анхидрида сирћетне киселине у вакуму, екстрахован је петролетром (фракција до 40°). Удаља-

**Анализа:**Израчунато за  $C_4H_7O_2N$  (101,10) :  $N\%$  13,85.Нађено:  $N\%$  13,82.**Кондензација  $N,N'$ -бензилиденбисацетамиди (VI) с 1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазином (XII)**

Смеса од 5,94 g (0,03 мола) 1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина, добијеног ацетиловањем 2,5-дикетопиперазина по *Franchimont*-у и *Friedmann*-у (16), 16,8 g (0,03 мола)  $N,N'$ -бензилиденбисацетамиди и 35 ml анхидрида сирћетне киселине, загревана је 7 часова на  $160^\circ$ . Изоловање супстанце вршено је као при кондензацији 2,5-дикетопиперазина. Добијено је 2,3 g (22,2%) 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина (XIII), т.т.  $180^\circ$ — $186^\circ$ . После једне кристализације из етилалкохола, тачка топљења је повишена на  $191^\circ$ . Смеса са производом добијеним кондензацијом 2,5-дикетопиперазина с  $N,N'$ -бензилиденбисацетамидом, не показује депресију тачке топљења.

**Алкална хидролиза 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина (XIII)**

3-( $\alpha$ -Ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазин 4 g, (0,0116 мола) третиран је с 40 ml  $N$  раствора натријумхидроксида и остављен 17 часова на обичној температури. Затим је додата еквивалентна количина  $N$  раствора сумпорне киселине и 500 ml апсолутног алкохола. Издвојени натријумсулфат процеђен је после 1 часа и алкохолни филтрат концентрован под смањеним притиском на малу запремину. Остатак је преручен у шољу за испаравање и преостали етилалкохол испарен до сува. Добијена је скоро безбојна лепљива маса, која је кристалисала при трљању стакленим штапићем, а у присуству врло мале количине етилалкохола. После стајања од више часова, смеса је третирана петролетром и процеђена (изапирање талога петролетром и декантовање вршено је до нестанка мириса сирћетне киселине). Добијено је 4,05 g [ $N$ -ацетил-(3-ацетиламино)-3-фенилаланил]алицина (XIV). Сiroва супстанца садржи трагове натријумсулфата и топи се на  $196^\circ$ — $200^\circ$  (с расп.). После две кристализације из топле воде ( $90^\circ$ ) производ има т.т.  $218^\circ$  (с расп.).

**Анализа:**Израчунато за  $C_{15}H_{19}O_5N_3$  (321,32) :  $C\%$  56,06;  $H\%$  5,96;  $N\%$  13,07.Нађено:  $C\%$  56,04;  $H\%$  6,01;  $N\%$  13,13.**Титрација [ $N$ -ацетил-(3-ацетиламино)-3-фенилаланил]алицина (XIV):**

Киселина је титрована у етилалкохолу с  $n/10$   $NaOH$  у присуству фенолфталеина.

Молекулска тежина израчуната за  $C_{15}H_{19}O_5N_3$  : 321,32.

Нађена: 322,7.

**И з в о г**

Проучаване су реакције  $N,N'$ -бензилиденбисацетамиди с неким новим класама једињења која садрже активне метиленске групе, и то с бензилцијанидом, барбитурном киселином и 2,5-дикетопиперазином. Кондензација  $N,N'$ -бензилиденбисацетамиди с бензилцијанидом иде врло тешко и даје у малом приносу (11%) нитрил  $\alpha$ -фенилциметне киселине. Насупрот томе, барбитурна киселина лако реагује с бисамидом, при чему се добива у скоро квантитативном приносу 5-бензилиденбарбитурна киселина. Најзад, 2,5-дикето-

сирћетне киселине у досада непознати 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазин с приносом од 29 %. Исто производ је добивен из 1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина и *N,N'*-бензилиденбисацетамида. Алкалном хидролизом 3-( $\alpha$ -ацетиламинобензил)-1,4-диацетил-2,5-дикетопиперазина отвара се хетероциклични прстен и постаје у квантитативном приносу супституисани дипептид [*N*-ацетил-3-ацетиламино)-3-фенилаланил]глицин.

Природно-математички факултет  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 31 јануара 1957

## S U M M A R Y

### Reactions of Bisamides. XII. Condensations of Aromatic Bisamides with Phenylacetonitrile, Barbituric Acid and 2,5-Diketopiperazine

by

Gjorgje Stefanović, Petar Prekajski and Mihailo Lj. Mihailović

Continuing our studies on the reactivity of bisamides, we have now investigated the reaction of *N,N'*-benzylidenebisacetamide with further compounds containing active methylene groups, i. e. with phenylacetonitrile, barbituric acid and 2,5-diketopiperazine.

Attempts to condense phenylacetonitrile (VII) with *N,N'*-benzylidenebisacetamide (VI) in glacial acetic acid, in acetic anhydride, in pyridine in the presence of piperidine, or in sealed tubes, failed. However, by prolonged heating of the starting products at 185°, a small quantity of 2,3-diphenylacrylonitrile (VIII) was obtained (yield 11 %), beside considerable amounts of unchanged bisamide and phenylacetonitrile, and some benzaldehyde and acetamide.

In contrast to phenylacetonitrile, barbituric acid (IX) reacted readily with *N,N'*-benzylidenebisacetamide in glacial acetic acid, producing 5-benzylidenebarbituric acid (X), in 91 % yield. The same acid (X), but less pure, was obtained in nearly quantitative yield by heating the starting products above their mixed melting point (in the absence of solvent). If the condensation was carried out in acetic anhydride, the yield of 5-benzylidenebarbituric acid (X) was much lower (51 %), and the crude condensation product was contaminated with 5-acetylbarbituric acid.

2,5-Diketopiperazine (XI) contains two methylene groups, each of which could react with one molecule of bisamide. However, by condensing XI with *N,N'*-benzylidenebisacetamide (VI) in acetic anhydride, it was found that only one methylene group of 2,5-diketopiperazine entered in reaction with the bisamide, furnishing 3-( $\alpha$ -acetylaminobenzyl)-1,4-diacetyl-2,5-diketopiperazine (XIII) (yield 29 %), both amide nitrogens of the heterocyclic ring undergoing acetylation. Attempts



By partial alkaline hydrolysis of compound XIII a new substituted dipeptide was obtained in quantitative yield, namely [N-acetyl-(3-acetylamino)-3-phenylalanyl]glycine (XIV).

Faculty of Sciences  
Institute of Chemistry  
Beograd

Received January 31, 1957

#### Литература

- 1) *Stefanović, Gj., Bojanović, J.*, J. Org. Chem., **17**, 816 (1952); Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 81 (1953)
- 2) *Stefanović, Gj., Bojanović, J., Sirotanović, K.*, J. Org. Chem., **17**, 1110 (1952); Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 91 (1953)
- 3) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **17**, 1114 (1952); Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 97 (1953)
- 4) *Stefanović, Gj., Mihailović, S., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **18**, 1467 (1953); Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 109 (1954)
- 5) *Stefanović, Gj., Bojanović, J., Vandel, V., Maksimović, Z., Mihailović, M. Lj.* Rec. Trav. chim., **76** (1957), у штампи (in press)
- 6) *Стефановић, Ђ., Стефановић, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 207 (1956)
- 7) *Stefanović, Gj., Nikić, Z.*, J. Org. Chem., **17**, 1305 (1952); Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 101 (1953)
- 8) *Стефановић, Ђ., Стефановић, М., Милановић, М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 313 (1955)
- 9) *Stefanović, Gj., Stefanović, M.*, J. Org. Chem., **21**, 161 (1956)
- 10) *Стефановић, Ђ., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 511 (1955)
- 11) *Стефановић, Ђ., Ванђел, В., Бојановић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 545 (1955)
- 12) *Knoevenagel, E.*, Frdl., IV 1293 (1899), DRP 94132 од 23-VII-1895.
- 13) *Walter, R.*, J. prakt. Chem., [2] **53**, 454 (1896)
- 14) *Biltz, H., Wittek, H.*, Ber., **54**, 1049 (1921)
- 15) *Conrad, M., Reinbach, H.*, Ber., **34**, 1340 (1901)
- 16) *Franchimont, A. P. N., Friedmann, H.*, Rec. trav. chim. **27**, 204 (1908)
- 17) *Fischer, E., Schrauth, W.*, Ann. Chem., **354**, 29 (1907)
- 18) *Стефановић, Ђ., Михаиловић, М. Љ., Ванђел, В., Бојановић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 439 (1955)
- 19) *Polya, J. B., Tardrew, P. L.*, J. Chem. Soc., **1948**, 1081

Др инж. БОГДАН Р. ШОЛАЈА

1883—1956

Четвртог фебруара 1956 године изненадна смрт завршила је животно дело професора др инж. Богдана П. Шолаје, неуморног научног радника на пољу аналитичке хемије и биохемије, изванредног педагога и талентованог предавача, који је дао основе хемиске науке бројним генерацијама наших хемиских и пољопривредних стручњака и човека који је основао и развио Заводе за хемију на Пољопривредно-шумарским факултетима Универзитета у Загребу и Београду.

Богдан П. Шолаја рођен је 27 октобра 1883 год. у Загребу где је 1903 год. матурирао. Високу техничку школу — хемиски отсек завршио је у Прагу 1912 године. По завршеним студијама радио је у Земаљском пољопривредном већу за Чешку до 1914 године, у Заводу за истраживање тла у Загребу до 1919 године, а онда је изабран за вишег асистента на Високој техничкој школи у Загребу.

Докторат техничких наука положио је 1924 године на Универзитету у Љубљани, а исте године поверена му је настава из неорганске, органске и агрокултурне хемије на Пољопривредно-шумарском факултету Универзитета у Загребу. За ванредног професора истог факултета изабран је 1925 године, а за редовног професора 1929 године, и водио је наставу из хемије до окупације наше земље од стране Немаца. 1941 године принудно је исељен у окупирану Србију. Овде је био додељен на рад Пољопривредно-шумарском факултету, али је 1942 године пензионисан.

После Ослобођења реактивиран је и јуна 1945 године постављен за редовног професора хемије на Пољопривредно-шумарском факултету Универзитета у Београду, где је неуморно радио све до јуна 1955 године, када је пензионисан. За заслуге на пољу науке и наставе одликован је орденом рада I степена.

Научна делатност Богдана П. Шолаје почиње у Заводу за истраживање тла у Загребу. Он је у периоду од 1914 до 1919 године, који је био испрекидан ратом, обрадио два интересантна проблема (1 и 2) педолошког карактера. Ту је он при системат-

травалентних од двовалентних катјонова. Ово искуство оријентисало га је на изналагање нових, бржих, једноставнијих и прецизнијих метода, у чему су његови напори у пуној мери били крунисани успехом.



Др инж. БОГДАН Р. ШОЛАЈА  
1883—1956

Са тог подручја Б. П. Шолаја објавио је 1923 године нову гравиметриску методу одвајања гвожђа и алуминијума од мангана помоћу меркуриамидохлорида —  $HgNH_3Cl$ , (4, 5, 6 и 7), чију прецизност нису премашиле ни методе знатно касније објављене. Проширењем ових испитивања он је у заједници са сарадницима (9) нашао да се истим начином могу одвојити системи  $Fe^{3+} - Ca^{2+}$  и  $Al^{3+} - Mg^{2+}$ , а уједно је потврђена и могућност квантитативног таложења хрома меркуриамидохлоридом.

У даљим студијама Б. П. Шолаја уводи нови живин реагенс, меркуридиаминдихлорид —  $Hg(NH_3)_2Cl_2$ , помоћу којег успешно одваја систем  $Al^{3+} - Ni^{2+}$  (10), и решава ванредно сложен и комплексан проблем одвајања  $Al^{3+}$  и  $PO_4^{3-}$  — јонова од  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  — јонова (11, 12 и 13). Паралелно с овим

Нарочити успех постигао је Б. П. Шолаја студиским решењем проблема одвајања хрома од мангана (16), при чему се показало да тешкоће квантитативног таложења хрома у облику  $Cr(OH)_3$  и његовог одвајања из појединих система чини различито понашање његових комплексних соли које се налазе у заједничком раствору. Да би то избегао он је одвајање система  $Cr^{3+} - Mn^{2+}$  вршио у нитратној средини у присуству нитрата *Milon*-ове базе ( $OHg_2NH_2NO_3$ ) и амонијумјодида, чиме је постигао нормалну дисоцијацију хромисоли и квантитативно одвајање оба јона.

Ова испитивања нису значајна само по томе, што је Б. П. Шолаја дао низ нових метода за одвајање појединих аналитичких система, него нарочито по томе, што је први пут у научно-аналитичку праксу уведена систематска примена живиних деривата амонијака као таложних реагенса.

Поред аналитичких студија Б. П. Шолаја је у периоду од 1928 до 1940 године радио, у заједници с А. Угреновићем, на биохемиској проблематици са подручја шумарства. Он је кроз неколико хиљада анализа дао драгоцене податке о односима између специфичне тежине дрвета и количине смоле борова *Pinus Nigra* Arn. и *Pinus Silvestris* L. (14), а затим, о утицају начина смоларења на хемиски састав смоле (18). Као завршни део ових испитивања дошли су радови о физичким и хемиским особинама терпентинског уља (21) и колофонијума (23) наведених врста борова. Ове четири студије (360 стр.) претстављају једну биолошку и биохемиску целину, која, као плод 12-годишњег обимног истраживања, пружа нашој науци низ важних биолошких и аналитичких података, а такође и низ драгоцених података за индустријску прераду сирових балзама наших борова.

Посебно треба истаћи педагошко-наставни рад Богдана П. Шолаје. Он је 36 година радио на Универзитету од којих је 30 година провео као ванредни и редовни професор на Пољопривредно-шумарским факултетима у Загребу и Београду. Његово залагање за уздизање пољопривредних стручњака било је крајње несегично и примерно и он се на том подручју показао као ванредан педагог, који је својим сугестивним и продуктивним предавањима развијао љубав бројних генерација за развој наше пољопривредне науке. Поред живе речи, његов педагошки смисао добио је пуни одраз у уџбеницима из неорганске и органске хемије од којих је овај други био награђен од Универзитетског одбора за уџбенике. Осим тога он је са посебном пажњом пружао помоћ својим млађим сарадницима, који су могли да обилно користе његово богато познавање хемиске науке и велико експериментално искуство.

Тежак губитак за нашу земљу претставља смрт Богдана П. Шолаје, једног од еминентних претставника југословенске науке, али његова љубав и неуморност у тражењу научних истина остав-

## СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА БОГДАНА П. ШОЛАЈЕ

- 1) *B. Šolaja*: Apelogeološko kartiranje u kotaru Sv. Ivan Zelina; Vijesti geoloških povjerenstava za Kraljevinu Hrvatsku i Slavoniju za godinu 1914 i 1915, knjiga 5 i 6, strana 47—50, Zagreb 1916
- 2) *B. Šolaja*: U vodi topljivi koloidi iz umjetnog ugljena; Vjesnik ljekarnika Kr. SHS 3, 174 (1921)
- 3) *B. Šolaja*: Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode des Eisens und seine Trennung von Mangan durch Quecksilbersalze; Chem. Ztg. 47, 557 (1923)
- 4) *B. Šolaja*: O novoj gravimetričkoj metodi određivanja željeza i aluminija i njihovom rastavljanju od mangana; Vjesnik ljekarnika 6, 1 (1924)
- 5) *B. Šolaja*: O novoj gravimetričkoj metodi određivanja aluminija i njegovom rastavljanju od mangana; Tehnički list 6, (1924)
- 6) *B. Šolaja*: Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode des Aluminiums und seine Trennung von Mangan durch  $\text{ClHgNH}_2$ ; Chem. Ztg. 49, 337 (1925)
- 7) *B. Šolaja, M. Kranjčević i G. Rukonić*: O upotrebi živinih derivata amonijaka u analitičkoj hemiji; Arhiv za hem. i farm. 1, 1 (1927)
- 8) *B. Šolaja*: Studije o upotrebi amonijakata žive u kvantitativnoj hemiskoj analizi; Arhiv za hem. i farm., 2, 136 (1928)
- 9) *B. Šolaja*: O novim gravimetričkim metodama kvantitativnog rastavljanja aluminijum- i fosfat-jona od fero-, mangano- i kalcijum-jona; Godišnjak sveučilišta u Zagrebu 1924/25—1928/29, 437 (1929)
- 10) *B. Šolaja*: Über die neue gravimetrischen Methoden zur quantitativen Trennung des Aluminium- und Phosphat-Ions, von Mangan-, Ferro-, Calcium- und Magnesium-Ions; Z. anal. Chem., 80, 334 (1930)
- 11) *B. Šolaja, M. Kranjčević i M. Kockar*: O daljim mogućnostima upotrebe živinih derivata amonijaka u kvantitativnoj hemiskoj analizi; Arhiv za hem. i farm., 4, 1 (1930)
- 12) *A. Ugrenović i B. Šolaja*: Istraživanja o specifičnoj težini drveta i količini sirove smole vrsti Pinus Nigra Arn. i Pinus Silvestris L.; Glas. za šumske pokuse 3, 1 (1931)
- 13) *B. Šolaja i V. Matovinović*: O daljim mogućnostima upotrebe živinih derivata amonijaka u kvantitativnoj hemiskoj analizi; Arhiv za hem. i farm., 5, 232 (1931)
- 14) *B. Šolaja*: O daljim mogućnostima upotrebe živinih derivata amonijaka u kvantitativnoj hemiskoj analizi; Arhiv za hem. i farm., 8, 35 (1934)
- 15) *B. Šolaja*: Istraživanje ricinusovih semenaka; Glasnik Ministarstva poljoprivrede 265 (1934) Bgd.
- 16) *A. Ugrenović i B. Šolaja*: Istraživanja o tehnici smolarenja i o kemizmu smole vrsti Pinus Nigra Arn. i Pinus Silvestris L.; Glasnik za šumske pokuse 5, 1 — 218 (1937)
- 17) *B. Šolaja*: Fizičke i hemiske osobine terpentinskog ulja borova Pinus nigra Arn. i Pinus Silvestris L.; Glasnik šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu 2, (1951)
- 18) *B. Šolaja*: Živini derivati amonijaka u kvantitativnoj hemiskoj analizi; Glasnik hem. društva — Jubilarni broj 1897—1947, 305 (1951)
- 19) *B. Šolaja*: Fizičke i hemiske osobine balzama i kolofonijuma borova Pinus Nigra Arn. i Pinus Silvestris L. sa ličkoga krša; Glasnik šumarskog fakulteta br. 6 197 (1953)
- 20) *B. Šolaja i S. K. Šušić*: Über die Bedingungen der quantitativen Trennung

- 21) *B. Šolaja*: Hemizam drva; Pola stoljeća šumarstva. Spomenica Jugoslovenskog šumarskog udruženja, 601 (1925) Zgb.
- 22) *B. Šolaja*: Nastajanja organske materije u živom svetu; Nauka i tehnika, maj 1946, Beograd
- 23) *B. Šolaja*: O prirodnim smolama; Nauka i priroda, maj 1950, Beograd
- 24) *B. Šolaja*: Neorganska hemija — za studente Poljoprivredno-šumarskog fakulteta, str. 490 — Naučna knjiga, 1949, Beograd
- 25) *B. Šolaja*: Organska hemija (hemija ugljenikovih jedinjenja) — za studente Poljoprivredno-šumarskog fakulteta, str. 600 — Naučna knjiga, 1950, Beograd
- 26) *B. Šolaja*: Neorganska hemija — drugo prerađeno izdanje — str. 374 — Naučna knjiga, 1955, Beograd

Примљено 25 септембра 1956



## О Б А В Е Ш Т Е Њ Е

Према одлуци Управе Српског хемиског друштва могу се у Гласнику хемиског друштва Београд од јануара 1957 године штампати радови и на енглеском, немачком, руском и француском језику, са кратким изводом на народном језику.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

## A V I S

Selon la décision du Conseil de la Société Chimique Serbe il sera possible, à partir du mois de janvier 1957, de publier dans le Bulletin de la Société Chimique Beograd les Mémoires originaux en anglais, allemand, français ou russe avec un court résumé dans la langue du pays.

LE COMITÉ DE RÉDACTION





„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> : Geometrische Beziehungen in der Elektronenhülle .....	79
<i>Vladimir M. Vukanović</i> : La mobilité de deuteron en palladium sous l'influence du champ électrique .....	85
<i>Ilija I. Rikovski and Vera Carich</i> : Refractive Index of Certain Organic Compounds at Different Temperatures and its Temperature Coefficient. III .....	91
<i>Slobodan Ristic and Vukica Radak</i> : Refractometric investigations on 2-2-bis (p-chlorophenyl)-1-1-1-trichlorethane (p-p'-DDT) in various organic solvents. II.....	98
<i>Branko I. Božić, Nada Vidojević und Rada Vukanović</i> : Isotherme Zeit-Temperatur-Anlass-Schaubilder reiner Kohlenstoffstähle .....	110
<i>Gjorgje Stefanović, Petar Prekajski and Mihailo Lj. Mihalović</i> : Reactions of Bisamides. XII. Condensations of Aromatic Bisamides with Phenyl-acetonitrile, Barbituric Acid, and 2,5-Diketopiperazine.....	119

### 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 (Mićović), Prof. Dr. M. Mladenović, Prof. Ing. S. Račanski, Prof. Dr. G. Stefanović, Prof. Dr. B. Tatinac

---

---

## 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 Таблице* 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

**3.000 динара**

а за иностранство **3.000** девизних динара, односно у иностраној валути еквивалент од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је 200 динара, а за иностранство 300 девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. Цена је 100 динара за сваку свеску, односно 150 девизних динара. Уплату 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.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

THE JOHN GREER LIBRARY  
DEC 13 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

1957

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

„Гласник хемиској грушџва“ је једновремено и научни часопис  
 за теориску и примењену хемију: Универзитетска, Хемиској  
 инстџиуџа и Инстџиуџа за уџаљ у Београду.

## СА ДРЖАЈ

	Страна
<i>Ц. К. Инџол</i> : Развџтак теорџе о стерном уџџају .....	129
<i>Бранко И. Божџћ</i> и <i>Зора Варшек</i> : Дијаграм изотермалних преображаја и крџва тврдоће при чеоном каљењу домаћег 25-CrMo4-челика	149
<i>Александар Лео</i> и <i>Радомир П. Шайер</i> : Спектрофотометриско одређџ- вање нитрита .....	161
<i>Момир С. Јовановџћ</i> и <i>Сџеван Ђ. Јанковџћ</i> : Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата. Ш .....	167
<i>Власџимир Ивковџћ</i> и <i>Милорад Веселиновџћ</i> : Појава телура на атару рудника »Леце« .....	177
<i>Божџца Роџшовџћ</i> , <i>Слободанка Дуџанџћ</i> и <i>Милорад Дуџанџћ</i> : Прилог познавању смоле црног бора ( <i>Pinus Niger</i> ).....	181
<i>Бранко И. Божџћ</i> : Занимљџва грешка при изради железничких шина	187

### Уређџвачки одбор:

Проф. др инж. *Д. Делић*, проф. инж. *Ђ. Димџиријевић*, проф.  
 др *А. М. Лео*, дипл. хем. *М. Милић*, проф. др *В. М. Мишовџћ*,  
 проф. др *М. Младеновић*, проф. инж. *С. Рашајски*, проф.

## РАЗВИТАК ТЕОРИЈЕ О СТЕРНОМ УТИЦАЈУ\*

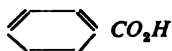
од

Ц. К. Инголда

*Модел који је прво представљен*

Теорија о стерном утицају постављена је пре отприлике 60 година да би се објаснило зашто се, под извесним структурним околностима, неке реакције не врше с уобичајеном лакоћом. Дато објашњење било је врло просто: да би се извршила реакција у неком сложеном молекулу, реагенс мора да доспе до неке одређене тачке; а то може бити тешко ако се ова тачка налази у неком добро заклоњеном положају међу рачвама рачвасте структуре. Обично се сматра да је *Victor Meyer* потпуно утврдио ову идеју показујући, као што је резимирано у схеми 1, да је бензоеве киселине много теже естерификовати и њихове естре теже хидролизовати ако су дисупституисане у ортоположају него ако нема ортосупституената, а да се фенилсирћетне киселине, чак и ако су дисупституисане у ортоположају, лако естерификују и њихови естри лако хидролизују (1).

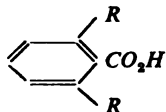
## Схема 1

Елементарна концепција о стерном утицају (*Victor Meyer*)

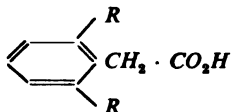
Лако се естерификује



Лако се естерификује



Тешко се естерификује



Лако се естерификује

То је било 1895 године. Упркос многог накнадног илустровања стварним или хипотетичким примерима (јер је »стерни утицај« убрзо постао згодан оправдање за рђав принос), ова проста теорија остала је потпуно неразвијена око 45 година. Сада је очигледно шта је било разлог овом дугом одлагању: стерни утицај, као кинетичка појава, мора зависити од механизма; а механизми су довољно јасно разликовани и објашњени тек пред крај тридесетих година овога века. Да бисмо могли разматрати појаву стерног утицаја на било којој општој реакцији, потребно је да познајемо механизам те реакције, бар толико да можемо дефинисати стереохемију њеног прелазног стања; а пошто се та стереохемија не мора потпуно заснивати на тетраедарској геометрији с којом нас упознају наши молекулски модели, обим и ефекат стерног утицаја ни у ком случају нису увек оно што би се могло очекивати према елементарној теорији.

Око 1940 године постала је прилично јасна општа схема механички ревидиране теорије о стерном утицају (2). Увидело се да сви реакциони механизми неће бити подједнако осетљиви на стерни утицај; јер, таква осетљивост мора зависити од тога да ли се унутрашњи молекулски напон повећава при формирању прелазног стања или не. Код нуклеофилне супституције утврђено је да постоје два механизма, обележена као  $S_N1$  и  $S_N2$ , која су формулисана у схеми 2. У прелазном стању првог, то јест код мономолекулског механизма, у реакционом центру није потребна никаква ванредна коваленца, али у прелазном стању другог мора се извршити ковалентно везивање реагенса, то јест бимолекулски механизам. Иста општа реакција може се вршити према било којем од ова два механизма, што зависи од случаја у датом растварачу и од растварача у датом случају; али, само ће други механизам,  $S_N2$ , то јест онај код кога је у прелазном стању повећано нагомилавање, бити осетљив на стерни утицај.

Схема 2

Осетљивост механизма нуклеофилне супституције на стерни утицај



мономолекулског механизма  $E1$  и бимолекулског механизма  $E2$ ; али ће ту, услед релативно изложеног положаја протона на који се врши дејство, стерни утицај бити прилично слаб, чак и код механизма  $E2$ . У схеми 3 резимирана је ова општа класификација.

Схема 3

Прва класификација различитих механизма према њиховој осетљивости на стерни утицај

$R, R'$  = алкил, арил.  $X$  = хал.,  $SR_2^+$ ,  $N_2^+$ , итд.

	није осетљив	осетљив
Супституција, $RX$ .....	$S_N1$	$S_N2$
Хидролиза, $R \cdot COOR'$ .....	$B_{AC}1$	$B_{AC}2$
	$A_{AC}1$	$A_{AC}2$
	$A_{AL}1$	$B_{AL}2$
Елиминација, $HCR_2 \cdot CR_2X$ .....	$E1$	$(E2)$

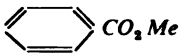
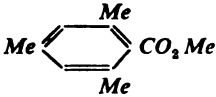
Од многих постојећих примера за ове опште односе могу се навести два. Односна посматрања су сумирана у схеми 4. Примарни алкилбромиди се хидролизую према механизму  $S_N1$  дејством воде у раствору мравље киселине. Под овим условима брзина хидролизе етил- и неопентилбромида истог су реда величине. Међутим, њихова алкохолиза се врши према механизму  $S_N2$  дејством етоксидних јонова у етилалкохолу. А под овим условима неопентилбромид се 240.000 пута спорије алкохолизује од етилбромида (3). Карбоксилни естри се хидролизую према механизму који означавамо као  $A_{AC}1$  у раствору сумпорне киселине, али према механизму обележеном као  $A_{AC}2$  у воденом раствору киселина. На температурама на којима се брзина хидролизе естара бензоеве киселине може подесно мерити у обе ове средине, брзина хидролизе мезитоинских естара сувише је велика да би се измерила у сумпорној киселини, али сувише мала да би се приметила у воденом раствору киселине (4).

Схема 4

Корелација стерног утицаја с бимолекулским механизмима

	(1) Халогениди	
Механизам .....	$S_N1$	$S_N2$
Услови .....	$H_3O^+$ у $HCOOH$	$OE^-$ у $EtOH$
	релативне брзине	релативне брзине



		(2) Естри	
Механизам		$A_{AC}1$	$A_{AC}2$
Услови		$H_2O+$ у $H_2SO_4$	$H_2O+$ у 60% аq. $Me_2CO$
		полупромена, 20°	полупромена, 100°
		7.7 <sup>h</sup>	1.15 <sup>h</sup>
		брза	врло спора

### Студијски раг

При ближем испитивању механичке теорије види се, да је општа разлика која је назначена између мономолекулских и бимолекулских механизма, — тојест што први нису а други јесу осетљиви на стерни утицај, — само груба разлика: у оквиру сваке класе механизма постоје велике разлике како ће реаговати на стерни утицај, не само између једне врсте реакција и друге, на пример супституција и елиминација, већ и у оквиру једне врсте реакција.

Ово се може показати студијом супституционих процеса, обухватајући мономолекулске и бимолекулске реакције, када се примене на алкил-, арил- и аралфил-системе. Студиране су не само супституције већ и друге реакције, на пример елиминације, адиције и карбоксилне реакције; али ћемо код супституција наћи довољно материјала да илуструјемо резултат до кога се долази радом ове врсте.

Прво, ближе разматрајући теорију мономолекулских супституција, налазимо да не би требало очекивати да ће стерни услови бити без икаквог утицаја на брзине супституције; уствари, видимо да је оправдано очекивати слабе кинетичке стерне ефекте оба знака. Јер је, прво, у мономолекулским прелазним стањима једна веза истегнута. Мада нормални молекули ни у приближно истој мери не подносе унутрашње напоне као они који могу постати у бимолекулским прелазним стањима, нормални молекули вероватно издржавају у извесној мери унутрашњи напон, који може неколико ослабити истезањем везе, с тим што ће активациона енергија бити смањена, те ћемо имати неко вероватно слабо стерно убрзање. Друга могућност јесте да се, упркос истезања везе, читав геометрија дате структуре може тако променити у прелазном стању да ће се развити потпуно нови напони, који чак могу бити већи од сваког слабљења што потиче од истезања везе. У овом случају можемо имати неко слабо стерно успоравање.

Ови очекивани ефекти на брзине мономолекулске суиститиуције досада су проучавани само у прелиминарним студијама; стога се примери који се могу навести не смеју сматрати дефинитивним — пре их треба сматрати као полазне тачке будућег испитивања, него као закључке досадашњих испитивања. Један пример служи као проширење већ наведеног запажања да метиловање у  $\gamma$ -положају код алкилхалогенида обично има само незнатне ефекте на брзине њихове мономолекулске хидролизе,  $S_N1$ , на пример када се основни етилбромид потпуно метилује у неопентилбромид у  $\gamma$ -положају. Упоређење у схеми 5 показује да у многоме исто важи када се изопропилхлорид потпуно метилује у  $\gamma$ -положају; али, када се *иери*. бутилхлорид потпуно метилује у  $\gamma$ -положају, брзина мономолекулске хидролизе постаје 600 пута већа (5). Разлог за ово није дефинитивно утврђен, али је неочекивано што се јавља убрзавање када се повећа рачвање а то наводи на претпоставку о стерном утицају\*.

Хидролиза диазонијумјонова је једна од малог броја мономолекулских нуклеофилних супституција,  $S_Na$ , која остаје мономолекулска у ароматичним једињењима, где је општа тенденција да се врше бимолекулске супституције, или  $S_N2$  или  $S_E2$ . Утврђено је (6) да слабо поларни супституенти, у орто- или пара-положају, утичу на брзину хидролизе диазонијумјонова у супротним правцима, али што је необично, карактеристично је да ортосупституенти убрзавају, а пара- успоравају реакцију. Ово је илустровано у схеми 6 за метил- или фенил-супституенте: код јаче поларних супституената него што су ови, поларни ефекти превлађују. Сада постоји мала сумња да диазонијумгрупу одбијају ортогрупе у нормалном стању, а претпоставком да се то одбијање смањује када се веза  $Ar-N_2^+$  истегне у мономолекулском прелазном стању можда се може објаснити убрзавање што производе ортосупституенти.

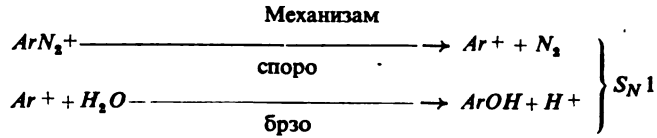
Схема 5

 $S_N1$  хидролиза алкилхалогенида

Р е л а т и в н е б р з и н е		
У $HCOOH$ 95°	$CH_3 \cdot CH_2Br$ 1	$(CH_3)_3C \cdot CH_2Br$ 0,57
У 80 % аq. $EtOH$ , 80°	$CH_3 \cdot CHCl$ $CH_3$ 1	$(CH_3)_3C \cdot CHCl$ $(CH_3)_3C$ са. 2
У 80 % аq. $EtOH$ , 25°	$CH_3 \cdot CCl$ $CH_3$ 1	$(CH_3)_3C \cdot CCl$ $(CH_3)_3C$ $(CH_3)_3C$ 600

\* Ако се врши *Warner*-ово премештање метила је алтернатива да је убрзавање

Схема 6

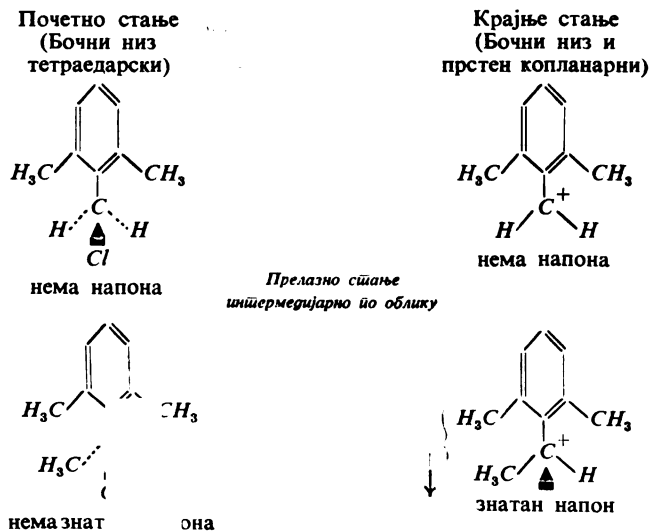
Ефекти слабо поларних група на брзине хидролизе  $S_N1$  арилдиазонијумјонова

Релативне брзине

	орто	Н	пара
Me .....	5.0	1	0.12
Ph .....	1.5	1	0.050

Ово су примери за могућа стерна убрзавања код алкил- и арил-  $S_N1$  реакција. Следећи пример илуструје покушај да се намерно постигне стерно успоравање код реакције  $S_N1$ , стварањем услова за подесну геометриску промену у прелазном стању. У том циљу прелазимо на аралфилсерију. Јер, код бензилхалогенида бочни низ има тетраедарску структуру, а код бензилкарбонијумјона, бочни низ, из добро познатих разлога, треба да буде копланаран с ароматичним прстеном; и, као резултат ове геометриске промене, одбојно међусобно дејство с ортосупституентима може се повећати, као што је илустровано у схеми 7. У прелазном стању јонизације, бочни низ неће бити *пошируно* копланаран, али ће се он променити у том смислу; а ако је напон ортосупституената почео да се манифестује у првобитном молекулу, он може постати сасвим знатан у прелазном стању.

Схема 7

Могућност стерног успоравања код реакција  $S_N1$ 

Модели показују да се, када бензилски бочни низ садржи два  $\alpha$ -водоникова атома као код  $CH_2Cl$  групе простог бензилхлорида, на ове атоме не врши притисак од стране метилгрупа, ни у првобитном молекулу ни у потпуно формираном карбонијумјону. Али, када је присутна једна метилгрупа у  $\alpha$ -положају, као у бочном низу  $CHMeCl$ , онда у првобитном молекулу он почиње да врши почетни притисак који постаје знатан у планарном карбонијумјону, тако да можемо очекивати да ће он имати приметан притисак у прелазном стању. Очигледно је да ће се такав притисак вршити само ако су присутне две метилгрупе у ортоположају; јер, ако је присутна само једна група, он ће се смањити простим обраћањем бочног низа. Уствари (7),  $S_N1$  реакције аралфилхалогенида се убрзавају поларним ефектима орто- а такође и пара-метилсупституената; и, сем ако се не дешава и стерно успоравање, друга орто-метилгрупа уводи фактор убрзавања истог реда величине као и прва. Али, када друга орто-метилгрупа, заједно с  $\alpha$ -метилгрупом, може да произведе стерно успоравање, онда, као што показује схема 8, укупан кинетички ефекат друге ортогрупе постаје незнатан, и претпоставља се да садржи успоравајући фактор, мада укупан ефекат није успоравање.

У погледу бимолекулских супституција, приметили смо да су све оне мање-више осетљиве на стерно успоравање. Међутим, постоје велике разлике у осетљивости на такве стерне ефекте између једног типа молекулског система и другог.

Примећено је, још у почетку формирања механистички ревидиране теорије о стерном утицају, да је бимолекулска нуклеофилна супституција  $S_N2$  код простих алкилсистема врло осетљива на стерно успоравање (3). За ово су већ укратко изнети примери, а како ћемо се на овај предмет доцније детаљно вратити, сада нису потребне даље илустрације.

Схема 8

Ефекти  $[o-Me]$ -група на  $S_N1$  солволизу  $ArCH_2Cl$ 

Основна супстанца	Релативне брзине на 35°		
	Основна супстанца	<i>o</i> -Me	<i>Di-o</i> -Me
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl^{(1)}$ .....	1	5.2	5.2 × 5.6
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>2</sub> Cl <sup>(1)</sup> .....	1	8.8	8.8 × 15.4
$C_6H_5 \cdot CHMeCl^{(2)}$ .....	1	16	16 × 1.9
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CHMeCl <sup>(2)</sup> .....	1	14	14 × 2.6

1) растварач: 50%-ни водени раствор *EtOH*2) растварач: *EtOH*

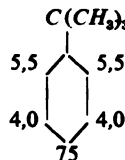
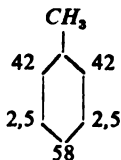
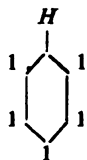
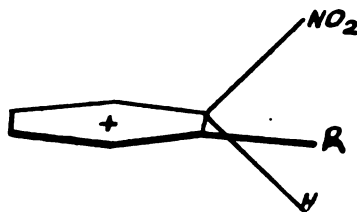
С друге стране, бимолекулска супституција, како нуклео-  
 тако и електрофилна  $S_N2$  код арилсистема само је

оријентационе законе орто-пара насупрот мета-супституцији: он постаје приметан само ако утиче на деликатнију равнотежу орто-пара насупрот мета-супституцији. Сматрамо да овај релативно слаб стерни утицај потиче отуда, што супституциони агенс дејствује латерално на раван молекула, или, друкчије речено, отуда што се, у прелазном стању, везивање у тачки дејства претвара од тригоналног у тетраедарско. Тако, на пример при нитровању, замењивање метилгрупе *шерц*. бутилгрупом, иако има само мале кинетичке ефекте у мета- и пара-положајима, може да смањи брзину орто-супституције десет пута, као што показују податци (8) у схеми 9, али никад сто хиљада пута, као што се може приметити код бимолекулских супституција у алкилсистемима.

Схема 9

Ароматична  $S_E2$  супституција

Хипотетичка геометрија  
интермедијарног стања  
при нитровању



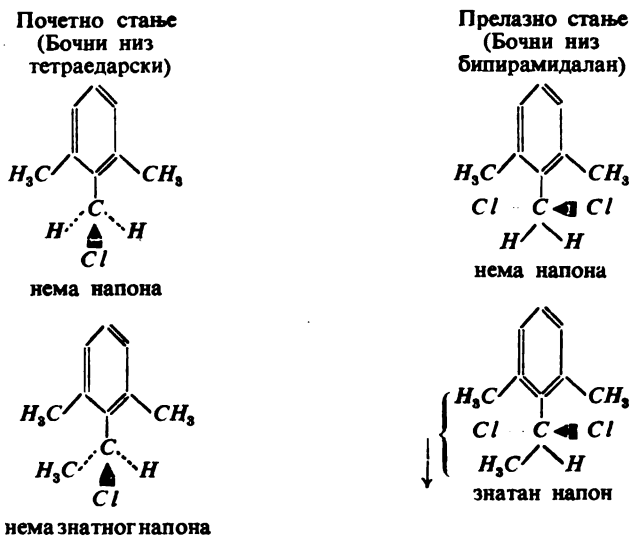
Релативне брзине нитровања у појединачним положајима

Дискусију о преосталом случају који треба третирати у овој студији, тј. случај о бимолекулској супституцији код аралфил-система почећемо потсећајући, поређења ради, на *Victor Meyer*-ово запажање о јаком успоравању под утицајем ортогрупа при оном што сада знамо да је бимолекулска естерификација  $A_{AC}2$  бензоевих киселина. Овде се бочни низ од тригоналног распореда везивања у почетку претвара у тетраедарско везивање код интермедијарног комплекса. Код бимолекулске аралфил-супституције, полазимо од тетраедарски везаног бочног низа и прелазимо преко бипирамидалног прелазног стања. Ови нови геометриски услови доводе само до слабог стерног успоравања од стране ортогрупа. Ово се може илустровати  $S_N2$  супституцијама бензилхалогенида, на пример њиховим *Finkelstein*-овим супституцијама халогенидним јоновима у ацетону. Геометриски проблем је исти као код мономолекулских супституција бензил-једињења, изузев што су везе које су биле нагнуте само према

готово потпуно доведене у ову раван у бимолекулском прелазном стању, као што је илустровано у схеми 10. Према томе, стерни утицај треба да се јавља под истим структурним околностима под којима се јавља код мономолекулских аралфилсупституција, али треба да буде јачи.

Схема 10

Стерно успоравање од стране орто-група при  $S_N2$  реакцијама бензилједињења



Реакционе брзине неколико супституисаних бензилхлорида дејством јона јода мерене су у ацетону (7). Код ових бимолекулских реакција, орто- а такође и пара-метилгрупе имају прилично јак поларни утицај на убрзавање; а, сем када се не очекује стерни утицај, друга орто-метилгрупа уводи фактор убрзавања који се може поредити с фактором убрзавања прве. Али, када се очекује стерни утицај, тј. у присуству једне  $\alpha$ - и две орто-метилгрупе, онда је, као што показује схема 11, поларни ефекат друге метилгрупе више него поништен и укупан ефекат групе постаје слабо успоравајући.

Схема 11

Ефекти *o*-Me-група на  $S_N2$  реакције  $ArCHRCl$



Основна супстанца	Релативне брзине у ацетону		
	Основна супстанца	<i>o</i> -Me	<i>Di-o</i> -Me
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl(0^\circ)$ .....	1	12	$12 \times 15$
$C_6H_5 \cdot CHMe \cdot Cl(45^\circ)$ .....	1	32	$32 \times 0,34$

### Наставак ових истраживања

Бимолекулске нуклеофилне супституције  $S_N2$  алкилједињења претстављају само одељак у домену супституције, уствари, један једини случај међу свим реакцијама досада проученим у погледу стерних ефеката, код којих су индикације студиског рада у знатној мери разрађене. Овај развитак (9) биће сада скициран, јер он илуструје једну од могућих метода за даљи прогрес, ван стадијума прелиминарних студија, која се може применити на било који део овог предмета.

Код  $S_N2$  супституција алкилједињења, стерни утицај је обично јак; али, 1941 год. и доцније, истакнуте су неке интересантне и не потпуно очигледне последице бипирамидалне геометрије прелазног стања  $S_N2$ . Једна од последица била је да се, код  $S_N2$  супституција алкилједињења, стерни утицај може сиварно повећати када се место на коме се дешава супституција удаљи од тачке где се врши рачвање, као када се од *шерц*. бутил- иде ка неопентилхалогениду, насупрот *Victor-Meyer*-овом искуству при естерификацији супституисане бензоеве и фенилсирћетне киселине. Други »необичан« заклјучак био је да, мада је стерни утицај врло осетљив на облик алкилгрупе, он је скоро неосетљив на величину групе која се уводи у овај систем. Од тога доба, ове и друге последице механистички реконструисане теорије о стерном утицају проучене су експериментално и теориски, нарочито на примеру *Finkelstein*-ових халогенских измена у ацетонском раствору.

Обим расположивих посматрања назначен је податцима о брзини у схеми 12. Испитано је седам од девет *Finkelstein*-ових супституција када су у питању хлор, бром или јод, и седам најпростијих алкилгрупа које су типичне за  $\alpha$ - и  $\beta$ -рачвање, у ацетонском раствору, у коме су, као што кинетика показује, све те супституције бимолекулске.

Ради квантитативног разматрања ових брзина, ми их прво морамо раставити помоћу *Arrhenius*-ове једначине:

$$k_2 = B e^{-E/RT}, \text{ или } \log k_2 = \log B - E/4,575 T,$$

на фреквенциони фактор  $B$  и енергетски фактор (експонент  $-E/RT$ ) који зависи од активационе енергије  $E$ , што се може и учинити, јер други фактор зависи једино од температуре.

При сваком разматрању структурних ефеката, било поларних било стерних, на брзине и њихове факторе, ми морамо изабрати неку основу за поређење; а за сваку реакцију подесна основа за поређење јесте случај метилгрупе. Ми ћемо стога наше експерименталне факторе брзине третирати на овој релативној основи.

У погледу енергетског фактора, по нашој конвенцији енергија метил-активације одузима се од свих других енергија активације, за сваку реакцију. Тада добивамо вишкове,  $\Delta E$ , који су наведени у схеми 13: они претстављају структурне ефекте на активациону

растурање, али никакав општи тренд, с повећањем атомске тежине халогена. С друге стране, они показују општи тип великих варијација између алкил-група.

Схема 12

Интервал посматрања на  $S_N2$  Finkelstein-овим изменама у ацетону (означен брзинама на  $25^\circ$ )

$\alpha$ -метилване рачвасте хомологе серије: *Me*, *Et*, *i-Pr*, *t-Bu*.

$\beta$ -метилване рачвасте хомологе серије: *Et*, *n-Pr*, *i-Bu*, *neoPe*.

(Цифре претстављају  $10^5 k_2$  на  $25^\circ$ , када је  $k_2$  у  $s^{-1} mol^{-1}$  1.)

Супстанце што реагују	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>i-Pr</i>	<i>t-Bu</i>	<i>n-Pr</i>	<i>i-Bu</i>	<i>neoPe</i>
$Cl^- + RCl$ .....	3.9	0.050	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ .....	600	9.9	0.13	0.029	6.44	1.5	0.00026
$Cl^- + RJ$ .....	470	42	1.3	—	25	1.6	0.00058
$Br^- + RBr$ .....	13000	170	1.8	0.51	110	5.7	0.0026
$Br^- + RJ$ .....	27000	1490	37	—	1050	32	—
$J^- + RBr$ .....	25000	170	1.3	0.10	140	6.0	0.0020
$J^- + RJ$ .....	—	6000	53	18	—	—	0.11

(*neoPe* = неопентил)

Схема 13

Посматрана повећања  $\Delta E$  активационе енергије за  $S_N2$  Finkelstein-ове супституције у ацетону

Супстанце што реагују	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>i-Pr</i>	<i>t-Bu</i>	<i>n-Pr</i>	<i>i-Bu</i>	<i>neoPe</i>
$Cl^- + RCl$ ....	0.0	1.3	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ ....	0.0	1.9	2.9	5.3	2.1	2.6	6.0
$Cl^- + RJ$ ....	0.0	1.2	1.6	—	1.4	1.8	6.0
$Br^- + RBr$ ....	0.0	1.7	3.9	6.0	1.7	3.1	6.2
$Br^- + RJ$ ....	0.0	1.4	2.2	—	1.6	2.5	6.9
$J^- + RBr$ ....	0.0	2.6	4.2	6.9	2.7	3.6	7.9
$J^- + RJ$ .....	0.0	1.7	3.7	5.7	—	—	6.5

(Цифре су дате у  $kcal/mol$ )

Слично томе, ми одузимамо вредности метилгрупе  $\log B$  од свих других вредности, добивајући на тај начин низ експерименталних инкремената  $\log B$ , и то све негативних изузев неколико је вредност 0 која би се термички такође могле довести и



видимо да ове промене не показују никакав нарочити тренд када се атомска тежина халогена повећава, али показују обичан тип великих варијација између алкилгрупа.

Схема 14

Посматране промене  $\Delta \log B$  у логаритмима фреквенционих фактора за  $S_N2$  Finkelstein-ове супституције у ацетону

Супстанце што реагују	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>i-Pr</i>	<i>t-Bu</i>	<i>n-Pr</i>	<i>i-Bu</i>	<i>neo-Pe</i>
$Cl^- + RCl$ .....	0.0	-0.8	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ .....	0.0	-0.4	-1.4	-0.4	-0.7	-0.9	-1.9
$Cl^- + RJ$ .....	0.0	-0.3	-1.1	—	-0.6	-1.1	-1.5
$Br^- + RBr$ .....	0.0	-0.6	-1.0	$\pm 0.0$	-0.9	-1.1	-2.1
$Br^- + RJ$ .....	0.0	-0.3	-1.2	—	-0.6	-1.1	-1.3
$I^- + RBr$ .....	0.0	-0.4	-1.2	-0.3	-0.6	-1.1	-1.2
$I^- + RJ$ .....	0.0	-0.5	-1.0	$\pm 0.0$	—	—	-1.8

(Цифре су логаритми за основу 10).

Основно је, у теориској дискусији свих ових структурних ефеката, израчунати, за читав низ претпостављених атомских конфигурација око конфигурације сваког прелазног стања, енергију потребну за постајање сваке такве конфигурације од супстанци што реагују. Нарочито, ми морамо израчунати, за сваку хипотетичку конфигурацију, енергију потребну за истезање везе угљеник-халоген, за померање халогенског јона ка  $\alpha$ -угљениковом атому, за померање оба халогена ка деловима алкилгрупе, и за деформисање извесних веза; и ми морамо сабрати све потребне појединачне енергије, добивајући тако укупну вредност за хипотетичку конфигурацију, и после много таквих израчунавања за различне конфигурације, укупну вредност као функцију конфигурације. Ово се приближно може учинити, не употребљавајући ниједну од расположивих константи, а с познатим формулама што садрже само константе дате нађеним мерењима механичких, термичких и оптичких особина супстанци за упоређење. На тај начин можемо конструисати, за сваку реакцију и сваку алкилгрупу, *површину* што спаја енергију с конфигурацијом: та површина има облик корпе (коша), чије координате дна дају конфигурацију и енергију прелазног стања.

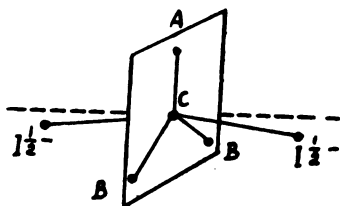
Ради илустрације израчунатих конфигурација *прелазног стања*, у схеми 15 дати су подаци за реакцију измене јода. Одатле се може видети да су сваки

Израчунате енергије прелазних стања веће од енергије метил-прелазних стања, или, другим речима, израчунате стерне промене активационе енергије, које можемо назвати  $\Delta W_S$ , илустроване су за три измене с истим халогенима у схеми 16. Видимо да се, с повећавањем величине халогена, стерне промене енергије само не-

знатно мењају, и то не увек у оном смислу који би се просто могао очекивати. Али с променом алкилгрупа, енергије показују јаке варијације јединственог типа. Односи показани овим израчунатим вредностима не само да иду у прилог идејама из 1941 године које су биле квалитативне природе, већ такође показују неке од већпоменутих карактеристика активационих енергија које су накнадно посматране.

Схема 15

Геометрија прелазног стања за  $J^- + RJ \longrightarrow JR + J^-$



R	Повећање у дужини сваке C...J полувезе	Угао деформације J...C...J везе
Me .....	0.36 Å	0.0°
Et .....	0.37 Å	3.8°
i-Pr .....	0.38 Å	5.0°
t-Bu .....	0.40 Å	0.0°
n-Pr .....	0.37 Å	3.8°
i-Bu .....	0.39 Å	5.0°
neoPe .....	0.43 Å	17.6°

Схема 16

Израчунати стерни доприноси  $\Delta W_S$  активационој енергији  $S_N2$  Finkelstein-ових супституција

Супстанце што реагују	R						
	Me	Et	i-Pr	t-Bu	n-Pr	i-Bu	neoPe
$Cl^- + RCl \dots$	0.0	0.8	1.6	2.8	0.8	2.1	6.5
$Br^- + RBr \dots$	0.0	0.8	1.6	2.5	0.8	2.3	7.3
$J^- + RJ \dots$	0.0	0.7	1.3	2.0	0.7	2.5	7.8

(Цифре су kcal/mol)

$\Delta E$  с израчунатим вредностима  $\Delta W_S$ , и да се види на какву претпоставку у погледу  $\Delta W_P$  наводе ове разлике. Најбоље је да ове разлике јако стоје у вези с *o*-супституцијом и да показују приближну логаритамску адитивност, што би се и очекивало од поларног ефекта. Заиста, округло узета вредност, 1 kcal/mol, за поларни ефекат  $\Delta W_P$  сваког  $\alpha$ -алкилсупституента доводи све израчунате укупне вредности у сагласност с експерименталним вредностима; ово слагање је углавном добро, мада само приближно у случају неопентилгрупе. Ово ће се видети из схеме 17.

Схема 17

Израчунати и посматрани ефекти алкил-структуре на активациону енергију  $S_N 1$  Finkelstein-ових супституција

R	Me	Et	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	<i>n</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	neoPe
Реакција: $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$							
$\Delta W_S$ .....	0	0.8	1.6	2.5	0.8	2.3	7.3
$\Delta W_P$ .....	0	1	2	3	1	1	1
$\Delta E$ (израчунато).....	0	1.8	3.6	5.5	1.8	3.3	8.3
$\Delta E$ (посматрано).....	0	1.7	3.9	6.0	1.7	3.1	6.2
Разлике.....	0	+0.1	-0.3	-0.5	+0.1	+0.2	+2.1

Просечна вредност свих испитиваних реакција

$\Delta W_S$ .....	0	0.8	1.5	2.4	0.8	2.3	7.2
$\Delta W_P$ .....	0	1	2	3	1	1	1
$\Delta E$ (израчунато).....	0	1.8	3.5	5.4	1.8	3.3	8.2
$\Delta E$ (посматрано).....	0	1.7	3.1	6.0	1.9	2.7	6.6
Разлике.....	0	+0.1	+0.4	-0.6	-0.1	+0.6	+1.6

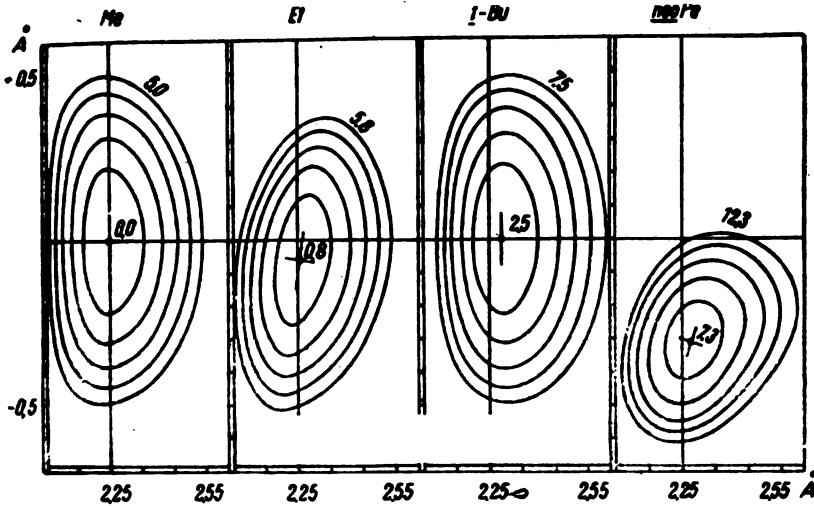
(Цифре су у kcal/mol)

Конкретан пример који је дат односи се на реакцију измене брома. Општију, али исто тако сажету илустрацију пружа сличност, и одсуство тренда, међу израчунатим вредностима, и исто тако међу посматраним вредностима, када се халогени промене; и ова илустрација је дата као поређење просечних израчунатих вредности с просечним посматраним вредностима за све проучаване реакције.

Фреквенциони фактор реакционе брзине мери се логаритамски помоћу активационе енергије, а ова пре зависи од облика наших енергетских површина него ли од њихове висине. Облици

Свака површина има облик корпе (коша). Реагенс и истиснута група могу се сматрати да учествују као лопте у игри кошарке с овим енергетским кошевима: уколико су кошеви нижи и уколико су шири лопте ће чешће у њих упадати. О њиховој висини која претставља

Израчунате енергетске површине за реакције  $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$



Слика 1

Четири површине у облику корпе (коша) јесу за  $R = Me, Et, t-Bu$  и  $neopentyl$ . Бројеви наспрам контура јесу енергије у  $kcal/mol^{-1}$ , рачунате од најниже тачке метил-површине као нуле. Хоризонтална координатна оса је линија кроз  $S_{\alpha}$  нормална на раван три ођуване  $S_{\alpha}$ -везе у прелазном стању. Пресеци координата означавају израчунате положаје халогена у прелазним стањима без стерног утицаја, а тачке — њихове израчунате положаје са стерним утицајем. Релативне висине дна енергетских корпи (кошева) претстављају стерни допринос активационој енергији, а релативне ширине корпи стерне доприносе активационој ентропији.

енергију, већ смо говорили; а сада је реч и о њиховој ширини која претставља ентропију. У нашем цртежу, корпа *шери*. бутилгрупе је шири него метилгрупе, а корпе етил- и неопентилгрупа сукцесивно су уже. Разлог је тај што, када стерни притисак симетрично дејствује споља, као код *шери*. бутилгрупе, силе у истегнутим везама су ослабљене, те тако енергетски градијенти постају мањи, а корпе плиће; а када се притисак углавном врши са стране, као нарочито код неопентилгрупе, отпор према даљој деформацији јача, те тако стране корпе постају стрмије. Према томе, видимо да стерни притисак према своме правцу може имати или убрзавајући или успоравајући ефекат на фреквенциони фактор реакционе брзине; *када он директно одбацује реагенс, ефекат је убрзавајући*

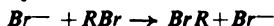
Међутим, кошарка се не игра према Њутновим правилима, већ према квантним правилима, те ми стога не процењујемо ширину наших корпи мерењем, већ бројањем: ми морамо избројати према *Boltzmann*-овом закону број енергетских нивоа које садрже корпе, јер је овај број, према квантним правилима, мера за њихов капацитет примања, логаритамски изражен њиховом ентропијом.

Идући тим путем, ми налазимо да структурне ефекте ентропије на брзину можемо класификовати у три дела. Први, који сам назвао »пондерални« ефекат ентропије, зависи само од масе, а независан је од волуминозности или шарже: неутрони, без волуминозности или шарже, ако се адирају изотопном супституцијом, показивали би пондерални ефекат. Други ефекат, стерни ефекат ентропије, зависи од волуминозности. А трећи, поларни ефекат ентропије, зависи од шарже. Геометрија, т.ј. расподела масе, волуминозности или шарже, фундаментална је за ентропију. У проблему као што је наш, који се тиче само слабо поларних група, значајни су само пондерални и стерни ефекти ентропије.

Ове израчунате компоненте ефекта ентропије  $\Delta S$  илустроване су, за реакцију измене брома, у схеми 18. Прво, у погледу пондералног ефекта, примећујемо, при поређењу хомолога, да је овај ефекат *додатне масе обично успоравајући*; а, при поређењу изомера, видимо да је он *уколико већи уколико је додата маса даље од реакционог центра*. Друго, у погледу стерног ефекта ентропије цифре потврђују наше квалитативне закључке из облика енергетских површина да је овај ефекат убрзавајући за *шери*, бутилгрупу, за коју је цело стерно дејство споља, али успоравајући у свим другим случајевима, у којима је оно углавном са стране. Тотални ефекат ентропије је успоравајући, и то најмање за *шери*, бутилгрупу, а највише за *неопентил*групу. Потребно је нагласити да су све ове вредности израчунате из првих принципа и без расположивих константи.

Схема 18

Израчунати структурни доприноси  $\Delta S$  активационој ентропији реакције



R	Me	Et	i-Pr	t-Bu	n-Pr	i-Bu	neoPe
Пондерални .....	0.00	-1.45	-2.30	-1.95	-2.64	-3.66	-4.39
Стерни .....	0.00	-0.66	-1.52	+0.83	-0.67	-1.06	-1.86
Укупни .....	0.00	-2.11	-3.82	-1.12	-3.31	-4.72	-6.25

(Цифре су дате у  $\text{cal степен}^{-1} \text{ мол}^{-1}$ )

Однос између ентропије и фреквенционог фактора је  $\Delta \log V = \Delta S/4,575$ ; и тако, после ове прости промене јединица, ми можемо вршити поређења с експериментом. Ово поређење је показано у схеми 19, прво, посебно за реакцију измене брома, и друго, с посматрањем

Схема 19

Израчунати и посматрани ефекти структуре на  $\log B$  за бимолекулске *Finkelstein*-ове супституције

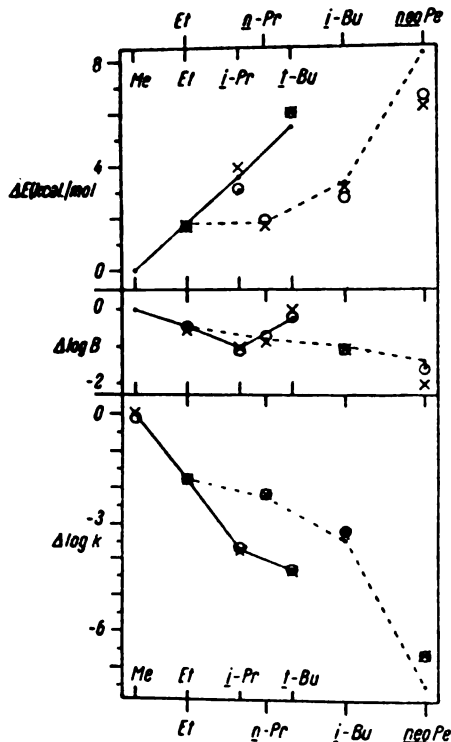
	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>i-Pr</i>	<i>t-Bu</i>	<i>n-Pr</i>	<i>i-Bu</i>	<i>neoPe</i>
Посматрано ( <i>B<sub>r</sub></i> измена)	0.0	-0.6	-1.0	±0.0	-0.9	-1.1	-2.1
Израчунато ( <i>B<sub>r</sub></i> измена)	0.0	-0.46	-0.84	-0.24	-0.72	-1.03	-1.37
Посматрано (просечно)	0.0	-0.5	-1.1	-0.2	-0.7	-1.1	-1.6

(Цифре су дате у  $\text{cal cm}^3\text{e}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

Последњи корак је да се комбинују наши израчунати фактори енергије и ентропије, и да се види у којој мери њихово комбиновање одговара посматраним брзинама. Ово је у потпуности учињено у дијаграму сл. 2, у коме су вертикалне скале  $\Delta E$ ,  $\Delta \log B$ ,

Слика 2

Израчунати и посматрани ефекти алкил-структуре на енергетске и ентропске факторе брзине, и отуда на брзине *Finkelstein*-ових супституција



У свим овим деловима дијаграма, једнаке висине одговарају

и  $\Delta \log k$  тако подешене да директно показују релативну важност енергије и ентропије у одређивању структурних ефеката на брзину. Линије за  $\alpha$ - и  $\beta$ -метиловане низове су теориске: оне спајају, прво, тачке израчунате за измену брома, и друго, средње тачке за све реакције, пошто су ове толико блиске тачкама измене брома да нису могле бити посебно показане. Крстићи означавају посматране тачке за измену брома, а кружићи означавају средње посматране тачке за све реакције. Видимо да, мада енергија и ентропија дејствују заједно у већини случајева, у специјалном случају *шери*. бутилгрупе, стерно убрзавање у фреквенционом фактору потиरे највећи део комбинованог стерног и поларног успоравања у енергетском фактору.

За ближу нумеричку процену, посматрајмо нађене и израчунате брзине за бромну измену, које су типичне. Поређење је дато у схеми 20. Израчунате цифре су добре за фактор од 2,5 у области брзине од 23000, што искључује *неопентил* групу, и за фактор од 5,5 у области од 5000000 која обухвата ову групу.

Дотле је ишло испитивање  $S_N2$  алкилслучаја. Али, тиме је показан главни пут унапред. Полазећи од студиског рада потребна је таква врста даље разраде, да бисмо продубили наше схватање »стерног утицаја« у његовом модерном генералисаном облику. Сличан развитак је сада потребан за друге типове прелазног стања, друге механизме, и друге реакције. Нема сумње да још многи необичнији структурни ефекти — »необичнији« само зато што се не могу предвидети простом интуицијом — очекују да буду откривени и протумачени.

Схема 20

Посматрани и израчунати структурни ефекти на брзине, на 25°, за реакцију  $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$ , у ацетону

	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>i-Pr</i>	<i>t-Bu</i>	<i>n-Pr</i>	<i>i-Bu</i>	<i>neoPe</i>
Посматрано	1	0,013	0.00014	0.000039	0.0085	0.00044	0.00000020
Израчунато	1	0,017	0.00035	0.000053	0.0090	0.00035	0.000000037

(Превела З. Н.-Б.)

Лондонски Универзитет  
Универзитетски колеџ  
Лондон

Примљено 10 маја 1957

## S U M M A R Y

## Developments in the Theory of Steric Hindrance

by

C. K. Ingold

A new interpretation of steric hindrance is given on the basis of  $S_N1$  and  $S_N2$  substitutions. According to the author, steric hindrance depends on three factors: *a*) bulk of substituents (classical conception of steric hindrance), *b*) polar effect, and *c*) ponderal effect. In the reactions studied by the author (hydrolysis of alkyl halides), only bulk and mass, i. e. the factors under *a* and *c*, are significant.

University of London  
University College  
London

Received May 10, 1957

## Литература

- 1) Meyer, V., Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 510 (1894); 28, 182, 1251, 2773, 3197 (1895)  
Meyer, V. Sudborough, J. J., Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 1580, 3146 (1894)
- 2) Hughes, E. D., Trans. Faraday Soc., 37, 603 (1941).—Day, J. N. E., Ingold, C. K.,  
Trans. Faraday Soc., 37, 686 (1941)
- 3) Hughes, E. D., Trans. Faraday Soc., 37, 603 (1941).—Dostrovsky, I., Hughes, E. D.,  
J. chem. Soc., 157, 7 радова (1946)
- 4) Treffers, H. P., Hammett, L. P., J. Amer. chem. Soc., 59, 1708 (1937).—Graham, J.,  
Hughes, E. D., цит. по Ingold, C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 1953, стр. 771
- 5) Brown, F., Davies, T. D., Dostrovsky, I., Evans, O. J., Hughes, E. D., Nature, 167,  
987 (1951)
- 6) Crossley, M. L., Kienle, R. H., Benbrook, C. H., J. Am. chem. Soc., 62, 1400  
(1940)
- 7) Charlton, J. C., Hughes, E. D., биће ускоро објављено
- 8) Cohn, H., Hughes, E. D., Jones, M. H., Peeling, M. G., Nature, 169, 291 (1952)
- 9) De La Mare, P. V. D. Fowden, L., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Mackie, J. D. H.  
биће ускоро објављено





# ДИЈАГРАМ ИЗОТЕРМАЛНИХ ПРЕОБРАЖАЈА И КРИВА ТВРДОЋЕ ПРИ ЧЕОНОМ КАЉЕЊУ ДОМАЋЕГ 25 CrMo4-ЧЕЛИКА\*

од

Бранка И. Божића и Зоре Варшек

Проучавање процеса који настају у преклађеном аустениту при константним температурама, при т. зв. изотермалним трансформацијама челика, као и испитивање особина добијених структура претставља не само интересантан теориски проблем већ и питање које има велику важност за савремену праксу термичке обраде челика.

Добијени дијаграми дају обиље података о кинетици трансформације при каљењу челика као и о структурним променама, па према томе и о механичким особинама челика добијеним при различитим условима термичке обраде. Због тога је познавање *IT*-дијаграма, тј. дијаграма изотермалне трансформације челика, неопходан услов за његову правилну и целисходну термичку обраду и за постизање оптималних механичких особина.

Изотермална термичка обрада се у првом реду користи за новије облике термичке обраде челика међу које убрајамо: беинитно каљење («austempering»), мартензитно каљење с прекидом («martempering») као и изотермално каљење («isothermal quenching»). Све се ове варијанте каљења челика данас све више примењују са великим успехом у свету, а одликују се бољим механичким особинама челика од оних добијених досада уобичајеним начином каљења, а поред тога претстављају брже и економичније поступке при термичкој обради челика.

Али и поред тих изузетних предности које пружају *IT*-дијаграми, за праксу су још потребни и допунски дијаграми који приказују процесе који се дешавају у челицима при континуираном хлађењу (каљењу). Овим допунским дијаграмима (*КН*-дијаграми) се добијају подаци о потребним брзинама хлађења као и о постигнутим механичким особинама у унутрашњости закаљених предмета разних димензија, што се карактерише појмом »дубине каљења«. Стоггледништа познавање дубине каљења претставља важну карак-

054  
Р-300  
149-150

Разумљиво је стога да се у свим индустриски развијеним земљама детаљно проучавају разне особености изотермалних трансформација при каљењу челика и одређују *IT*-дијаграми који су карактеристични за њихове челике. Тако је и наш циљ био да одредимо *IT*-дијаграм као и криву тврдоће при континуираном хлађењу за домаћи челик стандардне израде са хромом и молибденом, а поред тога да покажемо и методу рада.

Најинтересантније податке као и најпоузданије резултате при оваком раду даје свакако метод микроструктурног испитивања тока трансформације. Да би употпунили и контролисали овако добијене резултате, испитивали смо паралелно и тврдоћу. Овакав комбинован метод био је занимљив утолико, што се могла уједно да прати и осетљивост методе промене тврдоће, која се одликује брзином и једноставношћу, због чега је поједини аутори употребљавају као искључиву методу за добијање *IT*-дијаграма.

Испитивање пак дубине каљења вршено је методом по *Jominy*-у која је врло једноставна и прегледна и због тога је овај начин испитивања данас у свету углавном потиснуо старије методе за испитивање дубине каљења.

За испитивање одабран је челик текуће производње Железаре Јесенице који има следећи састав: 0,23 % *C*, 0,23 % *Si*, 0,60 % *Mn*, 0,013 % *P*, 0,021 % *S*, 0,94 % *Cr* и 0,19 % *Mo*. Овај челик је произведен у облику шипки  $\varnothing 25 \text{ mm}$ . Из ових шипки је за испитивање *IT*-дијаграма исечено на стругу 250 комада плочица пречника 23 mm и дужине 1,5 mm, док су за испитивање дубине каљења израђена два стандардна узорка по ASTM (American Society for Testing Materials = Америчко друштво за испитивање материјала).

#### *Испитивање изотермалних трансформација*

Поступак се састоји у загревању проба (плочица) до одређене температуре аустенитног подручја, у задржавању на тој температури одређено време потребно да се проба равномерно прогреје и, коначно, у брзом преношењу пробе у сони растоп загрејан на одређену температуру у којој се прехлађени аустенит изотермално разлаже. На тим температурама разлагања проба се држи одређено време а затим закали у води.

Као температура аустенитизовања одабрано је 1100°, пошто су претходно на *Chevenard*-овом дилатометру одређене критичне тачке челика. Нађено је да је  $A_{c2}$  тачка при 820°, а  $A_{c1}$  при 745°. Оптимална температура каљења је према томе 30 до 50° више, тј. при 850 до 875°. У том случају би добијени *IT*-дијаграм најтачније одговарао стварним процесима који се одигравају при разним врстама изотермалне обраде у пракси. Међутим, када се

температуре аустенитизовања и померања *IT*-дијаграма. Због тога смо и ми одабрали повишену температуру аустенитизовања. Време загревања узорака на температури аустенитизовања било је 2 минута. Величина аустенитног зрна нашег челика одређена је према *McQuaid-Ehn*-овој методи (1, 2) и имала је зрно величине 3 према стандардној табlici ASTM.

Тврдоћа се одређивала помоћу методе по *Vickers*-у, тако да је узета аритметичка средина од 10 мерења.

У литератури (1, 3, 4, 5, 6) се најчешће наводи да је при добијању дијаграма изотермалне трансформације испитивање вршено на више разних температура које се између себе разликују за 30 до 50°. Сматрали смо да је најбоље узети средину, па смо усвојили температуру од 40°. На тај начин је цела температурна зона коју је требало испитати и која се протеже од мартензитне тачке (при 400°) до тачке  $A_{cs}$  (при 820°) могла да буде подељена на 11 подручја. Дакле, требало је испитати подручје на 12 различитих температура, укључиво овде и температуру од 830°, која лежи непосредно изнад  $A_{cs}$  температуре, као и температуру почетка стварања мартензита ( $M_s$ ), која лежи приближно на 400°. Добијени резултати испитивања дати су у табlici 1, изузев оних добијених при 830°, који су искључиво служили као контрола рада.

Упоредивањем резултата из табlice 1 могло би се закључити да трансформација при 400° започиње после 2 секунде, пошто се између 2 и 3 секунде појављује највећи пад тврдоће; а крај трансформације био би после 100 секунди, јер се после овог времена изотермалног држања вредности тврдоће више не смањују. Међутим, микроструктуре показују да трансформација започиње после 2 секунде, а завршава се већ после 80 секунди изотермалног држања. Из микрофотографија (сл. 1, 2 и 3) види се почетак образовања беинитних иглица, затим њихово повећавање са временом и осим тога још и једна врло занимљива појава. Наиме, у сл. 1 се јасно примећују мартензитне иглице, у сл. 2 већ теже, док се у сл. 3 мартензит јавља у облику белих поља. Ова појава се јавља и при вишим температурама (види сл. 4, 5 и 6).

Аналогно су приметили и *Brick* и *Phillips* (7) у чистом угљеничном челику са 0,6 % *C* и мисле да то настаје услед прогресивног излучивања беинита као фазе која садржи мањи проценат угљеника од просечног садржаја аустенита, а околни аустенит се богати угљеником, тако да мартензит добијен при каљењу после обустављања трансформације садржи утолико већи проценат угљеника што је беинитна трансформација више напредовала. Повећани пак садржај угљеника у мартензиту појачава отпор према наједану, па мартензит остаје бео под микроскопом.

Ми смо такође склони да прихватимо њихово тумачење, мада о узроку настајања имамо друго мишљење које је далеко сежније и боље образложено. Наиме, по нашем мишљењу, потребно је заћи у суштину процеса који је основа за објашњава-

беинитном подручју процес одиграва углавном дифузијом угљеника, а атоми жељеза су готово непокретни, то се издвајање беинита, који је углавном алфа-жељезо, врши наглом преоријентацијом гама-у алфа-решетку у појединим микроподручјима кристалних зрна.

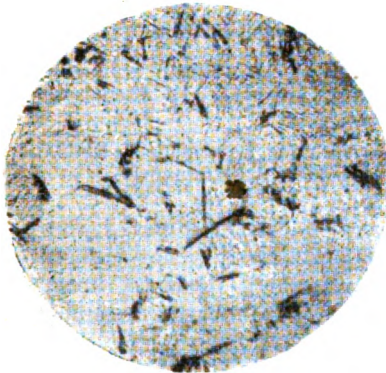
Таблица 1 Tabelle

Резултат испитивања тврдоће по *Vickers-y*  
 Resultate der Härtewerte nach *Vickers*

Време изотер- малног трети- рања у секун- дама  Isotherme Um- wandlungszeit in Sekunden	Тврдоћа по <i>Vickers-y</i> (аритм. средина од 10 изме- рених вредности) при температурама Härtewerte nach <i>Vickers</i> (arithm. Mitte von 10 Mes- sungen) bei isothermen Umwandlungstemperaturen										
	400°	440°	480°	520°	560°	600°	640°	680°	720°	760°	800°
1	540	531	554	531							
2	558	496	516	512	534						
2,5		525	540								
3	423	510	538	526	524						
4		484		540	528						
5		458	508								
6				524	520	516	547				
8				508		489		559			
10	379	433	444	500	527	488	529	558	552	525	
15						429	550	560	543	546	504
18							541				
20			371	411	512	483	527	557	543	494	544
30						467			534	481	544
40		306		430	518	477	536	543	540	501	523
50	342										
60		294	350		503	492	521	545	536	501	517
80	382		360		483	460			536		515
100	317	295		397	487	446	499	542	535	507	547
150		294									519
170		296									
180		288									
200	323	289		407	488	443	465	455	475	496	531
210			331								
250		293									
300		291						396			
330			352								
400				390	463	405	441	399	463	496	510
500			344								
600	319		350		450		328	399	475		
700			333	384						487	509
800			342	460			394	224	289	461	
1 000			319	394	446	309	213	224	450	439	518
1 500			338	436			202	260	441	443	
2 000			321	352	425	287	299	259	404	427	503
3 000				417			209	228	432		
4 000				379	411	203	194	224	438		490
6 000				364		202		201	412	525	
7 000				391	393						49
8 000							199	197	390	433	
10 000				347	316	204	196	190	429	426	483
20 000				314	239	202	190	177	325	406	
30 000											

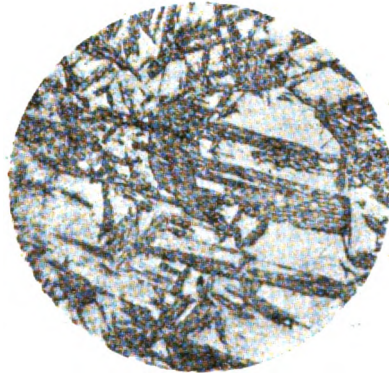
Како је растворљивост угљеника у алфа-железу изванредно мала, то он мора да се окупља у околном гама-железу, што се слаже са даљим конзеквенцијама према *Brick-у* и *Phillips-у*. Али потребно је истаћи да ће се и на резултатима тврдоће морати да виде одговарајући ефекти, јер ће продирање дијамантне пирамиде, као што се то ради при одређивању тврдоће по *Vickers-у*, наићи на већи отпор што је мартензит тврђи, а он то постаје са повећаним садржајем угљеника (све до 0,6 % C). И ту ће мерена тврдоћа, пошто дијамантна пирамида захвата много металних зрна, морати

Изотермалне микроструктуре трансформације челика 25CrMo4  
Isotherme Umwandlungsmikrostrukturen eines 25CrMo4-Stahles



Слика 1 Abb.

450:1 Нитал (1%) T = 400° t = 2 сек



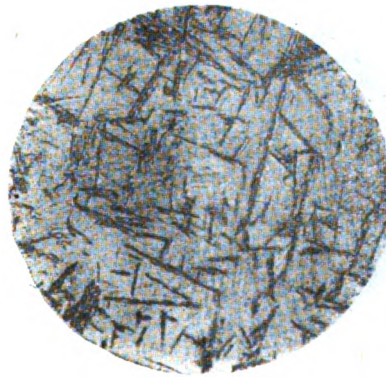
Слика 2 Abb.

450:1 Нитал (1%) T = 400° t = 3 сек



Слика 3 Abb.

450:1 Нитал (1%) T = 400° t = 10 сек



Слика 4 Abb.

450:1 Нитал (1%) T = 440° t = 3 сек

Сл. 1. Беле мартензитне иглице са неколико бейнитних иглица. Сл. 2. Беле мартензитне иглице и бейнит. Сл. 3. Бела мартензитна поља и бейнит.

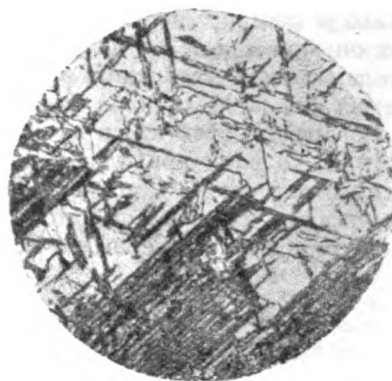
Сл. 4. Беле мартензитне иглице са неколико бейнитних иглица.

Abb. 1. Weiße Martensitnadeln mit einigen Bainitnadeln. Abb. 2. Weiße Martensitnadeln und Bainit. Abb. 3. Weiße Martensitflächen und Bainit.



450:1 Нитрал (10%) T – 440° t – 4 сек

Слика 5 Abb.



450:1 Нитрал (10%) T – 440° t – 5 сек

Слика 6 Abb.

Слика 5. Беле мартензитне иглице са приметно ориентисаним беинитним иглицама. Слика 6. Бела мартензитна поља са приметно ориентисаним беинитним иглицама.

Abb. 5. Weisse Martensitnadeln mit sichtbar orientierten Bainitnadeln. Abb. 6. Weisse Martensitflächen mit sichtbar orientierten Bainitnadeln.

да покаже неки максимум. Наиме, како је степен пораста мартензитне тврдоће мањи у односу према омекшању услед излучивања алфа-железа, то ће и тај максимум бити померен према почетку издвајања алфа-железа. Ово наше резоновање потврђују

#### Изотермалне микроструктуре трансформације челика 25CrMo4 Isotherme Umwandlungsmikrostrukturen eines 25CrMo4 – Stahles



450:1 Нитрал (10%) T – 480° t – 5 сек

Слика 7 Abb.



450:1 Нитрал (10%) T – 560° t – 10 сек

Слика 8 Abb.

Сл. 7. На границама зрна излучене беинитне иглице око којих је мартензитно поље приметно светлије. Сл. 8. На границама зрна почетак излучивања беинитних плоча.

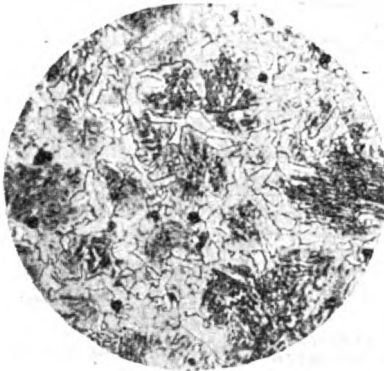
Слика 9<sub>A</sub>Abb.

450:1 Нитал (1%) Т = 600° t = 100 сек



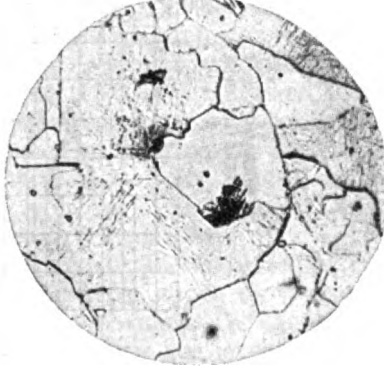
Слика 10 Abb.

450:1 Нитал (1%) Т = 640° t = 400 сек



Слика 11 Abb.

110:1 Нитал (1%) Т = 640° t = 400 сек



Слика 12 Abb.

450:1 Нитал (1%) Т = 680° t = 300 сек

Сл. 9. На границама зрна издвојени ферит око којег је мартензитно поље приметно светлије. Сл. 10. На границама зрна издвојени ферит око којег је мартензитно поље приметно светлије. Почетак излучивања перлита. Сл. 11. Исто као сл. 10, само са већим видним пољем. Сл. 12. На границама зрна издвојени ферит око којег је мартензитно поље приметно светлије. Почетак излучивања перлита.

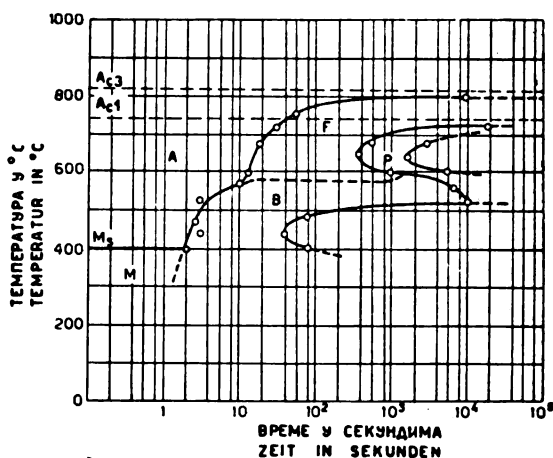
Abb. 9. An den Korngrenzen ausgeschiedener Ferrit, in dessen Umgebung eine Aufhellung der Martensitfläche zu bemerken ist. Abb. 10. An den Korngrenzen ausgeschiedener Ferrit, in dessen Umgebung eine Aufhellung der Martensitfläche zu bemerken ist. Anfänge der Perlitausscheidung. Abb. 11. Wie Abb. 10 aber grösseres Blickfeld. Abb. 12. An den Korngrenzen ausgeschiedener Ferrit, in dessen Umgebung eine Aufhellung der Martensitfläche zu bemerken ist. Anfänge der Perlitausscheidung.

добijени резултати при испитивању тврдоће (види таблицу 1). Штавише, а то досада није било познато, овај закључак важи и за друга подручја трансформације, тј. за издвајање горњег бейнита, перлита као и за излучивање проеутектоидног ферита, пошто се алфа-железо, па према томе угљеник дифундује у мартенит, који доцније даје тврђи



лепо види да у непосредној близини беинита мартензит постаје светлији тј. тврђи, а аналогно важи и за сл. 8, 9, 10, 11 и 12.

Одавде произлази да се само помоћу тврдоће неће моћи да одређују *IT*-дијаграми, што се при нашем раду потврдило. Због тога смо се при конструисању дијаграма претежно користили резултатима микроструктурне анализе (види дијаграм на сл. 13). Све линије које су уцртане на дијаграму и које ограничавају поједина трансформациона подручја добијене су повезивањем микроскопом утврђених структура, односно краја трансформације на појединим температурама. Изузетак претставља линија која разграничава беинитно и феритно подручје, а која је на сл. 13 дата испрекиданом



Слика 13 Abb.

Дијаграм изотермалне трансформације 25CrMo4—челика

$A_{c1} = 745^{\circ}$

F = феритно подручје

$A_{c3} = 820^{\circ}$

M = мартензитно подручје

A = аустенитно подручје

M<sub>s</sub> = почетак образовања мартензита

B = беинитно подручје

P = перлитно подручје

Isothermes Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild eines 25CrMo4—Stahles

$A_{c1} = 745^{\circ}$

F = Ferrit-Gebiet

$A_{c3} = 820^{\circ}$

M = Martensit-Gebiet

A = Austenit-Gebiet

M<sub>s</sub> = Anfang des Martensit-Gebietes

B = Bainit-Gebiet

P = Perlit-Gebiet

линијом. Потпуно тачан положај ове линије није се могао утврдити, јер се на температури 560° у структури још увек при свим временима изотермалног држања јавља беинит, док се на следећој радној температури тј. на 600° у микроструктури већ појавио ферит као продукт трансформације. Значи, долази до квалитативне промене

### Испитивање дубине каљења

У циљу добијања једне заокружене слике о понашању испитиваног челика при термичкој обради, извршено је и одговарајуће испитивање дубине каљења. При раду смо се определили за методу испитивања по *Jominy*-у, а придржавали смо се прописа датих стандардима ASTM (8) који одређују како основне карактеристике уређаја за испитивање, тако и димензије, начин термичке обраде и мерења тврдоће пробе.

Стандарди ASTM прописују да се шипке челика које су предвиђене за израду стандардне пробе по *Jominy*-у морају претходно да нормализују, а тек после се машински обрађују на потребне димензије.

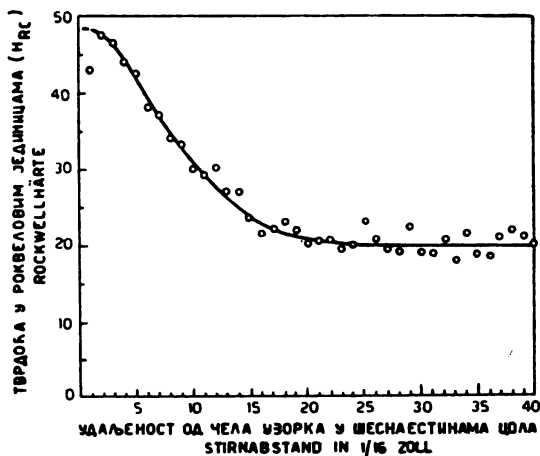
У том циљу су две шипке испитиваног челика са пречником 25 mm и дужине 120 mm загреване у електричној пећи до температуре 880°. Шипке су дужине на тој температури 25 минута, а затим су хлађене на ваздуху и обрађене на димензије стандардне *Jominy*-еве пробе. Међутим, због датих димензија челика, употребили смо *Jominy*-еве пробе са пречником 3/4 инча (19,05 mm) и дужине 4 инча (101,6 mm), које су према ASTM предвиђене за специјалне услове. Избор температура каљења је извршен на основу већ поменутог податка да температура  $A_{c3}$  за испитивање нашег челика износи 820°. Како оптимална температура мора да буде 30 до 50° виша то смо се одлучили за 870°. Загревање узорака вршено је у електричној пећи са аутоматском регулацијом. Да би се оксидација за време држања у пећи свела на минимум, пробе су упаковане у кутије од челичног лима напуњене опилцима гвожђа. Овако упаковане пробе стављене су у пећ у моменту кад је температура била 820°, а затим се загревало све до 870° и проба оставила при тој температури 20 минута. Време загревања је укупно износило око 30 минута. Даљи поступак је изведен према прописима ASTM. Температура воде којом се калило износила је 14°, што је такође према прописима. Чеоно каљење је трајало 10 минута.

Мерење тврдоће је такође стандардизовано и строго смо се придржавали прописа. Дијаграм на слици 14 даје резултате мерења.

Као допуна овим мерењима, испитана је још и микроструктура *Jominy*-еве пробе, а од специјалног интереса је било утврђивање отстојања на коме се у структури јавља 50% мартензита и 50% осталих продуката трансформације, пошто је тај податак важан за праксу. Према подацима из литературе (9) ова би структура при челику са 0,22% C требало да има тврдоћу око 32,5 јединица по *Rockwell*-у. Како се ова тврдоћа у нашем случају налази на удаљености између 9/16 до 10/16 инча од чела, то би на том месту требало да структура садржи око 50% мартензита; а ово се резонантно добро потврдило испитивањем микроструктуре.

Према свему овом, добијени *IT*-дијаграм као и крива тврдоће при чеоном каљењу испитиваног челика могу се употребити као научна основа за његову доцнију термичку обраду у пракси. Данас је, на основу ових мерења, још увек немогуће да се разрађују методи на основу

специфичан начин термичке обраде, који обухвата трансформацију аустенита, претежно управља, мада не и искључиво, оним факторима који утичу на време потребно за трансформацију као и на температуру при којој настаје. Ово се приказује обликом и положајем



Слика 14 Abb.

Крива тврдоће при чеоном каљењу 25CrMo4-челика  
Stirnabschreck-Härtekurve eines 25CrMo4-Stahles

кривих које садржи *IT*-дијаграм. Према томе би се такви дијаграми могли да сматрају неком врстом мапе или техничке слике која нам дозвољава да сагледамо или претпоставимо како ће се приближно неки челик понашати и какве ће структурне промене претпети кад се трансформација изврши из аустенитног стања. Како метална структура одређује његове механичке особине то се, водећи рачуна о том општем схватању, могу објаснити и повезати многе познате појаве на рационалној основи. Према томе, металург или практичар који се бави термичком обрадом челика може да предузме унапред одговарајуће мере да би постигао оптималне особине употребљених челика.

### И з в о г

Одређен је изотермални дијаграм за челик домаће стандардне производње 25CrMo4 према *DIN 17200* као и криве тврдоће при чеоном каљењу. Ток трансформација је праћен микроструктурним испитивањима, а паралелно, у циљу упоређивања и контроле резултата, и методом одређивања тврдоће.

На основи добијених резултата и теориског резонувања, потврдило се да за одређивање *IT*-дијаграма нису довољни само резултати добијени одређивањем тврдоће. У раду је, поред тога, дато тумачење узрока настајања белих мартензитних поља. Према

следеће. У беинитном се подручју процес углавном врши дифузијом угљеника, док су атоми железа готово непокретни. При издвајању беинита се нагло преориентише гама- у алфа-железо. Како је растворљивост угљеника у алфа-железу изванредно мала, то се издвојени угљеник окупуља у околном гама-железу. Ово би требало да утиче и на резултате добијене одређивањем тврдоће, јер дијамантна пирамида захвата много металних зрна. Она ће наићи на већи отпор што је мартензит тврђи, а на мањи што је излучено више беинита. Како је степен пораста мартензитне тврдоће релативно мањи од степена омекшавања услед излученог алфа-железа, то крива тврдоће мора показати извесни максимум који је померен према почетку издвајања алфа-железа; а то управо и потврђују добијени резултати (таблица 1). Због тога се *IT*-дијаграми добијени на бази микроструктуре и тврдоће не могу тачно да подударaju.

Аналогно је закључено да ће то исто да важи и за друга подручја трансформације (издвајање горњег беинита и предеутектоидног ферита), што је такође потврђено паралелним испитивањем тврдоће (таблица 1) и микроструктуре (слике 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Технолошки факултет  
Металуршки завод  
Београд

Примљено 30 јануара 1957

## ZUSAMMENFASSUNG

**Isothermes Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild eines einheimischen  
25 CrMo4-Stahles mit entsprechender Stirnabschreck-Härtekurve**

von

Branko I. Božić und Zora Varšek

Es wurde das isotherme ZTU-Schaubild, sowie die entsprechende Stirnabschreck-Härtekurve eines 25 CrMo4-Stahles laufender einheimischer Fabrikation bestimmt.

Die Untersuchung der Mikrostrukturen zeigte (Schliffbild 1, 2, 3, 4, 5, 6) dass sich die Martensitnadeln allmählich als weisse Flächen ausbilden. Als Ursache für dieses Verhalten ist die Diffusion des Kohlenstoffs anzunehmen (7), wobei eine Diffusion der Eisenatome nicht mehr möglich ist und die Umwandlung des Ferrits über einen Umklappmechanismus kohärent mit dem Austenit über Keimbildung und Wachstum erfolgt. Dabei wird der Kohlenstoff zur Kristallmitte abge-

bemerken ist. Ausdiesen Ausführungen folgt, dass auch bei den Härtemessungen dieser Effekt merkbar sein müsste, was nach der Tabelle 1 auch tatsächlich der Fall ist. Da der Abdruck der Diamantpyramide bei der Härtemessung nach Vickers mehrere Kristallite verformt, wird als Resultat eine grössere Härte bestimmt, je härter der Martensit und je grösser sein Anteil in den deformierten Flächen ist, bzw. je weniger Ferritnadeln (Bainit) ausgeschieden sind. Da der Härteanstieg des Martensits relativ kleiner als der Härteabfall des Ferrits ist, so wird ein Härtemaximum erreicht, das gegen den Anfang der Ausscheidung der Bainitnadeln verschoben ist. Die Resultate in der Tabelle 1 bestätigen diese Ausführungen.

Bei näherer Betrachtung der Resultate folgt aber eindeutig, dass auch in anderen Strukturgebieten des isothermen ZTU-Schaubildes analoge Schlüsse zu ziehen sind, da auch im Gebiete des oberen Bainits und voretaktoiden Ferrits Ausscheidungen des Alpha-Eisens zu erwarten sind. Die Schlibfbilder 8, 9, 10, 11, 12 gestatten analoge Schlüsse wie aus dem Schlibfbild 7 zu ziehen. Aenliches gilt auch für die Resultate aus Tabelle 1.

Technologische Fakultät  
Metallurgisches Institut  
Beograd

Eingegangen den 30. Januar 1957

#### Литература

- 1) *Болховићин, Н. Ф.*: *Металловедение и термическаја обработка*; Машгиз, 1947
- 2) *Конторович, И. Е.*: *Термическаја обработка стаљи*, Москва, 1945
- 3) *Шјеинбери, С. С.*: *Термическаја обработка стаљи*, *Металлургиздат*, 1945
- 4) *Шубина, Н. Н.*: *Прокаљивајемост стаљи и преврашћеније аустенита рельсовој стаљи*; *Сибирскиј металургическиј институт им. С. Орджоникидзе*, *Својства и термическаја обработка транспортног метала*, Москва, 1947
- 5) *The Iron and Steel Institut: Atlas of Isothermal Transformation Diagrams of B. S. En. Steels*, London, 1949
- 6) *Greulich, E.*, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Heft 7/8, 1951
- 7) *Brick, R. M., A. Phillips*: *Structures and Properties of Alloys*, London, 1949, str. 296
- 8) *Сјандарди ASTM за методу одређивања дубине каљења по Јотну-у*, *A. S. T. M.*; Philadelphia, 1949
- 9) *Гуљајев, А. П., М. Лахћин, Тарусин, А.*: *Термическаја обработка стаљи*; Москва, 1946

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НИТРИТА

од

Александра Лео и Радомира П. Шапера

Познато је да дејством нитрита на диметиланилин постаје, у киселом раствору, жуто обојени *p*-нитрозодиметиланилин. Због осетљивости саме реакције (1 : 1,000.000), а нарочито услед тога што азотна киселина одн. нитрати не реагују са овим реагенсом, реакција се може искористити за доказивање врло малих количина нитрита у присуству азотне киселине. Овај жуто обојени водени раствор *p*-нитрозодиметиланилина, може да се употреби и за колориметриско одређивање нитрита (1).

*Sefton* (2) је употребио горњу реакцију за доказивање нитрита у акумулаторској киселини и нашао да је овај поступак најпогоднији за ову врсту испитивања.

Знатно доцније су *Giblin* и *Chapman* (3) разрадили поступак за доказивање нитрита, који се састојао из диазотовања сулфанилне киселине и даљег купловања диметиланилином.

Имајући на уму чињеницу да је присуство азотне киселине без утицаја на ток реакције и тачност резултата, што је за наш даљи рад било неопходно, покушали смо да испитамо могућност израде једне брзе спектрофотометриске методе, која би се заснивала само на реакцији нитрита са диметиланилином у киселој средини (дакле без употребе сулфанилне киселине).

*Апарат и реагенси.* — Unicam спектрофотометар модел SP 600 са киветама од 10 *ml*.

Хлороводонична киселина сп. теж. 1,18.

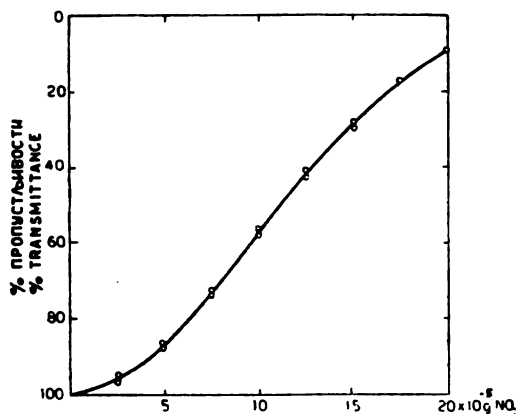
Стандардни раствор нитрита добијен је растварањем 0,1848 *g* калцијум-нитрита ( $KNO_2$ ) (Merck) у 2 *l* воде. 1 *ml* таквог раствора садржи  $5 \cdot 10^{-6}$  *g*  $NO_2^-$ .

Раствор диметиланилина. Приближно 2%-ни раствор диметиланилина добијен је растварањем 2,5 *ml* диметиланилина (сп. теж. 0,955) у 100 *ml* воде, додајући 5 *ml* хлороводоничне киселине.

*Посиуџак.* — Раствору нитрита додавано је у волуметриској боци од 50 *ml* 10 *ml* хлороводоничне киселине и 1 *ml* раствора диметиланилина и допуњавано водом до марке. Двадесет минута после додатка раствора диметиланилина врши се мерење пропустљивости на таласној дужини од 460 *mμ*.

За одређивање баждарне криве припремљене су пробе са различитим садржајем стандардног раствора нитрита (од 0,5 *ml*

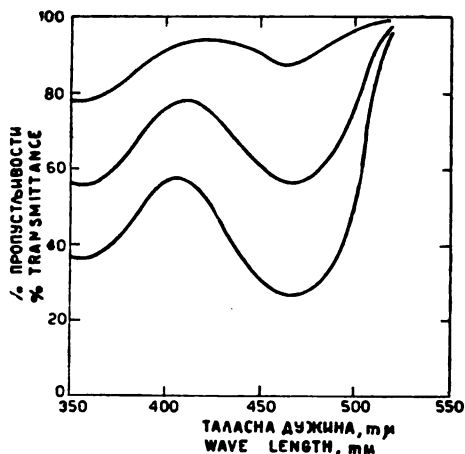
начин као и претходне, само без додатка стандардног раствора нитрита. Крива добијена на овај начин приказана је на слици 1.



Слика 1 Figure

Баждарна крива за колориметриско одређивање нитрита  
Calibration Curve for colorimetric Determination of Nitrites

Претходно је била снимљена крива таласних дужина. Као што се и очекивало, с обзиром на обојење раствора, нађено је да жуто обојени раствор *p*-нитрозодиметиланилина има најмању пропустљивост у делу спектра испод 500 *mμ*. Из кривих на сл. 2

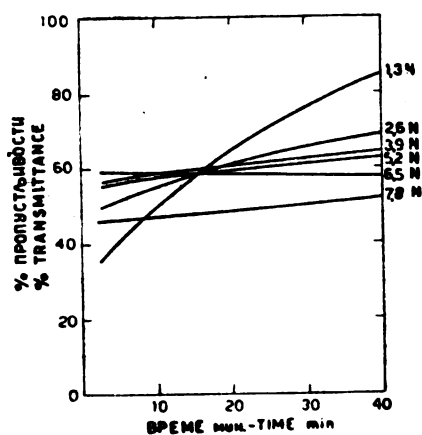


Слика 2 Figure

Криве таласних дужина. — Absorption Spectra  
(I  $5 \cdot 10^{-5}$ ; II  $10 \cdot 10^{-5}$ ; III  $15 \cdot 10^{-5} \text{ g NO}_2^-$ )

види се да постоје два минимума и то на таласним дужинама од 360 и 460 *mμ*. Како је таласна дужина од 360 *mμ* на граници

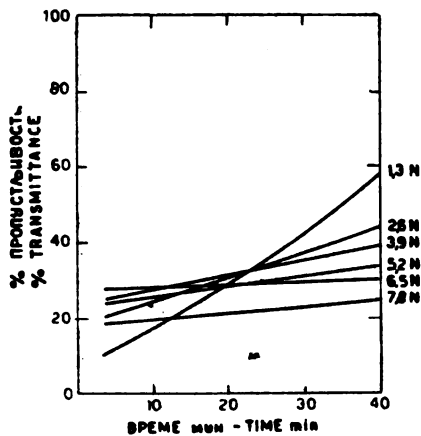
то смо изабрали таласну дужину од 460 милимикрона као повољнију за мерење пропустљивости.



Слика 3 Figure

Утицај киселости раствора на постојаност *p*-нитрозодиметиланилина ( $1 \cdot 10^{-3} g NO_2^-$ ; 1 ml раствора диметиланилина).

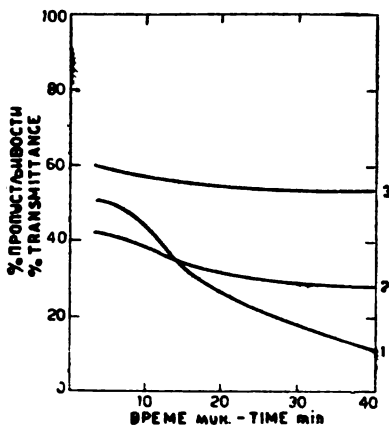
Effect of acidity on the stability of the *p*-nitrozodimethylaniline



Слика 3а Figure

Утицај киселости раствора на постојаност *p*-нитрозодиметиланилина ( $1,5 \cdot 10^{-4} g NO_2^-$ ; 1 ml раствора диметиланилина).

Постојаност једињења које настаје приликом реакције диметиланилина са нитритима, зависи у великој мери од количине



Слика 4 Figure

Утицај количине раствора диметиланилина на постојаност *p*-нитрозодиметиланилина.

Effect of excess dimethylaniline in solution on the stability of the *p*-nitrozodimethylaniline



додатог раствора диметиланилина као и од киселости раствора. На тај начин мења се и интензитет обојења што има знатног утицаја на мерење пропустљивости одн. на тачност резултата.

Као што смо утврдили током извршених експеримената, најпостојаније обојење, које се сасвим незнатно мења са временом (до 40 минута после додатка раствора диметиланилина), постиже се додатком 1 ml раствора диметиланилина и 10 ml хлороводоничне киселине (приближно 6,5 N). Ови услови, разуме се, вреде за количине нитрита са којима смо ми радили, дакле до количине од  $2 \cdot 10^{-4}$  g  $NO_2^-$ , пошто се при знатно већим количинама нитрита равнотежа реакције ремети, па би било потребно променити и оптималне количине раствора диметиланилина као и хлороводоничне киселине. Међутим, из криве приказане на сл. 1 може се видети да веће количине нитрита не би ни могле да се одређују на овај начин (таласна дужина од 460 m $\mu$ ), пошто је пропустљивост већ и за растворе са  $2 \cdot 10^{-4}$  g  $NO_2^-$  врло мала.

Таблица 1 Table

Стављено taken $10^{-5}$ g $NO_2^-$	Нађено found $10^{-5}$ g $NO_2^-$	Разлика difference $10^{-5}$ g
2,50	2,40	- 0,10
	2,40	- 0,10
	2,60	+ 0,10
	2,80	+ 0,30
5,00	4,85	- 0,15
	4,90	- 0,10
	5,10	+ 0,10
	5,10	+ 0,10
7,50	7,25	- 0,25
	7,40	- 0,10
	7,40	- 0,10
	7,50	0,00
10,00	9,70	- 0,30
	9,85	- 0,15
	10,20	+ 0,20
	10,20	+ 0,20
12,50	12,20	- 0,30
	12,40	- 0,10
	12,50	0,00
	12,60	+ 0,10
15,00	14,80	- 0,20
	15,10	+ 0,10
	15,20	+ 0,20
	15,20	+ 0,20
17,50	17,30	- 0,20
	17,40	- 0,10
20,00	20,20	+ 0,20
	20,30	+ 0,30

Криве приказане на сликама 3 и 3а приказују утицај додате количине киселине на постојаност обојења зависно од времена.

Криве приказане на сл. 4, показују утицај количине додатог раствора диметиланилина на постојаност обојења у зависности од времена. Количина нитрита износила је  $10 \cdot 10^{-5}$  g, а киселост раствора приближно 6,5 N.

У табlici 1 дати су резултати добијени одређивањем нитрита по напред описаној методи.

### И з в о г

Жуто обојени *p*-нитрозодиметиланилин који настаје реакцијом диметиланилина са нитритима, искоришћен је за спектрофотометриско одређивање нитрита. Снимањем криве таласних дужина нађено је да је највећа апсорпција раствора код таласне дужине од 460 м $\mu$ . Испитан је утицај хлороводоничне киселине и раствора диметиланилина на константност обојења односно на постојаност насталог *p*-нитрозодиметиланилина.

Технолошки факултет  
Хемијско-технички завод  
Београд

Примљено 22 фебруара 1957

### S U M M A R Y

#### Spectrophotometric Determination of Nitrites

by

Alexander Lecco and Radomir P. Šaper

The formation of the yellow coloured *p*-nitrosodimethylaniline, obtained in the reaction of dimethylaniline with nitrites was used to determine nitrites spectrophotometrically. Examining the light absorption of the compound it was found that the solution exhibits maximum absorption at a wavelength of 460 m $\mu$ . Further was investigated the effect of hydrochloric acid and of excess dimethylaniline in solution on the persistency of the colour, viz. stability of the *p*-nitrozodimethylaniline formed.

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received February 22, 1957

### Литература

- 1) Miller, E. H., Analyst, 37, 345 (1912)
- 2) Sofian, I. R. Bur. Standards Tech. Paper 140 10 (1920)



## ОДВАЈАЊЕ БИЗМУТА ОД ДРУГИХ МЕТАЛА БРЗОМ ЕЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА СУЛФАТА III\*

од

Момира С. Јовановића и Стевана Ђ. Јанковића

У једном ранијем саопштењу (1) описали смо методу за одређивање бизмута електролизом раствора сулфата без ограничавања катодног потенцијала. Настављајући испитивање могућности одвајања овог метала од других, која за праксу могу бити од интереса, описали смо затим методу за одвајање бизмута од калаја (2). Усвајајући мишљење *F. Förster*-а (3) да су раствори сулфата најпогоднији за електрогравиметриска одређивања, разматране су могућности електролитичког одређивања система бизмут-кадмијум, бизмут-цинк и бизмут-кадмијум-цинк такође из раствора сулфата.

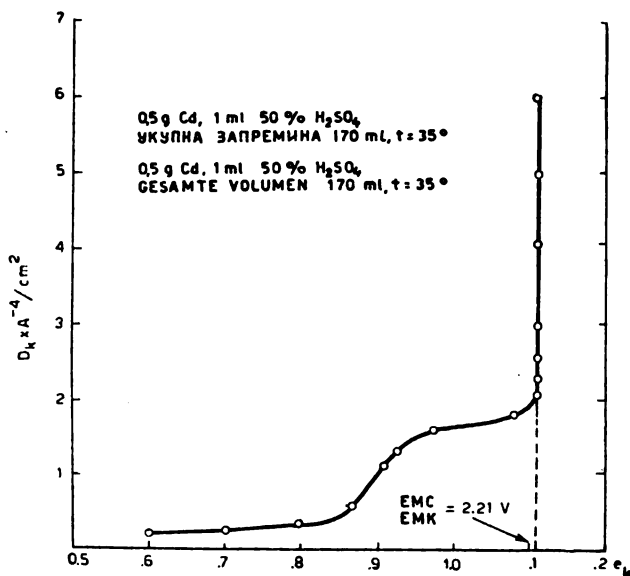
### *Одвајање бизмућа од кадмијума*

*H. J. S. Sand* (4) вршио је ово одвајање из раствора закисељеног азотном киселином са ограниченим катодним потенцијалом, док је *B. P. Richardson* (5) утврдио, радећи на *Winkler*-овој катоди и ротирајућој *Perkin*-овој аноди, да се одвајање може извршити и ограничавањем напона. Са своје стране морамо да потсетимо, да нитрати ометају електроаналитичко одређивање метала као што су кадмијум и цинк.

Како су бизмут и кадмијум доста удаљени један од другог у *Volta*-ином реду, њихово одвајање из раствора сулфата не би требало да причињава тешкоће. Међутим, ове се могу јавити при одређивању кадмијума из раствора ослобођеног бизмута, пошто, као што је познато, кадмијум припада групи метала који се на катоди лако издвајају у облику кристала. Још је *P. Denso* (6) утврдио да је за квалитет талога и квантитет таложена кадмијума од важности ацидитет раствора, а *W. P. Treadwell* и *K. S. Guiterman* (7) и *E. Brenecke* (8) указују на важност хомогеног електричног поља између електрода, да би се избегла појава кристала кадмијума на катоди. Као најпогоднији тип електрода препоручене су *Fischer*-ове елек-

је потребно издвајање кадмијума у почетку вршити малим густинама струје.

У нашем случају, пошто се бизмут електрогравиметриски одређује из раствора приближно 2 N сумпорне киселине, очигледно је, да се кадмијум не може из заосталог раствора, без даљих операција, катодно издвајати. Раствор мора бити претходно неутралисан а затим поново слабо закисељен. Како се при овоме гради велика количина натријумсулфата, издвајање кадмијума поред већ поменутих тешкоћа, може још у већој мери да буде отежано. Ради тога снимљен је дијаграм катодни потенцијал-густина струје за случај издвајања кадмијума из раствора из кога би се он могао одређивати пошто је бизмут претходно већ одвојен. Као нормална електрода служила је 2 N-сулфатна електрода, а резултат снимања приказан је на слици 1.



Слика 1 Abb.

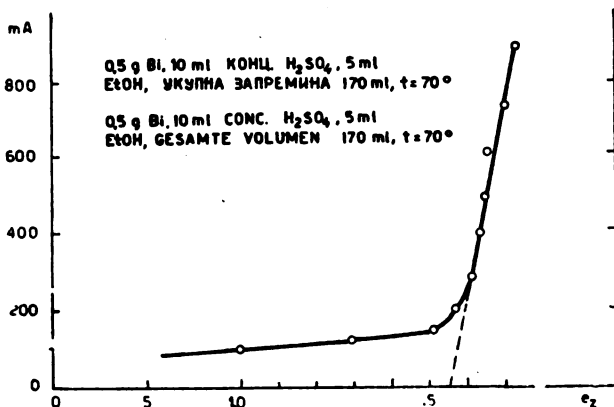
Из облика криве може да се види да издвајању кадмијума на платинској електроди претходи издвајање водоника, које престаје чим се катода превуче слојем кадмијума. Издвајање самог кадмијума, пак, почиње при потенцијалу катоде од  $-1.12 V$  према помоћној електроди при чему је напон на крајевима електрода  $2.21 V$ . Пошто је ова вредност у врло доброј сагласности са наводима *P. Denso*-а ( $2.24 V$ ), излази да велика количина присутног натријумсулфата која претставља изузетак у односу на методе других аутора, није отежавајући фактор. Водећи рачуна да почетна густина струје не буде сувише велика, кадмијум се и из оваквог раствора може сталожити до задовољавајуће мере у облику талога доброг квалитета.

## Послужајак

Претходно је по методи *E. Brenecke* испитан раствор кадмијумсулфата који смо желели да употребимо, при чему је утврђено да

40.00 ml раствора  $CdSO_4$  садржи... 0,4307 g Cd.

Раствор за електролизу добија се растварањем металног бизмута у 10 ml концентроване сумпорне киселине уз загревање. Одмах пошто се растварање заврши и раствор охлади, додаје се вода у малим оброцима после чега се увек добро промеша како би се искристалисани бизмутсулфат потпуно растворио. Ово је потребно извршити одмах стога, што бизмутсулфат после дужег стајања неће потпуно да се раствори, а на катоди се тешко редукује. Уколико се током даљег рада појави мања количина хидролизованог бизмутсулфата, овај је талог сасвим другачијег облика и лако се редукује. Пошто се из бирете дода раствор кадмијумсулфата, раствор запремине око 170 ml загреје се на 70° и најзад дода још и 5 ml етил-алкохола (анодни деполаризатор). Бизмут се електроаналитички издваја на побакреној катоди при напону од 2.0 V на крајевима електрода. Издвајање овог метала почиње већ и при напону од 1.55 V као што се види са слике 2, међутим захваљујући знатној пренапетости



Слика 2 Abb.

водоника, може се електролизовати и при напону од 2.0 V који се одржава за све време електролизе константним. Вредно је поменути да је *B. P. Richardson* (5) таложио бизмут при скоро истом напону из раствора закисељеног азотном киселином при чему је као деполаризатор служила млечна киселина. При издвајању количине од око 500 mg бизмута почетна струја износи око 1.7 A. Пошто струја падне на вредност од око 200 mA при напону од 2.0 V, електролиза се продужава још даљих 15 минута. Електроде се испирају не прекидајући струју два пута водом и једном алкохолем и суше на 80°.

Раствору ослобођеном бизмута додаје се концентрован раствор натријумхидроксида до појаве малог сталног талога кадмијумхидроксида. Овај се талог затим раствори додатком 1 ml 50%-не сумпорне киселине и на температури од 70° кадмијум таложи струјом од 0.5 A првих 15 минута, затим 15 минута струјом од 1 A и последњих 15 минута струјом од 1.5 A. Напон за ово време са почетне вредности од 2.3—2.4 V порасте на вредност од 2.8—2.9 V. За ово време могу се издвојити количине до 500 mg кадмијума у облику талога који се лако протисава за подлогу са сасвим слабо изразитим кристалима на површинама

Таблица 1 Tabelle

Бизмут — Wismut			Кадмијум — Cadmium		
измерено abgewogen g	нађено gefunden g	разлика Differenz mg	измерено abgewogen g	нађено gefunden g	разлика Differenz mg
0.0812	0.0811	— 0.1	0.3990	0.3999	+ 0.9
0.0808	0.0810	+ 0.2	0.4181	0.4193	+ 1.2
0.0802	0.0805	+ 0.3	0.4104	0.4101	— 0.3
0.0816	0.0811	— 0.5	0.4227	0.4216	— 1.1
0.0876	0.0876	0.0	0.4307	0.4298	— 0.9
0.0803	0.0800	— 0.3	0.4032	0.4024*	— 0.8
0.4036	0.4028	— 0.8	0.4225	0.4216	— 0.9
0.3950	0.3944	— 0.6	0.3862	0.3858	— 0.4
0.3750	0.3729	— 2.1	0.3862	0.3855	— 0.7
0.1933	0.1928	— 0.5	0.1931	0.1941	+ 1.0
0.3885	0.3874	— 1.1	0.3862	0.3847	— 1.5
0.3997	0.3993	— 0.4	0.3862	0.3856	— 0.6
0.3884	0.3880	— 0.4	0.3862	0.3862	0.0
0.1938	0.1929	— 0.9	0.1931	0.1925	— 0.6
0.4985	0.4979	— 0.6	0.0965	0.0964	— 0.1
0.4860	0.4847	— 1.3	0.0965	0.0967	+ 0.2
0.4972	0.4971	— 0.1	0.0965	0.0969	+ 0.4
0.2089	0.2088	— 0.1	0.0540	0.0550	+ 1.0

\* При овој анализи, при проверавању раствора из кога је кадмијум издвојен, појавиле су се знатне количине кадмијумсулфида. Раствору је додат 1 ml концентроване сумпорне киселине и електролизовано је 15 минута при напону од 2 V.

Bi: просечно нађено 99.78 % уместо 99.81 % (1)  
Durchschnittlich gefunden 99.78 % statt 99.81 % (1).

### Одвајање бизмућа од цинка

Како је цинк још неплеменитији метал од кадмијума, ни у овом случају нису се очекивале никакве тешкоће у погледу одвајања бизмута од овог метала. Међутим слично као и у случају кадмијума, цинк се из заосталог раствора мора одређивати после неутрализације, дакле у присуству велике количине натријумсулфата, тако да су тешкоће овде могле да искрсну. Цинк се иначе може одређивати електролизом како киселих раствора [H. J. S. Sand (4), E. Brenecke (8), A. Engelenburg (10) који су најчешће пуферовани, мада могу бити и без икаквих додатака, T. S. Price и G. H. Judge (11)], тако и алкалних раствора [A. Fischer (12), F. Exner (13)]. Према подацима из литературе (14) алкални раствори најчешће се примењују при електролитичком одређивању цинка. Међутим, како и азотна киселина (3, 4) и амонијак (8, 13, 15) ометају одређивање, електроаналитичко одвајање племенитијег метала препоручљиво је вршити из раствора сулфата.

Посиуиак

Раствор цинксулфата који смо желели по методи коју је описао А. Фишера

Раствор за електролизу, као и само одвајање бизмута од цинка врши се на сличан начин и под сличним радним условима као што је описано за случај одвајања бизмута од кадмијума. Из раствора ослобођеног бизмута цинк се одређује електролизом раствора натријумцинката. Овоме се раствору додаје концентрован раствор натријумхидроксида све док се цинкхидроксид не раствори потпуном и раствор на собној температури електролизује на побаженој катода тако, што се струја у времену од 45 минута постепено повећава са 1.2 на 2.6 *A*. Напон на крајевима електрода за ово време порасте са 2.4 на 3.5 до 3.6 *V*. У овом времену могу се издвојити количине до 550 *mg* цинка. Код мањих количина и време је краће, а индикација да је таложење завршено је пораст напона на горњу вредност. Електроде се испирају и суше како је напред већ описано. Талог цинка је задовољавајућег квалитета, мада је у неколико махова био и лошији. Резултати су наведени у табlici 2.

Таблица 2 *Tabelle*

Бизмут — Wismut			Цинк — Zink		
измерено abgewogen <i>g</i>	нађено gefunden <i>g</i>	разлика Differenz <i>mg</i>	измерено abgewogen <i>g</i>	нађено gefunden <i>g</i>	разлика Differenz <i>mg</i>
0.0795	0.0790	— 0.5	0.3832	0.3823	— 0.9
0.0760	0.0755	— 0.5	0.3832	0.3822	— 1.0
0.0790	0.0784	— 0.6	0.3832	0.3832	0.0
0.0770	0.0760	— 1.0	0.3832	0.3821	— 1.1
0.0749	0.0737	— 1.2	0.3832	0.3830	— 0.2
0.5070	0.5062	— 0.8	0.5416	0.5367	— 4.9
0.5294	0.5284	— 1.0	0.5416	0.5406	— 1.0
0.5116	0.5094	— 2.2	0.5416	0.5421	+ 0.5
0.5343	0.5328	— 1.5	0.5416	0.5405	— 1.1
0.5163	0.5148	— 1.5	0.5811	0.5799	— 1.2
0.5228	0.5218	— 1.0	0.1083	0.1086	+ 0.3
0.5212	0.5205	— 0.7	0.1083	0.1068	— 1.5
0.4872	0.4859	— 1.3	0.1083	0.1085	+ 0.2
0.4885	0.4872	— 1.3	0.1083	0.1094	+ 1.1
0.5148	0.5133	— 1.5	0.1083	0.1081	— 0.2
0.5079	0.5069	— 1.0	0.1299	0.1304	+ 0.5

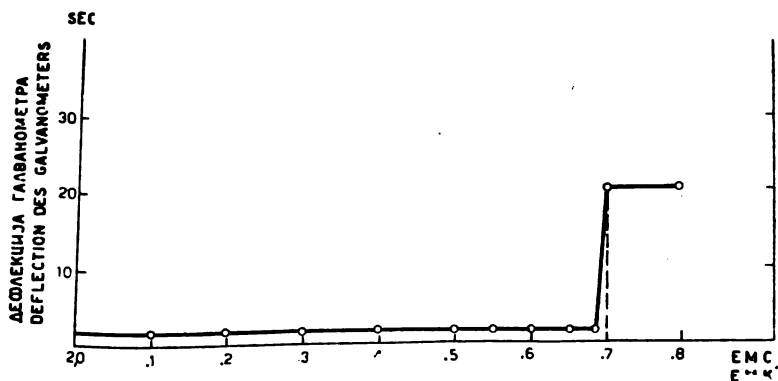
*Bi*: просечно нађено 99.75 % уместо 99.81 % (1)  
 Durchschnittlich gefunden 99.75 %, statt 99.81 % (1)

#### Одвајање бизмуша од кадмијума и цинка

Из досадашњег излагања може да се види, да ни при одвајању бизмута од кадмијума и цинка заједно, електролизом раствора сулфата, неће бити тешкоћа. Међутим, како кадмијум и цинк нису нарочито удаљени у *Volta*-ином реду, најосетљивија тачка ових испитивања је баш одвајање ова два метала једног од другог. Поред других аутора (4, 6, 7, 10) овим се питањем нарочито бавила *E. Brenecke* (8) која је одредила критичан напон који се при издвајању кадмијума из раствора слабо киселог од сумпорне киселине не сме да прекорачи да се не би и цинк једновремено издвајао и која је такође описала методу за одређивање цинка из раствора који овом приликом заостаје. Да би се



цинката, овај је метал одређивала из раствора киселог од сумпорне киселине пуферованог натријумацетатом. Према подацима које наводи, види се да је успешно одвајала чак и врло мале количине кадмијума од великих количина цинка. Како ми нисмо могли да утврдимо да се кадмијум у отсуству амонијака не таложи потпуно (у најгорем случају после увођења водониксулфида јавља се само бледа опалесценца), цинк је из раствора који у нашем случају заостаје после издвајања кадмијума, могао бити катодно таложен и из раствора цинката. С друге стране, како се кадмијум у присуству цинка из раствора ослобођеног бизмута, мора у нашем случају електролизом да издваја у присуству велике количине натријумсулфата, као што је напред већ истакнуто, морао се и овде одредити гранични напон на крајевима електрода који се не сме прекорачити да не би дошло до једновременог издвајања и цинка. Снимањем смо утврдили да се равнотежни потенцијал кадмијумом превучене платинске електроде у раствору цинксулфата ни приближно тренутно не успоставља, када се при поларизацији електрода пређе напон од 2.69 до 2.70  $V$  на њиховим крајевима (сл. 3).



Слика 3 Abb.

Методу је описао *B. P. Richardson* (5). Како ово означава електро-моторну активност галванског спрега цинк — помоћна електрода ( $2N$ -сулфатна електрода), излазило је да се поменути напон не сме прекорачити при издвајању кадмијума како се не би и цинк издвајао.

Овако одређени услови рада проверени су на једној мањој серији одвајања кадмијума од цинка, при чему је почетни раствор по свом саставу тачно одговарао ономе, који би се добио да је бизмут претходно електролитички већ одвојен. Кадмијум и цинк су одређивани на начин како је то напред већ описано са том разликом, што је при електролизи кадмијума строго вођено рачуна да се напон на крајевима електрода од 2.70  $V$  не прекорачи. Резултати са кадмијумом постоје

тати за цинк које смо добили нису били потпуно задовољавајући, овај смо метал током даљег рада одређивали методом комплексометриске титрације. Захваљујући својој једноставности и тачности, она је показала предност над електроаналитичном методом.

### Поступак

Бизмут се од кадмијума и цинка одваја на напред већ описан начин. Из раствора који овом приликом заостаје, после неутрализације натријум-хидроксидом и поновног слабог закисељавања сумпорном киселином као и раније, одваја се катодним издвајањем кадмијум од цинка. Треба водити рачуна да у раствору загрејаном на  $35^\circ$  почетна струја не пређе  $500 \text{ mA}$  као и да напон на крајевима електрода ниуком случају не буде већи од  $2.70 \text{ V}$ . При овим релативно ниским почетним струјама напон не достиже своју граничну вредност; струја при граничној вредности напона има вредност од око  $1.2 \text{ A}$  за количине од  $500 \text{ mg}$  кадмијума, а одржавањем овог напона константним, током електролизе она пада на вредност од  $200$  до  $300 \text{ mA}$ . Мање количине кадмијума могу се одмах издвајати при напону од  $2.70 \text{ V}$  пошто су почетне струје тада испод  $500 \text{ mA}$ . Испирање и сушење електрода врши се као што је напред већ описано.

Цинк се из алквотног дела раствора који после издвајања кадмијума заостаје, може одредити титрацијом помоћу комплексона III. Ова метода коју је описао *H. Flaschka* (16, 17) условљава претходно одвајање кадмијума, а како је *K. Ueno* (18) утврдио, велике количине натријумсулфата не ометају одређивање. У пуферованом раствору ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) при  $\text{pH}$  9 цинк се титрује  $0.100 \text{ M}$  раствором *Versenat*-а уз ериохром црно *T* као индикатор. Резултати анализе овог система наведени су у табlici 3.

Таблица 3 Tabelle

Бизмут-Wismut			Кадмијум-Cadmium			Цинк-Zink		
измерено abgew.	нађено gef.	разлика Diff.	измерено abgew.	нађено gef.	разлика Diff.	измерено abgew.	нађено gef.	разлика Diff.
g	g	mg	g	g	mg	g	g	mg
0.5057	0.5040	— 1.7	0.0555	0.0546	— 0.9	0.4999	—	—
0.5167	0.5173*	+ 0.6	0.0555	0.0552	— 0.3	0.4999	0.4982	— 1.7
0.5209	0.5203	— 0.6	0.0555	0.0569	+ 1.4	0.4999	0.4981	— 1.8
0.5153	0.5139	— 1.4	0.0555	0.0550	— 0.5	0.4999	0.4996	— 0.3
0.5191	0.5175	— 1.6	0.5550	0.5536	— 1.4	0.4999	0.5000	+ 0.1
0.5201	0.5189	— 1.2	0.5940	0.5933	— 0.7	0.0500	0.0502	+ 0.2
0.0497	0.0490	— 0.7	0.0555	0.0550	— 0.5	0.4999	0.5000	+ 0.1
0.0502	0.0508*	+ 0.6	0.5550	0.5530	— 2.0	0.0500	0.0519	+ 1.9
0.0618	0.0609	— 0.9	0.2775	0.2786	+ 1.1	0.2500	0.2492	— 0.8
0.0580	0.0576	— 0.4	0.5550	0.5554	+ 0.4	0.0500	0.0499	— 0.1
0.0535	0.0533	— 0.2	0.2835	0.2832	— 0.3	0.2445	0.2445	0.0
0.4941	0.4936	— 0.5	0.5550	0.5548	— 0.2	0.4999	0.5008	+ 0.9
0.0526	0.0524	— 0.2	0.5550	0.5564	+ 1.4	0.0500	0.0499	— 0.1
0.2004	0.2001	— 0.3	0.1110	0.1120	+ 1.0	0.2500	0.2498	— 0.2
0.1958	0.1953	— 0.5	0.5550	0.5552	+ 0.2	0.0500	0.0499	— 0.1
0.1840	0.1835	— 0.5	0.0278	0.0282	+ 0.4	0.2500	0.2502	+ 0.2
0.1895	0.1889	— 0.6	0.0278	0.0279	+ 0.1	0.2550	0.2504	+ 0.4
0.1978	0.1971	— 0.7	0.0278	0.0272	— 0.6	0.2500	0.2501	+ 0.1
0.1923	0.1919	— 0.4	0.2775	0.2767	— 0.8	0.2500	0.2508	+ 0.8
0.1986	0.1981	— 0.5	0.0278	0.0277	— 0.1	0.2500	0.2501	+ 0.1

Bi: Просечно нађено 99.75 % уместо 99.81 % (1)

Durchschnittlich gefunden 99.75 %, statt 99.81 % (1).

...ниски нису узимане у обзир.

## И з в о г

Бизмут се од кадмијума и цинка може одвојити електролизом раствора који на 170 ml укупне запремине садржи 10 ml концентроване сумпорне киселине и 5 ml етилалкохола, на температури од 70° и напону од 2.0 V на крајевима електрода. Из раствора који заостаје кадмијум се може одвојити од цинка после неутрализације натријумхидроксидом и слабог закисељавања сумпорном киселином, на температури од 35° и при напону од 2.70 V на крајевима електрода који се не сме прекорачити. Цинк се из раствора ослобођеног кадмијума може катодно таложити електролизом раствора натријумцинката, или још боље, одредити комплексометриском титрацијом по методи *H. Flaschka-e.*

Технолошки факултет  
Хемиско-технички завод  
Београд

Примљено 12 марта 1956

Грађевински факултет  
Лабораторија санитарне технике  
Београд

## ZUSAMMENFASSUNG

**Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen  
aus schwefelsauren Lösungen. III**

von

Momir S. Jovanović und Stevan Dj. Janković

Eine schnelle elektroanalytische Wismut-Cadmium-Zink Trennung ist auch auf folgende Weise durchführbar: man elektrolisiert eine Lösung die auf 170 ml 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5 ml EtOH enthält, bei 70° und bei einer Klemmenspannung von genau 2.0 V, bis die Stromstärke auf 0.1 - 0.2 A abfällt.

Aus übrig gebliebener Lösung, nach Neutralisation mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure, scheidet man elektrolytisch das Cadmium bei 35° ab, mit einer Klemmenspannung von 2.70 V, die nicht überschritten werden darf.

Das Zink kann nachträglich aus derselben Lösung, entweder elektrolytisch aus Zinkatlösung, oder noch besser komplexometrisch nach Flaschka bestimmt werden.

Technologische Fakultät  
Chemisch-technisches Institut  
Beograd

Eingegangen, den 12. März 1956

Bautechnische Fakultät  
Laboratorium für ...-technik  
Beog

## Литература

- 1) *Јовановић, М. С., Јанковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 119 (1955)
- 2) *Јовановић, М. С., Јанковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 125 (1955)
- 3) *Förster, F.*, *Angew. Chem.*, **19**, 1845 (1906)
- 4) *Sand, H. J. S.*, *J. Chem. Soc., (London)*, **91**, 400 (1907)
- 5) *Richardson, B. P.*, *Z. anorg. Chem.*, **84**, 303 (1914)
- 6) *Denso, P.*, *Z. Elektrochem.*, **9**, 463 (1903)
- 7) *Treadwell, W. P., Guiterman, K. S.*, *Z. anal. Chem.*, **52**, 468 (1913)
- 8) *Brenecke, E.*, *Z. anal. Chem.*, **75**, 368 (1928)
- 9) *Јовановић, С. Љ., Јовановић, М. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 174 (1954)
- 10) *Engelenburg, A.*, *Z. anal. Chem.*, **62**, 268 (1923)
- 11) *Price, T. S., Judge, G. H.*, *C. II*, 630 (1906)
- 12) *Fischer, A.*, *Elektroanalyt. Schnellmeth.*, 1908, S. 155
- 13) *Exner, F.*, *C. II*, 1210 (1911)
- 14) *Schleicher, A.*, *Elektroanalyt. Schnellmeth.*, 1947, S. 118
- 15) *Bötger, W.*, *Physik. Meth. d. Analyt. Chem.*, **II**, 1936, S. 223
- 16) *Flaschka, H.*, *Z. anal. Chem.*, **138**, 332 (1955)
- 17) *Flaschka, H.*, *Z. anal. Chem.*, **149**, 185 (1956)
- 18) *Ueno, K.*, *Anal. Chem.*, **24**, 1362 (1952)



## ПОЈАВА ТЕЛУРА НА АТАРУ РУДНИКА »ЛЕЦЕ«\*

од

Властимира Ивковића и Милорада Веселиновића

Инсталација за цијанизацију постављена у руднику »Леце« и поред тога што се води тачно по упутствима и прописима које препоручује фирма »Dorr« а у постројењима за цијанизацију које је испоручила фирма »Denveg«, не даје никакве резултате, тј. на крају процеса у талогу где треба да се појави злато, оно се није никад појављивало.

Процес цијанизације вођен је тачно по упутствима за цијанизацију елементарног злата у јаловини која остаје пошто се из самлевене руде селективном флотацијом издвоји најпре сулфид олова па затим сулфид цинка.

Преостала јаловина садржи највише до 4 *gr/t* злата, 6—17 *gr/t* сребра, око 1 % цинка и око 0,3 % олова.

Треба напоменути да се главна количина злата издвоји заједно са галенијом тако да овај оловни концентрат садржи око 150 *gr/t* злата, што претставља око 80 % од вредности концентрата. Поред тога садржи око 350 *gr/t* сребра.

Садржај корисних метала у руди и концентратима произведеним у току месеца новембра 1954 године:

	% Pb	% Zn	Au <i>gr/t</i>	Ag <i>gr/t</i>
Улазна руда	1,62	4,11	6,0	27,0
Оловни концентрат	64,80	5,86	151,5	340,5
Цинков концентрат	0,90	53,80	7,6	25,5
Јаловина	0,30	0,91	2,5	17,5

Анализе на злато рађене много раније на узорцима руда из рудника »Леце« показале су да се садржај злата у њима креће између 7 и 18 *gr/t*, просечно око 8 *gr/t* али се каткад налазило до 60, 90 па чак и 130 *gr/t*.

На основу анализа руда и појединих минерала не може се почети закључак о некој правилности у распореду злата у руди

Такође се не може рећи да је злато везано за кварц или андезит или коју другу стену. У том погледу постоји савршена неправилност расподеле злата у рудном материјалу.

Међутим пада у очи да поједине пробе показују изванредно висок садржај злата. Ово је нарочито случај у ходницима отвореним 1955 године. На пример у рудном телу бр. 2

	% Pb	% Zn	Au gr/t	Ag gr/t
RT <sub>2</sub> -R 1036 P 14-5	4,61	10,80	271,5	198,0
RT <sub>2</sub> -R 1036 P 5-7	2,56	4,54	143,5	108,5

И поред тога што се јављају овако сразмерно велике количине у појединим узорцима, елементарно злато у љуспицама није нађено. Нема га ни у угловима, разних, машина, ни у млиновима, што би требало очекивати с обзиром на тако висок садржај на појединим местима, а није се могло добити ни цијанизацијом по прописима за цијанизацију елементарног злата.

Да би објаснили ову појаву пошли смо од претпоставке да се злато на овом терену не налази у елементарном стању, већ у облику његових једињења.

Како се везано злато у природи налази као телурид то је требало доказати телур поред злата. У ту сврху смо за анализу узели узорке концентрата са што је могуће већим садржајем злата.

Ови су концентрати добијени од материјала који заостаје у угловима млина са куглама и он је флотиран на лабораториској флотационој машини.

Анализа полазног материјала и добијених концентрата показала је ове резултате:

	% Pb	% Zn	% Fe	% Cu	Au gr/t	Ag gr/t
Полазни материјал	75,67	3,89	1,60	0,14	3884	1808
Pb концентрат I	73,35	4,70	2,10	0,22	3146	970
Pb концентрат II	57,30	11,02	3,80	0,32	5467	1083
Pb концентрат III	40,85	8,35	7,90	0,38	7113	1784
Јаловина	0,20	1,30	13,10	0,11	60	29

У овако богатим концентратима одређивали смо телур углавном на два начина по методама описаним у *Analyse der Metalle II*, Berlin, стр. 58 од *O. Roske*.

Телура има увек више у концентратима где је количина злата већа али однос *Au/Te* није увек сталан. Међутим извесна правилност односа *Au/Te* показује се у оловним концентратима где се тај однос највише приближава односу који одговара минералу калавериту *AuTe<sub>2</sub>*. То је на пример случај у оловним концентратима произведеним у току месеца октобра и новембра 1954 год.

	% Pb	% Zn	Ag gr/t	Au gr/t	Te gr/t
T-Pb концентрат	62,20	5,30	329,0	106,5	130

Издвојени телур испитиван је на Beckmann спектрофотометру, модел В са пламеним додатком, на коме показује линије телура на таласној дужини од 372 милимикрона.

Одређивањем телура у овим концентратима сматрамо да смо доказали да се злато у овом налазишту јавља као телурид.

Није искључена могућност да се злато једним само мањим делом налази и у елементарном стању. Али се оно не може лако да види, нити да се добије цијанизацијом по прописима за цијанизацију елементарног злата. У овим концентратима нисмо могли да приметимо елементарно злато ни под микроскопом с увеличањем од 1200 пута. Међутим, када се на ове концентрате дејствује азотном киселином онда се и голим оком види елементарно злато.

Од свих старијих извештаја разних геолошких стручњака који су прегледали рудник »Леце«, односно »Слишане« под којим се именом раније водио рудник, најинтересантнији је извештај *Richard-a Bartling-a* из Берлина. Он поред осталог наводи да су »опити акционарског друштва Humbold-Deutz рађени са по 4-5.000 кгр. руде довели до необичног закључка, да се садржина племенитог метала не може добити путем амалгамисања или цијанидног поступка«. Сем тога, немогуће је установити племените метале помоћу лупе. Даље наводи, да је по мишљењу српских хемичара (вероватно *П. Јовановића* и *Михајловића*, јер се они доцније помињу у извештају), немогуће доказати присуство злата помоћу микроскопа у кварцним жицама. Претпостављало се, да се ту злато не појављује као слободно него као телурид и селенид.

Да би ово питање решио, професор *Bartling* приступа микроскопском испитивању, и наводи да је под микроскопом видео елементарно злато, и да су честице величине између  $1/50$  до  $1/100$  *mm*. Уз то наводи, да је злато опкољено галенитом који је доцније постао, па тим објашњава нерастворљивост злата у натријумцијаниду.

Међутим, јаловина данас улази у цијанизацију са гранулацијом која није већа од  $1/50$  до  $1/100$  *mm*, те се може сматрати да је злато »отворено«; али се оно ипак опире растварању у натријумцијаниду.

Међутим присуство телура говори да се највећи део злата налази као телурид.

### Извод

Доказивањем и одређивањем телура у златоносним концентратима рудника »Леце« сматрамо да је главна количина злата сједињена са телуром, ово тим пре што и поред честих појава злата у врло великим колччицама на појединим местима, оно није никада нађено у елементарном стању ни на атару рудника »Леце« ни у фабрикама и постројењима за флотацију.



After the flotation of the ore of the Yugoslav mine Lece the gold of the tailings amounts to 4 gr/t.

It is not possible to extract this gold by the cyanide process. Therefore we supposed that the gold appeared here as telluride. We have found that the tellur content corresponds approximately to the ratio Au: 2Te.

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received March 7, 1956

## ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ СМОЛЕ ЦРНОГ БОРА (PINUS NIGER)

од

Божице Ротовић, Слободанке Дуганчић и Милошана Дуганчића

Проучавали смо смолу црног бора (*Pinus Niger*) са територије Србије, произведену септембра 1956 године, и то углавном ову врсту која стиже у фабрику »Котроман« на прераду.

Наш циљ је био да се испита да ли постоји извесна разлика у саставу смоле црног бора произведене без стимулације и смоле истог бора произведене са стимулацијом (50 одн. 60 % раствором  $H_2SO_4$ ) коју је први пут извршио *Hassenland* (1).

Проучавањем хемиских и физичких особина смоле црног и белог бора са личног крша бавио се *Б. Шолаја* (од 1928—1932) (2). Он је показао, између осталог, да по америчко-немачкој методи смоларења постоји нејединственост огледних стабала црног бора у односу на њихову врсту. До ових закључака дошло се на основу велике разлике специфичне оптичке ротације њихових терпентинских уља. При овим испитивањима вођено је рачуна и о многим другим факторима који утичу на физичко-хемиске особине смоле.

Доцнија испитивања смоле црног бора, са територије Србије, вршили су *Рагосављевић* и *Дугић* (3). Примењујући француску, немачку и аустријску методу смоларења са контролним огледима, нашли су да се најбољи принос смоле добија применом немачке методе, са учесталашћу белења (зарезивања стабала) од 4 дана. Сем тога они су у овом раду дали резултате испитивања дејства нових средстава за хемиско надраживање рана борових стабала. На основу тих испитивања њихови, може се рећи, комбиновани стимуланси (25 %  $HCl + MgCl_2$ , односно 25 %  $HCl + CaCl_2$ ), давали су већу производњу смоле. Конкретно употребом стимуланса 25 %  $HCl + CaCl_2$  принос смоле се повећао за око 20 % у односу на принос који се добија употребом стимуланса само 25 % раствора  $HCl$ .

Променом стимуланса у смоларењу поставио се изванредан број питања које је требало решавати, да би се ова метода применила као општа, којом се постиже већа производња смоле.

показали да стимуланси утичу на мали број особина терпентинског уља и колофониума, а да су смоле у погледу садржаја терпентина и колофониума биле у свим случајевима нормалне.

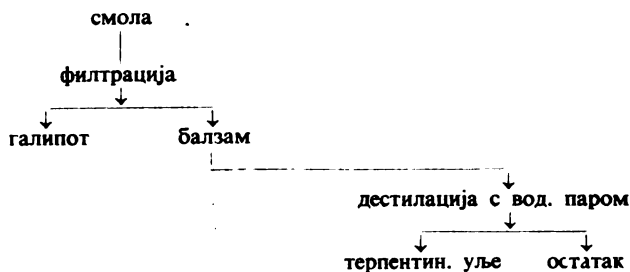
Ми смо вршили хемиска и физичка испитивања смоле црног бора да бисмо утврдили, да ли стимулативна производња смоле са 50 %-ним раствором сумпорне киселине утиче на састав смоле и евентуално какве промене састава смоле производи и у којој мери. У том циљу испитивали смо 4 примерка смоле и то:

- а) произведене без стимуланса (примерак за упоређивање);
- б) произведене са поменутиим стимулансом после 8 дана бељења;
- в) произведене са поменутиим стимулансом после 15 дана бељења;
- г) произведене са поменутиим стимулансом после 20 дана бељења.

Сва 4 примерка смоле раздвајали смо на компоненте: галипот, балсам и терпентинско уље и том приликом смо одређивали њихов процентуални састав у смоли. Шема раздвајања смоле са нађеним процентуалним саставом компонената смоле дати су у табlici 1.

Таблица 1 Table

Раздвајање смоле и процентуални састав њених компонената  
Composition of the oleoresin



Примерак смоле Sample	Галипот Galipot %	Балзам Balsam %	Терпент. уља Turpentine %	Остатак Residue %
а)	47,7	52,3	11,3	41,00
б)	48,58	51,41	13,7	37,72
в)	48,52	51,47	13,7	37,68
г)	44,87	55,13	14,7	40,43

У табlici 2 дате су вредности специфичне оптичке ротације,

Таблица 2 Table

Специфична оптичка ротација  $[\alpha]_j$ , киселински број К бр. и % слободних смолних киселина галипота и балзама

Optical rotation  $[\alpha]_j$ , acid number, percentage of free resin acids of the galipot and balsam

		Примерак смоле — Sample			
		а)	б)	в)	г)
Галипот Galipot	$[\alpha]_j$	-65°,0	-65°,15	-65°,2	-65°,3
	К бр. (acid number)	123,65	126,48	126,98	129,98
	% смолних кисел. (resin acids)	66,6	68,2	68,4	70,0
Балзам Balsam	$[\alpha]_j$	-35°,1	-35°,25	-35°,1	-35°,5
	К бр. (acid number)	54,85	53,87	53,58	54,38
	% смолних кисел. (resin acids)	29,5	29	28,8	29,3

За терпентинско уље црног бора, смоле а) произведене без стимулације нашли смо блиске физичке константе као и *Шолаја* за уље добијено из црног бора са личког крша.

Под обичним притиском, терпентинско уље почиње да дестилише на 154° и има остале константе  $n^{22} = 1,4675$ ;  $[\alpha]_j = -39°,9$  и  $Sp = 0,8678$ .

Таблица 3 Table

Специфична тежина  $Sp$ , индекс преламања  $n^{22}$  и специфична оптичка ротација за терпентинско уље

Specific gravity  $Sp$ , refraction index  $n^{22}$  and specific optical rotation for turpentine oil

Примерак смоле Sample	$Sp$ Sp. gr.	$n^{22}$ Refr. ind.	$(\alpha)_j$ Opt. rot.
а)	0,8678	1,4675	- 39,8
б)	0,8673	1,4675	- 40
в)	0,8678	1,4675	- 39,9
г)	0,8678	1,4675	- 39,9

Главна компонента овог уља испуњен лас је по метолу *Rup-2*

Употребљујући *Harris Sanderson*-ову (6) методу прављења соли смолних киселина са алифатичним аминима, наградили смо диетиламином со поменутих киселина сва 4 примерка галипота. Специфична оптичка ротација соли свих примерака показује скоро исту вредност ( $-55^\circ$ ).

На основу наведених испитивања утврдили смо да стимулативна производња смоле црног бора са територије Србије не производи знатне промене процентуалног састава смоле. Највећа сличност у проценту компонената и киселинском броју галипота и балсама показују примерци смоле б) и в), наиме оних врста смоле бељених на 8, односно 15 дана. Мала разлика у процентуалном саставу смоле налази се код примерка смоле г), произведене бељењем у временском размаку од 20 дана. Она се изражава нешто већим процентима балсама и мањим процентом галипота у смоли, у односу на остале испитиване примерке.

#### Експериментални ге

Сви примерци смоле су филтровани на *Büchner*-овом левку и на тај начин је одвојен галипот од балсама. Затим је одређен киселински број обеју компонената помоћу алкохолног раствора калијумхидроксида уз индикатор фенолфталеин.

Балзам је подвргнут дестилацији с воденом паром и на тај начин је одвојено терпентинско уље, које је једном предестилисано имало следеће константе:

тачка кључања  $154^\circ$ ;  $n_{20}^{22} = 1,4675$ ;  $(\alpha)_j = -39^\circ,9$  и  $Sp = 0,8678$

На овај начин добијено терпентинско уље употребили смо за прављење пинен-нитрозохлорида.

*$\alpha$ -Пинен-нийтрозохлорид* награђен је по поменутој методи (*Rupe* и *Löffl*).

У једну *Wulff*-ову боцу стављен је слој натријумхлорида и преливен конц. хлороводоничном киселином. Кроз два левка са славином истовремено су у боцу додавани zasiћен раствор натријумнитрита и конц. сумпорне киселине у приближном запреминском односу 3 : 2. Настала смеша гасова се прво спроводи кроз једну празну испираницу, затим кроз другу напуњену анх. калцијумхлоридом. Обе испиранице морају бити хлађене смешом леда и соли. Охлађена смеша гасова уводи се у *Erlenmeyer*-ову тиквицу у којој се налази смеша терпентинског уља, етра и глацијалне сирћетне киселине у запреминском односу 1 : 1 : 0,5. Бели кристални пинен-нитрозохлорид после одвајања и прекристалисавања имао је тачку топљења  $103,5^\circ$ .

*Диетиламинова* со смолних киселина (по методи *Harris Sanderson*-а) награђена је на следећи начин:

5 gr галипота (једанпут прекристалисаног из ацетона) растворено је у 10 ml ацетона уз благо загревање. Овом раствору поступно се додаје еквивалентна тежина диетиламина са 1,2 ml ацетона. Обично уз хлађење смеше издвојен је бео кристални игличаст талог соли. Специфична оптичка ротација ове соли сва 4 испитивана галипота била је за примерак а)  $(\alpha)_j = -55^\circ,0$ , б)  $(\alpha)_j = -55^\circ,2$ , в)  $(\alpha)_j = -55^\circ,1$ , г)  $(\alpha)_j = -55^\circ,3$ .

Даља испитивања су у току.

#### И з в о г

Вршена су паралелна испитивања 4 примерка смоле црног бора смоле а), произведене без употребе стик

За сва 4 примерка смоле одредили смо процентуални састав компонената смоле, њихов киселински број и специфичну оптичку ротацију. Сем тога направљена диетиламинска со смолних киселина сва 4 примерка галипота показала је исту оптичку специфичну ротацију.

Наведена испитивања показала су да употреба стимуланса (50 % раствора  $H_2SO_4$ ) не изазива знатне промене у саставу смоле, које би се могле уочити овим одређивањима. Незнатне промене састава смоле изражавају се код примерка смоле г) која садржи нешто више балзама а мање галипота од осталих испитиваних проба.

И овом приликом захваљујемо инж. Драгослави Попов, шефу лабораторије фабрике »Котроман«, као и целој Управи фабрике, што су нам набавили примерке смоле за испитивање.

Медицински факултет

Хемиски институт  
Београд

Фармацеутски факултет

Институт за фармацеутску хемију  
Београд

Примљено 16 фебруара 1957

## S U M M A R Y

### Some Investigations on the Oleoresin of *Pinus Niger*

by

B.žica Rotović, Slobodanka Duga-džić and Milorad Dugandžić

Four samples of oleoresins of *Pinus Nigra* have been investigated:

Oleoresin (a) produced without any stimulant.

Oleoresin (b), (v), (g) produced by using a chemical stimulant in intervals of 8, 15 and 20 days after chipping.

For all four samples of oleoresins we have determined the percentage of the oleoresins components, their acid numbers and optical rotations.

It has been found that the diethylamin salt of resin acids of the four samples of galipots showed the same optical rotation.

The examination showed that:

1) The use of a chemical stimulant (50 %  $H_2SO_4$ ) doesn't effect a significant change of the composition of oleoresin which could be observed by means of these examinations.

2) Slight changes of the composition of oleoresin has been in the sample of oleoresins (g) which contains a little more balsam and less galipot than the other examined samples.

Faculty of Medicine  
Institute of Chemistry  
Beograd

Faculty of Pharmacy  
Institute of Pharmaceutical Chemistry

Received February 16, 1957

Digitized by Google

## Литература

- 1) *Hassenland, M.*, Ang. Chem., **48**, 636 (1935)
- 2) *Шолаја, Б.*, Гласник Шум. фак., **2**, 3 (1950)
- 3) *Радосављевић, С. Д., Дудић, М. М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **13**, 218 (1948)
- 4) *Mims, L. W., Schopmeyer, M. C.*, Ind. Eng. Chem., **39**, 1504 (1947)
- 5) *Rupe, H.*, Helv. chim. acta, **4**, 149 (1931)
- 6) *Harris, G. C., Sanderson, J.* Am. Chem. Soc., **70**, 334 (1948)

## ЗАНИМЉИВА ГРЕШКА ПРИ ИЗРАДИ ЖЕЛЕЗНИЧКИХ ШИНА\*

од

Бранка И Божића

У једном нашем предузећу се изненада, у хладније годишње доба, учестало појавила чудновата грешка у изваљаним железничким шинама. Шине су, наиме, на извесним местима на врату набрекле, а при сечењу на том месту је била шупљина (сл. 1), испуњена гасом. Како су такве шине неупотребљиве, то је ова појава, пре свега, умањивала искоришћење готове робе у ваљаоници. Међутим, проблем је био и у томе што се грешка није јављала систематски, односно правилно у целој шаржи, већ спорадично само при извесним инготима и то обично негде у доњој трећини ингота, па се поставило и питање колико је потребно отсећи са ингота да би се у сваком случају са сигурношћу добила шина која одговара прописима.

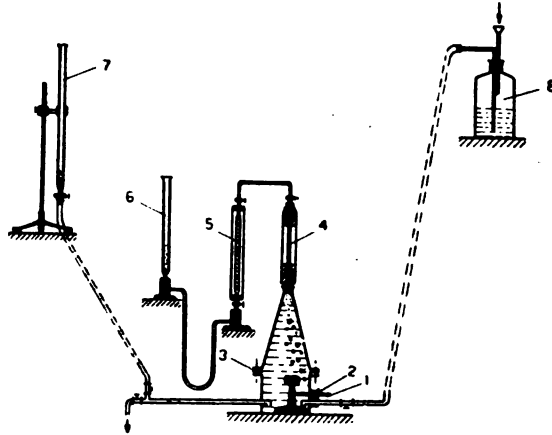
Оријентације ради, најпре је извршена анализа гаса из такве набреклине, да би се приближно могла да одреди фаза фабрикации при којој би требало да се тражи узрок грешке. Наиме, у постојећој литератури (1) има података о свестраном испитивању гасова са којима челик долази у додир за време фабрикации као и о њиховој растворљивости у њему. Затим су испитани и гасови који се ослобађају за време очвршћавања челика као и они који остају у њему после очвршћавања. Обзиром на те податке, унапред се могло очекивати да ће у гасу бити присутни  $CO$ ,  $CO_2$ , мале количине метана, као нерастворни продукти реакције, као и азот и водоник, који су јако растворљиви у течном челику а слабо растворљиви када је он у чврстом стању.

Анализа је извршена на једном изразито набреклом месту у шини тако што се тај део шине исекао, а да се при томе мехур није оштетио. Ово парче шине се уградило у специјално за те сврхе саграђени апарат (слика 2) у ком се могло да избуши набрекло место и ухвати ослобођени гас који се у њему налазио. Најпре је измерена количина гаса, а затим је извршена и његова анализа.

Како је апарат био специјално конструисан за тај случај то ће бити занимљиво да се у кратким цртама опише. Да би се



могућила највећа могућа прецизност мерења, апарат је био испуњен zasiћеним раствором натријумхлорида, уобичајеним при техничким анализама гасова, тј. раствор је био слабо кисео обзиром на индикатор метилоранж и поред тога је био zasiћен свим гасовима који су се очекивали у том мехуру ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ), тако да



Слика 2 Abb.

Апарат за одређивање количине и састава гаса у набреклини шине

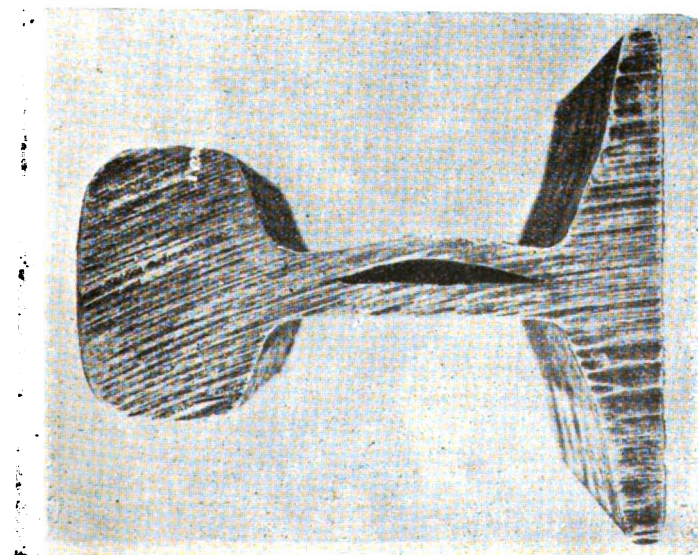
1) Спирална бургија  $\varnothing 6\text{ mm}$  покретана електричном ручном бушилицом са 450 обртаја на минут — 2) Заптивање спиралне бургије — 3) Гумени прстен за заптивање поклопца апарата — 4) Стаклена цев за скупљање ослобођеног гаса — 5) Гасна бирета — 6) Ниво-цев од 100 ml — 7) Ниво-цев од 200 ml за одређивање ослобођене количине гаса — 8) Засићен раствор натријумхлорида

Apparat zur Bestimmung der Menge und der Zusammensetzung des Gases in der Aufblähung der Schiene

1) Spiralbohrer von  $\varnothing 6\text{ mm}$ , betätigt mit elektr. Handbohrer von 450 Umd./min. — 2) Dichtung des Spiralbohrers — 3) Gummidichtung — 4) Gassammelrohr — 5) Gasbürette — 6) Niveauglas 100 ml — 7) Niveauglas 200 ml zur Bestimmung der ausgetretenen Gasmenge — 8) Gasgesättigte Salzlösung.

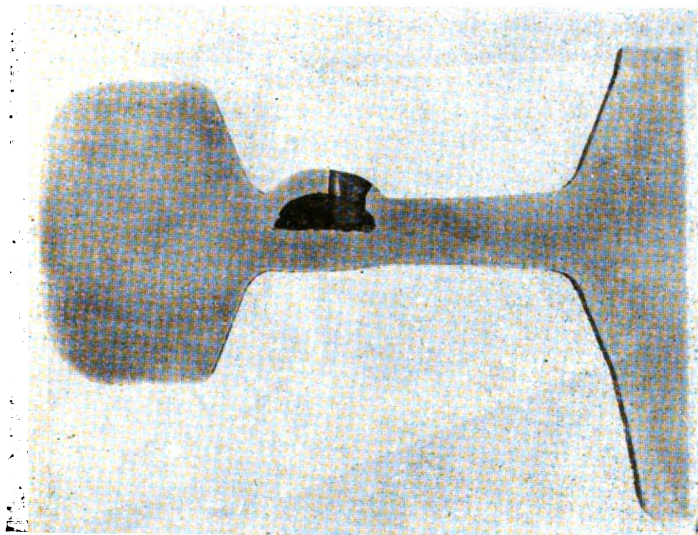
је њихова растворљивост у том раствору редуцирана на занемарљиву количину. Сам суд у који се стављала шина са набреклим вратом био је састављен од два дела, израђен од дебелог лима, у чијем доњем делу се могла тачно учврстити шина, тако да је челична бургија могла да избуши то набрекло место. Слика 3 приказује пресек кроз такву набушену шину. Из слике 2 се јасно види да се могла да одреди најпре укупна количина ослобођеног гаса, која се затим пребацила у гасну бирету у којој се затим извршила анализа гаса.

Количина ухваћеног гаса износила је 84 5 ml а његова анализа,



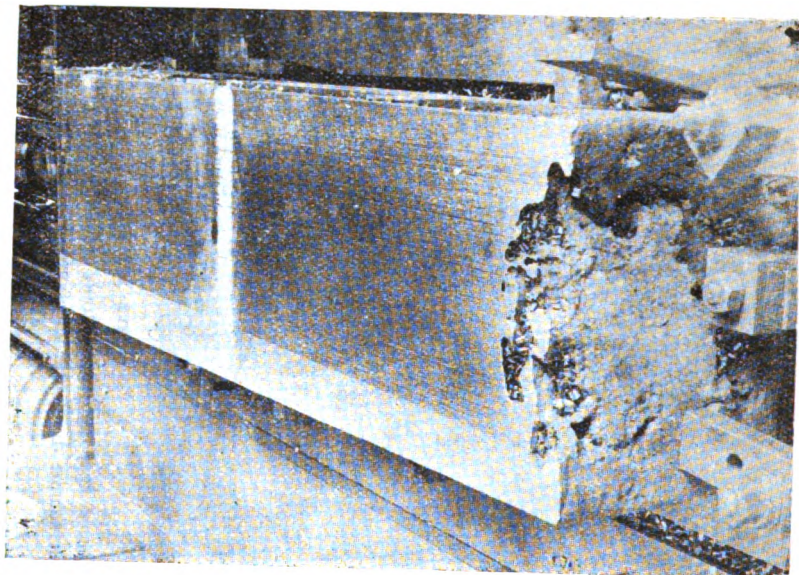
Слика 1 Abb.

Пресек кроз шину са набреклим вратом  
Querschnitt durch eine Schiene mit aufgeblähtem Halse



Слика 3 Abb.

Пресек кроз набушену шину после извршене анализе  
Querschnitt durch die angebohrte Schiene nach der Gas-  
analyse



Слика 5 Abb.

Откривено дефектно место стругањем ингота  
Der abgehobelte Schienenblock wie in Abb.4

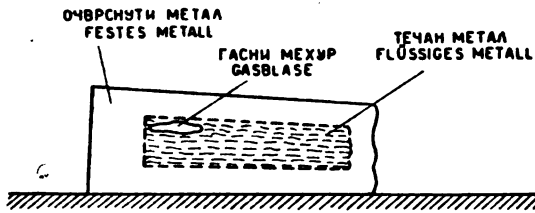


Слика 4 Abb.

Дефект у инготу после првог провлачења кроз валке  
ufgerissene Schienenblock nach dem ersten Walzendurchgang

Тако добијени подаци били су индикација за усмеравање даљих истраживања. Наиме, количина гаса као и његов састав зависе од начина фабрикации, а подједнако и од услова дезоксидације. Познато је да ће бити утолико мање гасних производа реакције уколико је из челика претходно уклоњено више ферооксида. Према томе, ако у гасу има релативно већих количина продуката реакције, као и водоника и азота, значи да су они настали при прелазу челика из течног у чврсто стање.

Како је челик од којег се израђују шине претходно увек добро дезоксидован, то би апсолутна количина гаса која се у њему може наћи требало да буде мала и да се састоји претежним делом од водоника и азота. Међутим, анализа гаса из набрекле шине показује да у гасу има и продуката реакције ( $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ ); значи да је гас настао за време док је челик био још у течном стању. Одавде се закључило да се узроци грешке не треба да траже у ваљаоници већ у челичани, тј. онде где је челик био још у течном стању.



Слика 6 Abb.

Образовање дефектног места у обореном и недовољно охлађеном инготу  
Die Entstehung der Gasansammlung im umgeworfenen und ungenügend abgekühlten Schienenblock

Даља индикација о месту узрока грешке добијена је у ваљаоници. Наиме, пажљивим проучавањем рада у ваљаоници нашло се да у појединим случајевима напрсине настају у инготу већ при првим провлакама, и то приближно у доњој трећини блока. Слика 4 приказује такав ингот после прве провлаке. Стругањем таквог дефектног блока (слика 5) могао се пратити положај удубине такве напрсине и нашло се да је она несиметрична, тј. налази се само на једној страни блока и не протеже се сасвим до средине. Према томе претпоставило се да је узрок таквог прскања такође гасни мехур, јер при температури ваљања (око  $800^\circ$ ) он има притисак око 21 атмосфере, што је довољно да напрсне ингот приликом ваљања, особито ако се мехур налази у близини површине ингота.

Према свему овом, индикација је била јасна да грешка настаје негде у челичани, највероватније при ливењу.

Тачнија истраживања начина рада у ливној јами су показала да се рад разликовао од ранијег само по томе што су се, због ниже спољне температуре, кокиле нешто раније скидале (стриповале)

кокила понеки ингот оборе у хоризонтални положај. Повезујући те две чињенице, закључило се да се при обарању недовољно охлађених ингота оно мало гаса из главе ингота помери отприлике на доњу трећину ингота и, наравно, ближе горњој страни (слика б) и то ближе или даље од површине ингота, већ према степену охлађења.

Тиме је узрок грешке био објашњен, а особито онај део проблема што се грешке нису јављале систематски кроз целу неку шаржу већ само при појединим инготима. Када се сагледао проблем, продужило се време чекања и кокиле су се скидале тек после 30 минута хлађења и грешке су нестале.

### *И з в о г*

У једном нашем предузећу запажена је при ваљању шина интересантна грешка, тј. добијене су шине са набреклим вратом. Грешка се није јављала систематски кроз целу шаржу већ само при извесним инготима. Констатовано је да су се у хладније годишње доба кокиле нешто раније скидале са ингота, уз претпоставку да је и то време довољно за хлађење. Међутим, то се показало нетачно, па се код оних ингота који су се за време скидања кокила изврнули у хоризонтални положај гас из главе могао да помери отприлике на доњу трећину ингота и да проузрокује при ваљању поменути грешку.

Технолошки факултет  
Завод за металургију  
Београд

Примљено 30 јануара 1957

## ZUSAMMENFASSUNG

### Ein bemerkenswerter Fehler beim Walzen von Eisenbahnschienen

von

Branko I. Božić

Beim Walzen von Eisenbahnschienen wurde in einem einheimischem Hüttenwerk in einigen Fällen eine Aufblähung des Schienenhalses während einer kälteren Zeitperiode bemerkt. Die Untersuchung dieser Ursache dieses bemerkenswerten Fehlers zeigte, dass während dieser Zeitperiode die Blöcke vorzeitig gestriipt wurden, und das Phänomen durch Kippen von einigen der noch nicht völlig erstarrten Blöcken hervorgerufen wurde. Nachdem einmal die Ursache erkannt und den Blöcken längere Zeit zum Erkalten gelassen wurde, verschwand auch der Fehler.

Technologische Fakultät

Prinzipalno primljeno den 30. Januar 1957

„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>C. K. Ingold</i> : Developments in the Theory of Steric Hindrance .....	147
<i>Branko I. Božić</i> und <i>Zora Varšek</i> : Isothermes Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild eines einheimischen 25-CrMo4-Stahles mit entsprechender Stirnabschreck-Härtekurve.....	159
<i>Alexander Lecco</i> and <i>Radomir P. Saper</i> : Spectrophotometric Determination of Nitrites.....	165
<i>Momir S. Jovanović</i> und <i>Stevan Dj. Janković</i> : Schnelle elektroanalytische Trennung des Wismuts von anderen Metallen aus schwefelsauren Lösungen. III .....	174
<i>Vlastimir Ivković</i> and <i>Milorad Veselinović</i> : Tellurides in the Mine of Lece (Yugoslavia) .....	180
<i>Božica Rotović</i> , <i>Slobodanka Dugandžić</i> and <i>Milorad Dugandžić</i> : Some Investigations on the Oleoresin of <i>Pinus Niger</i> .....	185
<i>Branko I. Božić</i> : Ein bemerkenswerter Fehler beim Walzen von Eisenbahnschienen.....	192

### Comité de Rédaction:

Prof. Dr. Ing. D. Delić, Prof. Ing. Dj. Dimitrijević, Prof. Dr. A. Horović, Prof. Dr. A. M. Lecco, Chim. Dipl. M. Milić, Prof. Dr. V. M. Mitchovitch (Mićović), Prof. Dr. M. Mladenović, Prof. Ing. S. Račinski, Prof. Dr. G. Stefanović, Prof. Dr. P. T. T.

---

---

## 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 Шаблица* 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 свесци за ФНРЈ је 200 динара, а за иностранство 300 динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво. Уплату 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.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА  
БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

THE JOHN GIERER LIBRARY  
MAR 3 - 1958

Уредник:  
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:  
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:  
Булевар Револуције 73  
Београд

Rédaction:  
73, Boulevard de la Révolution  
Београд

1 9 5 7



„Гласник хемиској друштва“ је једновремено и научни часопис за теориску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиској институтна и Институтна за улаз у Београду.

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Александар М. Лeko и Владимир Ј. Рекалић</i> : О једном перокси-једињењу олова .....	193
<i>Ђорђе М. Димитријевић, Живорад Д. Тадић и Радомир П. Шайер</i> : О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима II. Реакција са диетиламином. Механизам реакције синтезе корамина....	201
<i>Ђорђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић</i> : О реакцији анхидрида хинолинске киселине са аминима III. Реакција са бензиламином, етиламином и циклохексиламином.....	207
<i>Властимир Иковић, Василије Б. Голубовић и Радомир П. Шайер</i> : Фенолхинолинска, нови аналитички индикатор. Константе дисоцијације .....	217
<i>Момир С. Јовановић и Рајко Ј. Вуковић</i> : Брза електрограмметријска одређивања Winkler-овим електродама.....	221
<i>Бранко С. Брчић, Борис Мејач и Бранка Тријевак</i> : О анодној оксидацији ферохрома .....	233
<i>Дејан Делић, Марија Тецилазић-Стевановић и Нада Пејровић</i> : Прилог проучавању гранулометријског састава глина.....	245
<i>Јелена Ђорић</i> : Бромна вода из Лазарева.....	253

### Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димитријевић, проф. др А. М. Лeko, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мићовић, проф. др М. Млађеновић, проф. инж. С. Рашајски, проф.

## О ЈЕДНОМ ПЕРОКСИ-ЈЕДИЊЕЊУ ОЛОВА

од

Александра М. Лeko и Владимира Ј. Рекалића

У раду о пероксиду живе *Bredig* (1) је претпоставио да би «код олова могла да постоји со аналогна  $HgO_2$ , оловопероксид:



који би био изомер оловодиоксида



па би се и синтетички вероватно могао добити као и  $HgO_2$ ».

Међутим, ово једињење досада није добивено.

Дејство водоникпероксида на једињења олова испитао је у појединостима *Zotier*. Он је утврдио да соли олова јаче или слабије каталитички разлажу водоникпероксид (2). Најјаче разлагање проузрокују растворне органске соли олова, а мање његове нерастворне органске и већина неорганских соли. Разлагање је јакo с ацетатом, формиатом, хроматом и сулфидом, слабије с нитритом, јодидом и лактатом, слабо са сулфатом, карбонатом, боратом, арсениатом и бромидом, а уопште се не разлаже с цитратом, тартаратом, фосфатом, нитратом, сулфоцијанатом, хлоридом и оксалатом. На пример, ако се једна кап 30%-ног раствора водоникпероксида дода раствору оловоацетата ствара се мрки оловодиоксид, који се вишком присутног водоникпероксида одмах затим редукује у двовалентно олово.

Додатком водоникпероксида закисељеним растворима соли олова не запажају се никакве промене: у присуству киселина не ствара се оловодиоксид.

Дејством водоникпероксида на базне соли олова (3) ствара се колоидан оловодиоксид, а из алкалних раствора оловооксида ствара се мрки талог оловодиоксида\* (4, 5).

Ни *Zotier*, као ни пре њега *Rupp* (6) и *Schöne* (7) нису при

водоникпероксид раствору К-плумбата настаје само бурно развијање кисеоника».

У циљу добијања једињења олова које би садржавало кисеоник везан у облику перокси-групе ми смо поново испитали дејство водоникпероксида на једињења двовалентног олова.

Положај олова у периодном систему и напонском реду није тако неповољан да искључује могућност постојања пероксида. Олово се у двовалентним једињењима понаша као метал цинкове подгрупе. Сви ови метали граде пероксиде најчешће у смеси с оксидима (напр.  $ZnO_2 \cdot ZnO$ ,  $ZnO_2 \cdot 2ZnO \cdot 3H_2O$ ,  $3CdO_2 \cdot CdO$  ит.д.). У напонском реду двовалентно олово ( $Pb/Pb^{2+} = -0,12 V$ ) лежи између никла и водоника, најближих елемената који граде пероксиде. Оно је нешто електронегативније од водоника, бабра и живе па се не може очекивати да ће се његов пероксид тако лако стварати, као алкални и алкалноземни пероксиди.

Непосредном оксидацијом оловооксида ваздушним кисеоником ми нисмо могли добити пероксид. Под сличним околностима под којима постаје баријумпероксид олово гради искључиво минијум.

Ако се 3%-ни или 30%-ни раствор водоникпероксида сипа на комад металног олова, на оловни прах или сунђерасто олово долази до каталитичког разлагања водоникпероксида и стварања мањих количина белог одн. мрког талога који не садржи перокси-групу. То су уствари оловохидроксид одн. диоксид.

Метални пероксиди обично постају дејством водоникпероксида на одговарајући оксид или хидроксид. Међутим, када се жутом оловооксиду одједном дода неколико ml 30%-ног раствора водоникпероксида првог тренутка се ништа не дешава, затим почиње развијање кисеоника, које бива све јаче, маса се загрева, боја талога постаје мрка и убрзо долази до бурног разлагања водоникпероксида. С црвеном модификацијом оксида олова каталитичко разлагање водоникпероксида је много спорије. Додатком 3%-ног или 30%-ног раствора водоникпероксида оловохидроксиду ствара се оловодиоксид. Међутим када се суспензији оловохидроксида у 96%-ном алкохолу дода на  $-50^\circ$  30%-ни раствор водоникпероксида не долази ни до какве промене. Оцеђен на  $-40^\circ$  и опран алкохолом и етром, талог показује само присуство трагова пероксида. Дејством раствора водоник- или натријумпероксида на растворе алкалних плумбита, ствара се искључиво оловодиоксид. Ни из базних соли олова (нитрата или ацетата) се не може добити његов пероксид. Додатком 3%-ног или 30%-ног раствора водоникпероксида овим солима ствара се делимично колоидан оловодиоксид.

Додајући воденом раствору оловонитрата 30%-ни раствор водоникпероксида ми нисмо запазили никакву промену. Испаравањем овог раствора до сува на обичној температури у вакуум-ексикатору

раствора натријум-, калијум-, баријум- или амонијумхидроксида примећује се пролазно мрко обојење, али се на крају добија талог оловохидроксида. Уколико се ове базе додаду брзо и у довољној количини да се  $pH$  раствора попне од 4 на 9—10 може се спречити редукција створеног оловодиоксида водоникпероксидом и тада талог садржи оловодиоксид. Претходним додатком желатина, урее, ацетамида или ацетанилида као стабилизатора или употребом других соли олова (хлорида, сулфата, перхлората) не мења се ток ове реакције. Ни додатком органских база (пиридин и хинолин) не ствара се перокси-једињење олова. Ако се воденом раствору соли олова додаду натријум-, баријум- или магнезијум-пероксид ствара се мрко обојени оловодиоксид.

Као базе се могу место хидроксида употребити и алкалне соли слабих киселина. Притом, зависно од анјона, реакција иде у различитим правцима. С натријум-, калијум- или амонијум-ацетатом или натријумборатом или силикатом долази само до каталитичког разлагања. Међутим с натријум- или калијумкарбонатом одн. бикарбонатом као и с натријумцитратом добивају се талози који садрже перокси-једињења олова.

Када се смеси 40 ml 1*n*-раствора оловонитрата и 40 ml 30%-ног раствора водоникпероксида дода постепено у капима 40 ml 1*n*-раствора натријумкарбоната ствара се светло жут талог који сушењем 48 h изнад концентроване сумпорне киселине којој је додат фосфорпентоксид даје производ који садржи 1,76 % активног кисеоника. Реакције с киселим раствором титансулфата или хромном киселином показују да овај активан кисеоник потиче из перокси-групе. Он је квантитативно одређен титрисањем с 0,1 *n*-раствором калијумперманганата у киселој средини. Свеже стаљожен производ је осетљив према води, па се при испирању водом добијају за активан кисеоник доста различите вредности. Зато је талог после цеђења испран са мало 30%-ног водоникпероксида и онда добро осушен. Осушен производ је постојанији.

Ако се цеђење изврши одмах после таложења, или највише два до три часа после тога, садржина активног кисеоника је око 1,76 %. Дужим стајањем долази одједном уз нагли скок температуре (до 70—80°) до разлагања водоникпероксида у раствору и пероксида у талогу. У једном таквом случају после завршеног разлагања матична лужина је једва садржавала трагове водоникпероксида, док је у талогу количина активног кисеоника била смањена на 0,43 %.

Стајањем на обичној температури осушени производ се постепено разлаже. Ово разлагање траје много дуже него код пероксида живе, никла или гвожђа. Један примерак је после три месеца стајања у оксикатору на обичној температури изгубио свега једну трећину активног кисеоника.

Садржина активног кисеоника опада и када се ради на вишим температурама. Талог добијен на 40° садржи 1,60 % активног кисеоника а на 60° око 1,50 %. На 70° водоникпероксид у матичној

појаву базне соли  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ , која се ствара на овој температури.

Дејством раствора натријумбикарбоната или калијумкарбоната добија се талог у коме је садржина активног кисеоника приближно иста као и при раду с натријумкарбонатом (1,76 % и 1,60 %). Када се раствору оловонитрата и водоникпероксида додаје смеша раствора 1*n* натријумкарбоната и 0,1*n* натријумхидроксида добијају се за активан кисеоник већ ниже вредности (1,5 %).

Промена *pH* при додавању 1*n*-раствора натријумхидроксида одн. 1*n*-раствора натријумкарбоната смеси 40 *ml* 1*n*-раствора оловонитрата и 40 *ml* 30%-ног водоникпероксида (*pH* смеше = 2,02) приказана је у табlici 1. *pH* је одређен помоћу стаклене електроде.

Таблица 1 Table

Промена *pH* при додатку раствора *NaOH* одн.  $Na_2CO_3$  смеси 40 *ml* 1 *n*-раствора  $Pb(NO_3)_2$  и 40 *ml* 30%  $H_2O_2$ .

The *pH* variation by the addition of *NaOH* or  $Na_2CO_3$  solution to the mixture of 40 *ml* 1 *n*  $Pb(NO_3)_2$  solution and 40 *ml* 30%  $H_2O_2$ .

$\frac{1}{N}$ <i>NaOH ml</i>	0	1	3	5	8	10													
<i>pH</i>	2,02	3,65	3,82	4,0	4,31	4,62													
$\frac{1}{N}$ $Na_2CO_3$ ml	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	38	39	40	41	
<i>pH</i>	2,02	3,28	3,30	3,30	3,31	3,31	3,31	3,32	3,37	3,42	3,50	3,59	3,69	3,81	4,08	4,63	5,87	7,08	

Из ове таблице се види да је, по додатку 1 *ml* 1*n*-раствора натријумхидроксида, *pH* раствора скоро исти као по додатку 33 *ml* раствора натријумкарбоната исте концентрације. Низак *pH* (око 3,30) при коме се издваја талог у случају таложења раствором натријумкарбоната изгледа да онемогућава оксидацију у оловодиоксид и тиме успорава каталитичко разлагање водоникпероксида.

За анализу је припремљено осам препарата од којих су прва два добијена дејством 40 *ml* приближно 1 *n*-раствора натријумкарбоната р. а. на 40 *ml* 1 *n*-раствора оловонитрата р. а. (до *pH* = 7) без присуства водоникпероксида (препарат *Ia* и *Ib*), а осталих шест под истим условима само у присуству 20 *ml* (препарат *IIa* и *IIb*), 40 *ml* (препарат *IIIa* и *IIIb*) и 60 *ml* (препарат *IVa* и *IVb*) 30%-ног раствора водоникпероксида (који није садржао ни слободне киселине, ни стабилизатор). Најдуже 2 часа после таложења препарати су цеђени, прани са мало 30%-ног водоникпероксида и сушени 48 *h* изнад супторне киселине, којој је додан фосфорпентоксид. Активан кисеоник је одређен титрацијом са 0,1 *n*-раствором калијумперманганата у киселој средини, а вода, угљендиоксид и олово загревањем у цеви од тешко топивога стакла у струји азота који је претходно ослобођен угљендиоксида и осушен. Вода је хватана у *U*-цеви напуњеној калцијумхлоридом, а угљендиоксид у «кали апарату» напуњеном раствором од 2 дела чврстог калијумхидроксида у три дела воде. Оловооксид је мерен као остатак у чунићу после завршеног разлагања. Олово је понекад одређивано и као сулфат.

... медицинска вода у препаратима мала (0,5–0,7%)

ТАБЛИЦА 2  
 Резултати анализе — Results of analysis

		Срачунато на сув препарат							Молекулски однос	
	Узето	0,1 N KMnO <sub>4</sub> ml	H <sub>2</sub> O g	CO <sub>2</sub> g	PbO g	акт O%	CO <sub>2</sub> %	PbO %	O : CO <sub>2</sub> : PbO	
I	a	1,4726	0,0098	0,2354	1,2288		16,10	84,0	1 : 1,03	
	b	1,2744	0,0072	0,2015	1,0644		15,90	84,0	1 : 1,04	
II	a	0,6855				1,4				
		0,4875	12,0			1,4			1 : 3,10 : 4,44	
	1,0266	8,5	0,0050	0,1222	0,8874		12,00	86,83	1 : 3,05 : 4,12	
	1,0780		0,0063	0,1260	0,9286		11,80	86,62		
b	0,4393	8,0	0,0078	0,1220	0,8641	1,47	12,20	86,41	1 : 3,02 : 4,22	
	0,7346	13,5	0,0082	0,1357	0,9496	1,48	12,30	86,10	1 : 3,02 : 4,16	
III	a	0,6410	13,6			1,70				
		0,6100	13,0	0,0070	0,1190	0,9066	1,70	11,40	86,92	1 : 2,44 : 3,67
b	1,0500		0,0070	0,1235	0,9108		11,70	86,58	1 : 2,51 : 3,65	
	1,0590	15,8				1,75				
IV	a	0,7268	12,7	0,0085	0,1644	1,2340	11,53	86,54	1 : 2,40 : 3,55	
		0,5820		0,0084	0,1550	1,1308	1,75	11,90	86,40	1 : 2,45 : 3,53
b	1,4349					1,71				
	1,3172	12,5				1,70			1 : 2,40 : 3,66	
b	0,5894	10,8	0,0070	0,1350	1,0434		11,30	87,10	1 : 2,49 : 3,65	
	0,5076		0,0055	0,1120	0,8326		11,70	86,64		
b	1,2036	16,0	0,0071	0,1526	1,1282	1,79	11,70	86,57	1 : 2,38 : 3,46	
	0,9665	11,0	0,0088	0,1756	1,2552	1,77	12,10	86,25	1 : 2,48 : 3,49	

под истим условима имају сталан састав. Однос  $CO_2 : PbO = 1 : 1,03$  за препарат I, показује да се постепеним додавањем 1*n*-раствора натријумкарбоната 1*n*-раствору оловонитрата до  $pH \approx 7$  ствара искључиво оловокарбонат.

Количина воде у препаратима II, III и IV је око три пута мања, него што одговара количини активног кисеоника, ако би вода и активан кисеоник потицали само од водоникпероксида. Према томе, препарати садрже вишак активног кисеоника, који потиче из перокси-групе везане на неки други начин. Међутим, из претходног излагања тешко је претпоставити да би се на чврстом оловокарбонату могла задржати макар и тако мала количина неразложеног водоникпероксида, па смо воду сматрали као хигроскопну, утолико пре што и препарат I садржи исте количине (0,5—0,7 %) хигроскопне воде. Вредности добијене после одузимања воде показују да препарат II има приближан састав  $4PbO \cdot 3CO_2 \cdot O$  (пероксидно), а препарати III и IV састав  $7PbO \cdot 5CO_2 \cdot 2O$  (пероксидно).

Пошто се додатком раствора натријумкарбоната раствору оловонитрата до  $pH \approx 7$  у одсуству водоникпероксида ствара на обичној температури искључиво оловокарбонат (препарат I), а не базни карбонат [напр.  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ], ми смо претпоставили да ово перокси-једињење олова постаје истискивањем угљендиоксида водоникпероксидом. Да је ова претпоставка могућа показује следеће квалитативно испитивање:

Ако се смеси од 40 ml 1*n*-раствора оловонитрата и 40 ml 30%-ног раствора водоникпероксида (који не садржи слободне киселине) додаје постепено у стакленом балону из левка за капање 1*n*-раствор натријумкарбоната и при томе проводи лагано струја ваздуха из кога је уклоњен угљендиоксид, створиће се при проласку ваздуха кроз баритну воду бео талог баријумкарбоната. Када се исти раствор натријумкарбоната додаје само раствору оловонитрата или само водоникпероксиду, баритна вода ће се сасвим слабо замутити.

Додавањем 40 ml 30%-ног раствора водоникпероксида смеси 40 ml 1*n*-раствора оловонитрата и 40 ml 1*n*-раствора натријумкарбоната добија се производ који садржи само око 0,95 % активног кисеоника.

### И з в о д

Перокси-једињења олоза се не могу добити непосредном оксидацијом оловооксида ваздушним кисеоником, као ни дејством 30%-ног раствора водоникпероксида на метално олово, оловооксид или хидроксид, алкалне плумбите или соли олова уз додаток база. Ни двогубом изменом соли олова са другим пероксидима (натријум, баријум и магнезијум) не стварају се ова једињења.

Једино дејством 1*n*-раствора натријумкарбоната на 1*n*-раствор оловонитрата...

## S U M M A R Y

## The Peroxy-compound of Lead

by

Alexander M. Lecco and Vladimir J. Rekalic

Peroxy-compounds of lead cannot be obtained by atmospheric oxidation of lead oxide or by the action of 30% hydrogen peroxide on metallic lead, lead oxide, hydroxide, alkali plumbites and lead salts in the presence of alkali hydroxide. These compounds cannot be made by metathesis of lead salts with other peroxydes (sodium, potassium and magnesium).

The only method for preparing the peroxy-compound of lead is by the action of 1 *n*-sodium carbonate solution (40 ml) on 1 *n*-lead nitrate solution (40 ml) in the presence of 30% hydrogen peroxide (40 ml). This reaction results in the formation of a product with approximate composition  $7PbO \cdot 5CO_2 \cdot 2O$  (peroxydic).

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received Mars 19, 1957

## Литература

- 1) Bredig, G., Z. Elektrochem., **12**, 585 (1906)
- 2) Zotier, V., Bull. Soc. Chim. France, **21**, 241 (1917)
- 3) Zotier, V., Bull. Soc. Chim. France, **15**, 402 (1914)
- 4) Zotier, V., Bull. Soc. Chim. France, **13**, 61 (1913)
- 5) Zotier, V., Bull. Soc. Chim. France, **34**, 1892 (1923)
- 6) Rupp, E., Z. Analyt. Chem., **42**, 732 (1903)
- 7) Schöne, E., Lieb. Ann., **196**, 72 (1878)
- 8) Schwartz, R., Giese, H., Ber. **71** (1932)



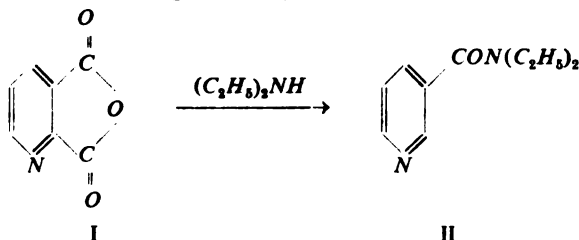


# О РЕАКЦИЈИ АНХИДРИДА ХИНОЛИНСКЕ КИСЕЛИНЕ СА АМИНИМА П. РЕАКЦИЈА СА ДИЕТИЛАМИНОМ. МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ СИНТЕЗЕ КОРАМИНА

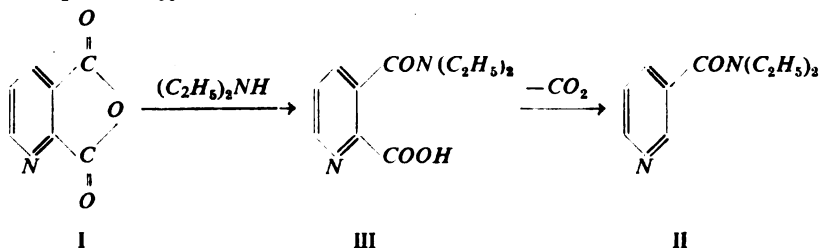
од

Ђорђа М. Димитријевића, Живорада Д Тадића и Радомира П. Шапера

Познато је да се загревањем анхидрида хинолинске киселине (I) са диетиламином добија *N,N*-диетиламид никоинске киселине (II) — познати лек »корамин« (1)



На први поглед би се могло закључити да се при овој реакцији под дејством диетиламина раскида веза између кисеониковог атома анхидридовог прстена и угљениковог атома β-карбонилне групе, тако да најпре постаје β-*N,N*-диетилхинолинаминска киселина (III), која се затим при даљем загревању декарбоксилује.



Међутим у нашем првом раду (2), у коме смо проучавали реакцију између анхидрида хинолинске киселине и амина, утврдили смо, додуше само на примерима реакције са ароматским аминима, да се приликом отварања прстена анхидрида хинолинске киселине под дејством амина раскида веза између кисеониковог атома α-карбонилне групе тако да

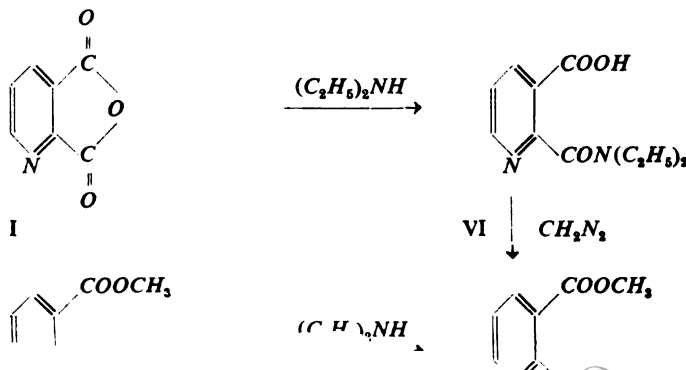
Ми смо тада исто тако утврдили да се ове  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине при загревању декарбоксилују, при чему не постају, као што би се очекивало, одговарајући *N*-супституисани амиди пиколинске, већ никотинске киселине. Ову смо појаву објаснили на тај начин, што смо претпоставили да најпре долази до интрамолекуларне ацидоллизе ових хинолинаминских киселина, при којој се успоставља равнотежа између  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомера. Услед декарбоксилације  $\beta$ -изомера, која се одиграва на нижој температури него ли декарбоксилација  $\alpha$ -изомера, и поновног успостављања равнотеже, добија се као крајњи производ одговарајући *N*-супституисани амид пиколинске киселине.

Према томе било је довољно разлога да се претпостави да и диетиламид никотинске киселине постаје на аналоган начин из анхидрида хинолинске киселине и диетиламина, што је требало доказати.

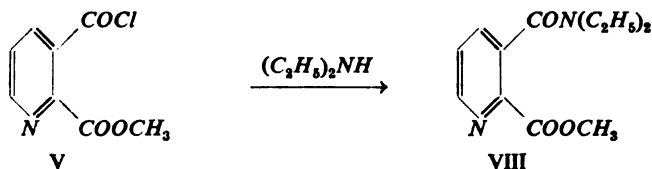
Дејством диетиламина на анхидрид хинолинске киселине у бензолу добивено је једињење т. т. 148—149° (разл.), чија бруто формула  $C_{11}H_{14}O_3N_2$  одговара *N,N*-диетилхинолинаминској киселини.

Да би се утврдило да ли добивено једињење претставља  $\alpha$ - или  $\beta$ -изомер, примењен је исти начин доказивања као у нашем ранијем раду (2). Једињење је естерификовано са диазометаном и добивени метилестар упоређен је са оба изомерна метилестра  $\alpha$ -односно  $\beta$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине, који су добивени дејством диетиламина на хлорид 3-карбометокси-пиридин-2-карбонске киселине (IV), односно на хлорид 2-карбометокси-пиридин-3-карбонске киселине (V).

При томе се показало да је метилестар, који је добивен дејством диазометана на једињење VI, добивено реакцијом између анхидрида хинолинске киселине и диетиламина, идентичан са метилестром  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VII), који је добивен дејством диетиламина на хлорид 3-карбометокси-пиридин-2-карбонске киселине (IV).



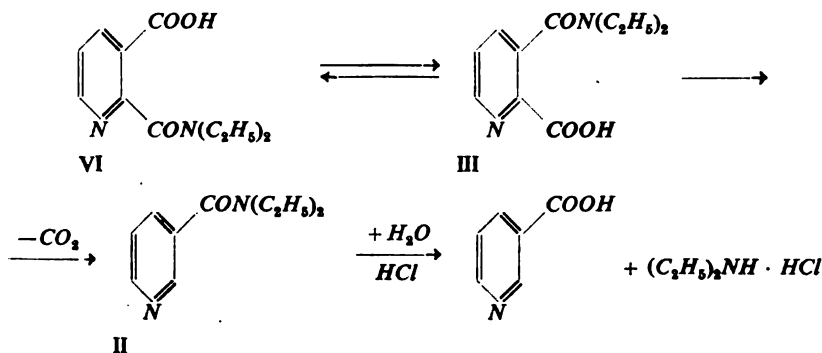
Ова једињења имају исту бруто формулу  $C_{12}H_{16}O_3N_2$ , исту тачку топљења  $59^\circ$  и њихова смеша не показује депресију тачке топљења. Изомерни метилестар  $\beta$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VIII), добивен дејством диетиламина на хлорид 2-карбометокси-пиридин-3-карбонске киселине, има т. т.  $48^\circ$ .



Овај доказ структуре показао је да је једињење које постаје при реакцији анхидрида хинолинске киселине са диетиламином  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминска киселина (VI), што значи да се реакција између анхидрида хинолинске киселине и диетиламина врши потпуно аналого раније испитаним реакцијама са ароматским аминима (2), т. ј. да се и у овом случају под дејством диетиламина раскида веза између кисеониковог атома анхидридовог прстена и угљениковог атома  $\alpha$ -карбонилне групе.

Загревањем добивене  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VI) изнад њене тачке топљења, добили смо *N,N*-диетиламид никотинске киселине — »корамин« (II), што значи да и у овом случају, као и у раније проученим примерима (2), интрамолекуларна ацидолиза претходи декарбоксилацији.

Идентификација корамина изведена је на основу елементарне анализе и хидролизе у никотинску киселину.



### Експериментални део

#### 1) *N,N*-диетил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамид (VI)

2 g анхидрида хинолинске киселине растворено је уз загревање у 100 ml сувог бензола. У овај раствор, претходно профильтрован, додаван је постепено диетиламин до базне реакције (индикатор). После тога остављено је да бензол испари на собној температури. Остатак је растворен у мало воде и у овај раствор је увођен гасовити  $SO_2$  до киселе реакције. Из овога раствора екстракцијом бензолом и испаравањем бензола и

додатак активног угља. Добивени су кристали, који се топе на 148—149°. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 100° у вакуму водене пумпе.

16,40 mg супстанце дало је 35,56 mg  $CO_2$  и 9,14 mg  $H_2O$

21,80 mg супстанце дало је 2,46 ml  $N_2$  (22°, 746 mm Hg)

$C_{11}H_{14}O_3N_2$  Израчунато: C 59,45 %, H 6,35 %, N 12,61 %

Нађено: C 59,17 %, H 6,24 %, N 12,82 %

2) *N,N*-диетил-3-карбомејокси-2-пиридинкарбонамид (VII)

а) 5 g *N,N*-диетил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамида (VI) суспендовано је у 100 ml сувог ацетона. Овом раствору, претходно добро охлађеном, додаван је постепено етарски раствор диазометана док се супстанца није растворила и док није престало издвајање мехура. Потом је испарен растварач на собној температури а остатак је прекристалисан из веће количине петролетра уз додатак активног угља. Добивени су безбојни игличасти кристали који се топе на 59°. Супстанца се раствара у бензолу, хлороформу и тетрафлуорогљенику. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 300° у вакуму водене пумпе.

22,008 mg супстанце дало је 49,094 mg  $CO_2$  и 12,808 mg  $H_2O$

23,63 mg супстанце дало је 2,50 ml  $N_2$  (29°, 749 mm Hg)

$C_{12}H_{16}O_3N_2$  Израчунато: C 61,00 %, H 6,83 %, N 11,86 %

Нађено: C 60,89 %, H 6,51 %, N 11,79 %

б) 0,5 g  $\beta$ -монометилестра хинолинске киселине загревано је на воденом купатилу са 2,5 ml  $SOCl_2$ , док се све није растворило. По испаравању вишка  $SOCl_2$  у вакуму остатак је растворен у 40 ml сувог етра, раствор охлађен на 0° и додат постепено претходно охлађеном раствору од 0,8 ml диетилamina и 0,8 ml триетиламина у 40 ml сувог етра. После краћег времена раствор је процеђен и испарен у вакуму; остала је смоласта маса која је прекристалисана из петролетра. Добивени су кристали који се топе на 59°, и који помешани са кристалима добивеним у претходном огледу не дају депресију тачке топљења. Добивено је 0,25 g чистог продукта. За анализу сушено изнад  $P_2O_5$  на 35° у вакуму водене пумпе.

2,77 mg супстанце дало је 0,286 ml  $N_2$  (25°, 746 mm Hg)

$C_{12}H_{16}O_3N_2$  Израчунато: N 11,86 %

Нађено: N 11,60 %

3) *N,N*-диетил-2-карбомејокси-3-пиридинкарбонамид (VIII)

1,5 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине загревано је на воденом купатилу са 2,5 ml  $SOCl_2$  док се све није растворило. По испаравању вишка  $SOCl_2$  у вакуму остатак је растворен у 40 ml сувог етра, раствор охлађен на 0° и додат постепено охлађеном раствору од 0,8 ml диетилamina и 0,8 ml триетиламина у 40 ml сувог етра. После краћег стајања раствор је процеђен и испарен у вакуму. Заостала смоласта маса прекристалисана је више пута из циклохексана све док није добивена супстанца са константном тачком топљења. Добивено је 0,15 g супстанце која се топи на 48°. Из циклохексана кристалише у облику широких љуспастих ромбова. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 350° у вакуму водене пумпе.

19,414 mg супстанце дало је 43,51 mg  $CO_2$  и 11,77 mg  $H_2O$

4,17 mg супстанце дало је 0,420 ml  $N_2$  (25°, 752 mm Hg)

$C_{12}H_{16}O_3N_2$  Израчунато: C 61,00 %, H 6,83 %, N 11,86 %

Нађено: C 61,16 %, H 6,78 %, N 11,42 %

4) *N,N*-диетиламид никојинске киселине - («корамин») (II)

а) декарбоксилација  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине.

0,55g  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VI) загревано је

при чему супстанца декарбоксилује и истовремено дестилише. Добивено е 0,4 ml светло мрке течности која је непосредно анализирана.

6,96 mg супстанце дало је 0,971 ml N<sub>2</sub> (22°, 750 mm Hg)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub> Израчунато: N 15,72 %

Нађено: N 15,88 %

б) хидролиза *N,N*-диетиламида никотинске киселине

0,4 ml супстанце, добивене у претходном огледу загревано је уз рефлукс са 5 ml концентроване хлороводоничне киселине. После загревања вишак киселине је испарен на воденом купатилу до сува а остатак је екстрахован загрејаним ацетоном. Из ацетонског екстракта, по охлађењу, издвојили су се кристали који се топе на 233° и који, помешани са кристалима никотинске киселине, нису дали депресију тачке топљења.

За израду елементарних анализа дугујемо захвалност инж. Мирослову Пилеићу асистенту Технолошког факултета.

### И з в о г

Утврђено је да се дејством диетиламина на анхидрид хинолинске киселине (I) у бензолском раствору добија  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминска киселина (VI). Доказ конституције овог једињења извршен је тако, што је утврђено, да је метилестар, који се добија метиловањем добивене  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VI) са диазометаном, идентичан са *N,N*-диетил-3-карбометокси-2-пиридинкарбонамидом (VII) добивеним дејством диетиламина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине. Ради упоређења синтетизован је и изомерни метилестар  $\beta$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине (VIII). Даље је констатовано да при загревању  $\alpha$ -*N,N*-диетилхинолинаминске киселине изнад њене тачке топљења долази до декарбоксилације при чему настаје *N,N*-диетиламид никотинске киселине (I) («корамин»), што је протумачено појавом интрамолекуларске ацидолизе, која претходи декарбоксилацији.

Технолошки факултет  
Завод за органску хемију  
Београд

Примљено 15 априла 1957

### ZUSAMMENFASSUNG

Über die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen II.  
Die Reaktion mit Diäthylamin. Reaktionsverlauf der Coraminsynthese

von

Djordje M. Dimitrijević, Živorad D. Tadić und Radomir P. Šaper

Es wurde festgestellt, dass durch Umsetzung von Chinolinsäureanhydrid (I) mit Diäthylamin in Benzollösung die  $\alpha$ -*N,N*-Diäthylchi-

Methylester, identisch ist mit dem Methylester der  $\alpha$ -N,N-Diäthylchinolinaminsäure (VII), Schmp. 59°, welcher durch Umsetzung von Chinolinsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -chlorid (IV) mit Diäthylamin gewonnen wurde.

Es wurde weiter festgestellt, dass bei der Decarboxylierung der  $\alpha$ -N,N-Diäthylchinolinaminsäure (VI) das N,N-Diäthylnicotinsäureamid (II) gebildet wird. Dieser Reaktionsverlauf wurde, auf Grund der, in einer unseren früheren Arbeit (2) festgestellten Tatsache, dass in analogen Fällen eine intramolekulare Acidolyse der Decarboxylierung vorangeht, erklärt. Dadurch wurde der Reaktionsverlauf der Bildung von Coramin (II), welches bekanntlich direkt durch Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Diäthylamin gewonnen wird, sichergestellt.

Technologische Fakultät  
Institut für Organische Chemie  
Beograd

Eingegangen den 15. April 1957

#### Литература

- 1) D.R.P., 351085, 441707
- 2) Димитријевић Ђ., Тадић Ж., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 3 (1955)

## О РЕАКЦИЈИ АНХИДРИДА ХИНОЛИНСКЕ КИСЕЛИНЕ СА АМИНИМА III. РЕАКЦИЈА СА БЕНЗИЛАМИНОМ, ЕТИЛАМИНОМ И ЦИКЛОХЕКСИЛАМИНОМ

од

Ђорђа М. Димитријевића и Живорада Д. Тадића

У претходна два рада из ове серије (1, 2) констатовали смо, проучавајући реакцију анхидрида хинолинске киселине са анилином, метиланилином, дифениламином и диетиламином, да се приликом ове реакције раскида веза између кисеониковог атома анхидридног прстена и угљениковог атома оне карбонилне групе, која се налази ближе азотовом атому пиридиновог прстена, тако да су у сва три случаја добивене одговарајуће *N*-супституисане хинолинске киселине са амидном групом у  $\alpha$ -положају.

Да бисмо утврдили, да ли овакав ток реакције има општи карактер или можда зависи и од природе узетог амина, испитали смо ову реакцију на још три примера доводећи у реакцију анхидрид хинолинске киселине са бензиламином, етиламином и циклохексиламином. Са ова три амина, поред ранија четири, сматрамо да смо обухватили важније типове амина како у погледу структуре тако и у погледу јачине базног карактера.

Све поменуте реакције извели смо у бензолу као неполарном растварачу.

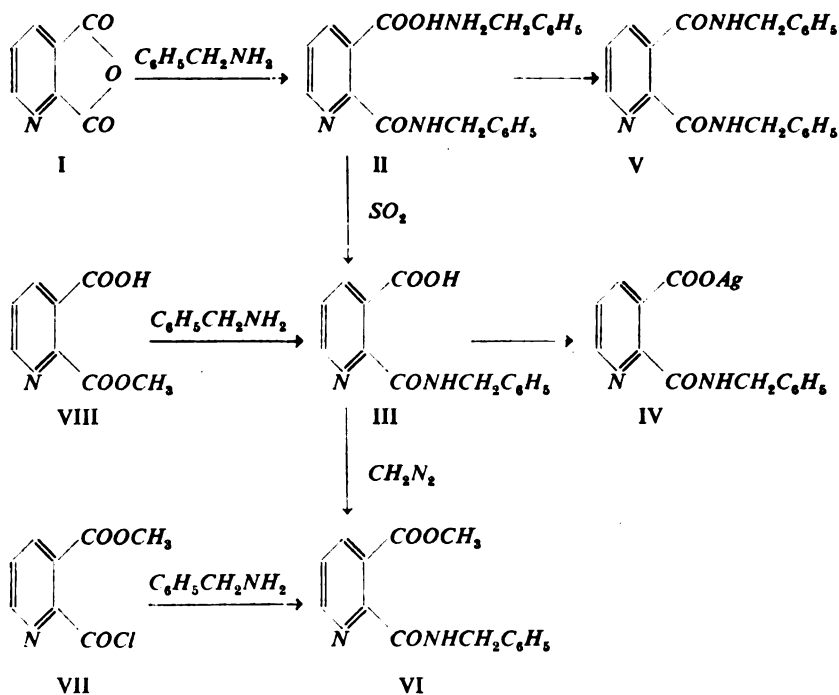
Као продукт реакције анхидрида хинолинске киселине (I) са бензиламином добивена је најпре бензиламонијумова со  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (II), из које је деловањем са сумпордиоксидом у воденом раствору добивена и сама слободна киселина (III). Ради идентификације начињена је и среброва со ове киселине (IV). Поменута бензиламонијумова со прелази при загревању уз издвајање воде у *N,N*-добензилхинолинамид (V).

Доказ конституције киселине III изведен је на исти начин као и раније (1, 2). Деловањем diazometаном преведена је добивена *N*-бензилхинолинаминска киселина у њен метилестар, који се показао идентичан са метилестром  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (VI), који је добивен дејством бензиламина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине (VII). Даље је констатовано да се доказ конституције може извести и на једноставнији начин: деловањем бензиламина на  $\alpha$ -мономети-

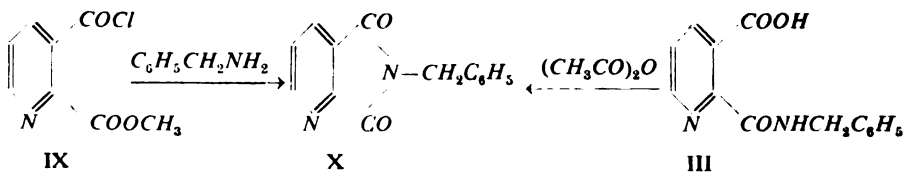


киселине (VIII) добивена је  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминска киселина (III), која се показала идентична са *N*-бензилхинолинаминском киселином, добивеном реакцијом анхидрида хинолинске киселине са бензиламином.

Све наведене реакције приказане су доњом схемом:

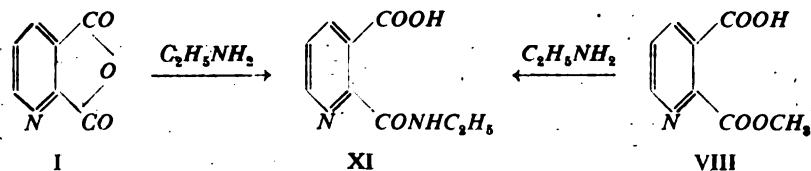


При покушају да се ради упоређења са метилестром VI добије изомерни метилестар  $\beta$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине деловањем бензиламина на хлорид 2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине (IX), добивен је међутим *N*-бензилиimid хинолинске киселине (X), који настаје и третирањем  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине са анхидридом сирћетне киселине.



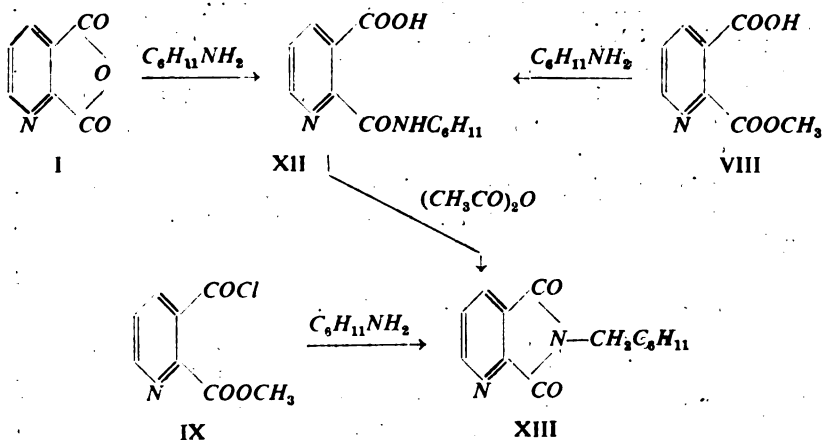
Аналогни резултати добивени су и приликом доказивања конституције иеличења добивених реакцијом анхидрида хинолинске

на анхидрид хинолинске киселине добивена је  $\alpha$ -*N*-етилхинолин-аминска киселина (XI), што је доказано тиме, што је isto једињење добивено деловањем етиламина на  $\alpha$ -монометилестар хинолинске киселине (VIII).



Isto tako је дејством циклохексиламина на анхидрид хинолинске киселине добивена  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминска киселина (XII), што је опет доказано тиме, што је istа киселина добивена и деловањем циклохексиламина на  $\alpha$ -монометилестар хинолинске киселине (VIII).

Третирањем  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминске киселине (XII) са анхидридом сирћетне киселине добивен је *N*-циклохексилхинолинимид (XIII); isto једињење добивено је и деловањем циклохексиламина на хлорид 2-карбометокси-3-пиридинкарбонске киселине уместо очекиваног метилестра  $\beta$ -*N*-циклохексилхинолинаминске киселине.

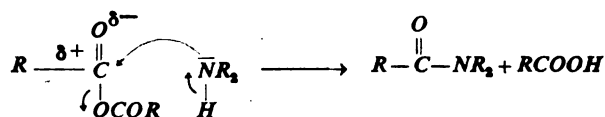


Као што се види из ових примера, а исто тако и из примера наведених у ранијим радовима (1, 2), реакција анхидрида хинолинске киселине са аминима се у свим испитаним случајевима одиграва тако, што се под дејством амина раскида веза између кисеониковог атома анхидридовог прстена и угљениковог атома оне карбонилне групе, која се налази ближе азотовом атому пиридиновог језгра, тако да увек постају само  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине.

свих важнијих типова амина, то се може извести закључак да запажена појава има општи карактер.

Са овим закључком је у складу и чињеница да се дејством амонијака на анхидрид хинолинске киселине (3) добија  $\alpha$ -хинолин-аминска киселина.

За ову појаву може се међутим у потпуности дати и једно теориско тумачење. Познато је да је реакција ациловања амина помоћу хлорида (4) или анхидрида киселина (5) једна хетеролитичка реакција у којој амин има улогу нуклеофилног, а хлорид односно анхидрид киселине улогу електрофилног реагенса.



Активност анхидрида као ацилујућег агенса зависиће очигледно од величине позитивног наелектрисања карбонилног угљениковог атома.

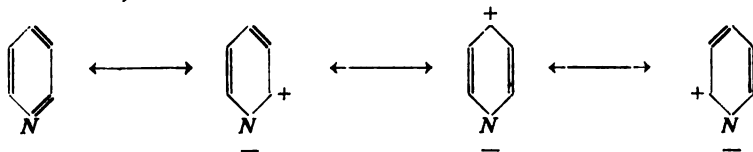
У случају реакције амина са мешовитим анхидридима, и то када се реакција изводи у неполарном растварачу тако да су реакциони партнери нејонизовани молекули, и уколико не долази до утицаја стерних фактора, амин ће ступити претежно у реакцију са оним карбонилним угљениковим атомом, који буде имао веће позитивно наелектрисање, што ће наравно зависити од природе ацилних остатака (5).

Исти је случај и код реакције амина са анхидридима несиметричних двобазних киселина. И овде ће се у зависности од утицаја суседних група на величину позитивног наелектрисања карбонилних угљеникових атома добити претежно или у потпуности једна од две изомерне аминске киселине.

У нашем случају, код анхидрида хинолинске киселине, може се показати, да је расподела електронске густине у пиридиновом језгру таква, да условљава веће позитивно наелектрисање на  $\alpha$ -карбонилном угљениковом атому анхидридовог прстена него на  $\beta$ -карбонилном угљениковом атому.

Наиме, као што је познато (6), у пиридиновом прстену, услед индуктивног ефекта који проистиче из већег електронског афинитета азотовог атома у поређењу са угљениковим атомом и који се манифестује у повећању електронске густине на азотовом атому на рачун угљеникових атома и то углавном оних у  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положају, — с обзиром да се оваква расподела електронске густине може да опише као резултат резонанце са јонским структурама код којих се у  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положају јавља позитивно наелектрисање, —

Оваква расподела електронске густине у пиридину потврђена је и квантномеханичким прорачунавањима (7), а манифестује се у познатим реакцијама нуклеофилне супституције, које се врше у  $\alpha$ -положају као што су *Чичибабин*-ова реакција увођења амино групе помоћу натријумамида (8) или алкиловање са литијум-алкилима (9).

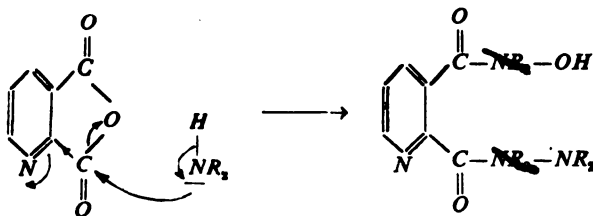


С обзиром на доминантан утицај азотовог атома као члана прстена можемо да претпоставимо, да је у анхидриду хинолинске киселине релативни однос наелектрисања у пиридиновог прстену остао исти као у несупституисаном пиридиновог молекулу.

Упоређујући код анхидрида хинолинске киселине међусобно оба карбонилна угљеникова атома видимо, да ће позитивно наелектрисање на  $\alpha$ -угљениковом атому пиридиновог прстена изазвати поларизацију везе између овог и  $\alpha$ -карбонилног угљениковог атома ка језгру. Последица овог померања је смањење електронске густине на угљениковом атому  $\alpha$ -карбонилне групе, односно повећање његовог позитивног наелектрисања, тако да овај угљеников атом постаје позитивнији од угљениковог атома  $\beta$ -карбонилне групе.

Из овог разматрања проистиче да ће се у реакцији амина са анхидридом хинолинске киселине амин као нуклеофилни реагенс везати за угљеников атом  $\alpha$ -карбонилне групе, пошто је овај електропозитивнији, па према томе и електрофилнији реакциони партнер од угљениковог атома  $\beta$ -карбонилне групе.

Механизам ове реакције можемо дакле да претставимо следећом схемом:



### Експериментални део

#### 1.) Бензиламонијумова со $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (II)

1,55 g анхидрида хинолинске киселине суспендовано је у 80 ml бензола и постепено додаван бензиламин до слабо алкалне реакције (индикатор), при чему се све растворило. Из реакционе масе која је, после испаравања бензола на собној температури, сведена на десети дел, парабензилна амонијумова со

је 2,3 g продукта у облику белих игличастих кристала, који се топе на  $160^{\circ}$  уз разлагање. За анализу сушено 3 часа на  $110^{\circ}$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

21,1 mg супстанце дало је 2,16 ml  $N_2$  ( $25^{\circ}$ , 751 mm Hg)

$C_{21}H_{21}O_3N_2$  Израчунато: N 11,57 %

Нађено: N 11,58 %

2) *N*-бензил-3-карбокси-2-џиридинкарбонамид (III)

а) 1 g бензиламонијумове соли  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине растворено је у мало воде и у овај раствор је увођена слаба струја  $SO_2$  при чему се издвојио обилан бео талог, који је оцеђен и опран водом; ради пречишћавања растворен је у води уз додатак мало амонијака и таложен поновним увођењем  $SO_2$ . Добивено је 0,65 g продукта који се топи на  $137^{\circ}$  уз разлагање. Супстанца се раствара у алкохолу и ацетону. За анализу сушено 5 часова на  $100^{\circ}$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

23,22 mg супстанце дало је 55,90 mg  $CO_2$  и 9,28 mg  $H_2O$

23,20 mg супстанце дало је 2,24 ml  $N_2$  ( $21^{\circ}$ , 764 mm Hg)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$  Израчунато: C 65,63 %, H 4,72 %, N 10,94 %

Нађено: C 65,70 %, H 4,47 %, N 11,27 %

б) 0,5 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине помешано је са 1,5 ml бензиламина и 9 ml бензола и остављено да стоји преко ноћи. По испаравању бензола остатак је растворен у мало воде, раствор процеђен и засићен са  $SO_2$ . После краћег стајања издвојени кристалан талог је оцеђен и сушен. Добивено је 0,65 g супстанце која је, прекристалисана из мале количине ацетона, имала тачку топљења  $137^{\circ}$ , а помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу није давала депресију тачке топљења. За анализу сушено 5 часова на  $100^{\circ}$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

2,99 mg супстанце дало је 0,29 ml  $N_2$  ( $23^{\circ}$ , 749 mm Hg)

$C_{14}H_{12}O_3N_2$  Израчунато: N 10,94 %

Нађено: N 11,02 %

3) Среброва со  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинске киселине (IV)

0,3 g  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (III) растворено је у 30 ml алкохола, благо загрејано и додаван концентрован амонијак до слабо базне реакције. Овом раствору је постепено додаван алкохолни раствор нитрата сребра, све док се издвајао талог, који је после краћег стајања процеђен и испран алкохолом. За анализу сушено 3 часа на  $100^{\circ}$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

0,1976 g супстанце дало је 0,0580 g Ag

$C_{14}H_{11}O_3N_2 \cdot Ag$  Израчунато: Ag 29,71 %

Нађено: Ag 29,35 %

4) *N,N*-дигензилхинолинамид (V)

0,5 g бензиламонијумове соли  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине загревано је у парафинском купатилу на  $160^{\circ}$ . На овој температури супстанца се топи уз издвајање мехурова. Загревано је на крају до  $320^{\circ}$ . По охлађењу је добивена чврста прозирна маса која, третирана са мало воде закисељене сирћетном киселином, прелази у кристалан талог. Талог је оцеђен и сушен. Добивено 0,3 g продукта који је, прекристалисан из бензола, имао т. т.  $140^{\circ}$ . За анализу сушено 3 часа на  $100^{\circ}$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

21,4 mg супстанце дало је 2,23 ml  $N_2$  ( $22^{\circ}$ , 763 mm Hg)

$C_{21}H_{19}O_2N_3$  Израчунато: N 12,17 %

Нађено: N 12,11 %

5) *N*-бензил-3-карбометокси-2-џиридинкарбонамид (VI)

а) 5 g  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине растворено је уз загревање

охлађен старски раствор диазометана, све док је при додавању примећивано издвајање мехурова. По завршеној реакцији испарен је растварач најпре стајањем на ваздуху, а затим у вакуму. Добивено је 5,2 g беле кристалне супстанце. Прекристалисавањем из тетрачлоругљеника добивени су једри, игличасти кристали, који се топе на 107°. Супстанца се раствара при загревању у толуолу, ксилолу и ацетону. За анализу сушено 3 часа на 80° изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

14,132 mg супстанце дало је 34,37 mg  $CO_2$  и 6,60 mg  $H_2O$

2,610 mg супстанце дало је 0,249 ml  $N_2$  (21°, 740 mm Hg)

$C_{16}H_{14}O_3N_2$  Израчунато: C 66,65 %, H 5,22 %, N 10,37 %

Нађено: C 66,38 %, H 5,23 %, N 10,84 %

б) 0,5 g  $\beta$ -монометилестра хинолинске киселине загревано је на воденом купатилу са 2,5 ml  $SOCl_2$ , док се све није растворило. По испаравању вишка  $SOCl_2$  у вакуму, остатак је растворен у 40 ml сувог етра. Раствор је охлађен на 0° и постепено додат охлађеном раствору од 0,7 ml бензиламина и 0,7 ml триетиламина у 40 ml сувог етра. После 20 минута стајања филтрирано је и филтрат испарен до сува. Кристалан остатак је прекристалисан из  $CCl_4$  уз додат активнoг угља. Добивено је 0,4 g супстанце која се топи на 107°, а помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу не даје депресију тачке топљења.

б) *N*-бензилиמיד хинолинске киселине (X)

а) 1 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине загревано је на воденом купатилу са 5 ml  $SOCl_2$ , док се све није растворило. По испаравању вишка  $SOCl_2$  у вакуму, остатак је растворен у 30 ml сувог етра, раствор охлађен на 0° и постепено додат охлађеном раствору од 2 ml бензиламина у 50 ml сувог етра. Издвојени талог одвојен је цеђењем и заједно са остатком који је добивен испаравањем филтрата, растворен у 50 ml воде. Раствор је слабо заалкалисан амонијаком при чему се издвојио талог који је ошећен и сушен. Добивено је 1,1 g супстанце, која се, прекристалисана из бензола, топи на 164°. За анализу сушено 3 часа на 110° изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

21,03 mg супстанце дало је 54,52 mg  $CO_2$  и 8,19 mg  $H_2O$

20,60 mg супстанце дало је 2,14 ml  $N_2$  (23°, 763 mm Hg)

$C_{14}H_{10}O_2N_2$  Израчунато: C 70,58 %, H 4,23 %, N 11,76 %

Нађено: C 70,75 %, H 4,36 %, N 12,03 %

б) 0,5 g  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине загревано је са 10 ml анхидрида сирћетне киселине у парафинском купатилу до 130°, потом је остављено да стоји преко ноћи ради потпунијег издвајања кристала. Продукат је ошећен и прекристалисан из бензола. Тачка топљења 164°. Супстанца помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу није показала депресију тачке топљења.

7) *N*-етил-3-карбокси-2-пиридинкарбонамид (XI)

а) 2,7 g анхидрида хинолинске киселине растворено је уз загревање у 100 ml сувог бензола. У овај раствор, претходно процеђен, увођен је уз хлађење гасовити етилами до базне реакције (индикатор). После тога остављено је да бензол испари на собној температури. Остатак после испаравања бензола растворен је у мало воде и у овај раствор је увођен  $SO_2$  до киселе реакције. Из овог раствора екстракцијом са хлороформом добивено је 2,55 g сировог продукта, који је прецишћен растварањем у бензолу и квањем са активним угљем. Из бензолског раствора после дужег стајања добивени су кристали у облику безбојних призми, који се топе на 128° уз разлагање. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 100° у вакуму водене пумпе.

20,38 mg супстанце дало је 41,74 mg  $CO_2$  и 9,67 mg  $H_2O$

26,25 mg супстанце дало је 3,35 ml  $N_2$  (29°, 748 mm Hg)

$C_8H_{10}O_3N_2$  Израчунато: C 55,68 %, H 5,19 %, N 14,43 %

б) 0,5 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине помешано је са 15 ml смеше етиламина и бензола (1:1,5) и остављено да стоји преко ноћи. Потом је испарен бензол на собној температури а остатак је растворен у мало воде (4 ml) и у овај раствор је дуже времена увођен  $SO_2$  при чему се издвојио бео кристалан талог. Добивено је 0,35 g супстанце која је, прекристалисана из бензола, имала т. т. 128°, а помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу није показивала депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 100° у вакуму водене пумпе.

3,54 mg супстанце дало је 0,457 ml  $N_2$  (230, 750 mm Hg)

$C_9H_{10}O_3N_2$  Израчунато: N 14,43 %

Нађено: N 14,69 %

8) *N*-циклохексил-3-карбокси-2-йридинкарбонамид (XII)

а) 3,6 g анхидрида хинолинске киселине растворено је уз загревање у 80 ml сувог бензола и томе постепено, уз мешање, додано 3 ml циклохексиламина; потом је остављено да стоји преко ноћи у отвореној зделици. Издвојени кристали су оцеђени, испрани петролетром и растворени у мало воде уз додатак неколико капи амонијака. Процеђеном раствору је пажљиво додавана разблажена хлороводонична киселина све док се јављао талог који је после краћег стајања оцеђен и сушен. Добивено је 4,1 g сирове супстанце. Ради пречишћавања супстанца је растворена у 40 ml хлороформа, раствор је сушен са безводним натријумсулфатом, прокуван са активним угљем, филтриран и испарен до мале запремине. Затим је лагано додаван  $CCl_4$  при чему се јављају кристали, који су оцеђени и опрани са  $CCl_4$ ; т. т. 133° уз разлагање. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 80° у вакуму водене пумпе.

13,12 mg супстанце дало је 30,13 mg  $CO_2$  и 8,00 mg  $H_2O$

25,03 mg супстанце дало је 2,49 ml  $N_2$  (290, 751 mm Hg)

$C_{13}H_{16}O_3N_2$  Израчунато: C 62,88 %, H 6,50 %, N 11,28 %

Нађено: C 62,67 %, H 6,82 %, N 11,11 %

б) 0,5 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине остављено је да стоји преко ноћи са 1,5 ml циклохексиламина и 9 ml бензола. Потом је испарен бензол, остатак растворен у мало воде (20 ml) и у овај раствор увођен  $SO_2$ . После стајања од 24 часа талог је оцеђен, опран водом и сушен, потом је растворен у мало воде уз додатак неколико капи амонијака и пажљиво закисељен хлороводоничном киселином. Талог који се појавио оцеђен је и сушен. Добивено је 0,25 g супстанце која се топи на 133° уз разлагање, а помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу не даје депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 часа изнад  $T_2O_5$  на 80° у вакуму водене пумпе.

2,502 mg супстанце дало је 0,245 ml  $N_2$  (240, 748 mm Hg)

$C_{13}H_{16}O_3N_2$  Израчунато: N 11,28 %

Нађено: N 11,03 %

9) *N*-циклохексилнимид хинолинске киселине (XIII)

а) 0,5 g  $\alpha$ -монометилестра хинолинске киселине загревано је на воденом купатилу са 2,5 ml  $SOCl_2$ , док се све није растворило. По испаравању вишка  $SOCl_2$  у вакуму остатак је растворен у 50 ml сувог етра, раствор охлађен на 0° и додаван постепено охлађеном раствору од 1,5 ml циклохексиламина у 30 ml сувог етра. После стајања од 1/4 часа издвојени талог је оцеђен, добро испран водом и осушен. Добивено је 0,75 g супстанце која је, прекристалисана из алкохола уз додатак воде, имала тачку топљења 191°—192°. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

23,20 mg супстанце дало је 57,48 mg  $CO_2$ , и 12,80 mg  $H_2O$

21,54 mg супстанце дало је 2,23 ml  $N_2$  (230, 752 mm Hg)

$C_{13}H_{14}O_2N_2$  Израчунато: C 67,81 %, H 6,13 %, N 12,17 %

Нађено: C 67,62 %, H 6,17 %, N 12,34 %

б) 0,5 g  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолидинаминске киселине (XIII) загревано је

0,25 g (из филтрата се испаравањем анхидрида сирћетне киселине може добити још супстанце). Прекристалисавањем из алкохола уз додатак активног угља и накнадно таложење водом добивају се плочасти кристали који се топе на 191°—192°, а помешани су супстанцом добијеном у претходном огледу не дају депресију тачке топљења.

Све анализе извршио је инж. *Мирослав Пилешић* асистент Технолошког факултета, на чему му и овом приликом срдечно захваљујемо.

### И з в о г

Реакцијом анхидрида хинолинске киселине са бензиламином, етиламином и циклохексиламином добивене су одговарајуће  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине:  $\alpha$ -*N*-бензил-,  $\alpha$ -*N*-етил-, и  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминска киселина.

Доказ конституције ових киселина изведен је тако, што је показано да се исте киселине добивају и деловањем наведених амина на  $\alpha$ -монометилестар хинолинске киселине. Конституција  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине утврђена је још и тако, што је показано да је метилестар ове киселине, који је добивен реакцијом са диазометаном, идентичан са једињењем добивеним дејством бензиламина на хлорид 3-карбометокси-2-пиридинкарбонске киселине.

На основу ових и ранијих примера реакције анхидрида хинолинске киселине са аминима изведен је општи закључак да при овој реакцији настају увек  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине независно од природе узетог амина. За овакав реакциони ток дато је и теориско објашњење; полазећи од чињенице да се овде ради о једној хетеролитичкој реакцији у којој амин има улогу нуклеофилног а анхидрид електрофилног реагенса и узимајући у обзир интрамолекулске електричне ефекте у молекулу анхидрида хинолинске киселине, показано је да реакција треба да се одигра првенствено на  $\alpha$ -карбонилном угљениковом атому.

Технолошки факултет  
Завод за органску хемију  
Београд

Примљено 15 априла 1957

### ZUSAMMENFASSUNG

#### Über die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen III. Die Reaktion mit Benzylamin, Äthylamin und Cyclohexylamin

von

Djurdje M. Dimitrijević und Živorad D. Tadić

Bei der Umsetzung von Chinolinsäureanhydrid mit Benzylamin, Äthylamin und Cyclohexylamin wurden die entsprechenden  $\alpha$ -*N*-substituierten Chinolinaminsäuren erhalten: die  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinamin-



Der Konstitutionsbeweis dieser Säuren würde in der Weise erbracht, dass gezeigt werden könnte, dass dieselben Säuren auch durch Umsetzung von Chinolinsäure- $\alpha$ -monomethylester mit den genannten Aminen gebildet werden. Die Konstitution der  $\alpha$ -N-Benzylchinolinaminsäure wurde ausserdem noch dadurch ermittelt, dass gezeigt werden konnte, dass der aus dieser Säure durch Umsetzung mit Diazomethan entstandene Methylester identisch ist mit der Verbindung, welche durch Umsetzung von Benzylamin mit Chinolinsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid entsteht.

Auf Grund dieser, sowie auch früherer Beispiele, über den Reaktionsverlauf zwischen Chinolinsäureanhydrid und Aminen, wurde die allgemeine Schlussfolgerung gezogen, dass bei dieser Reaktion, ganz unabhängig von der Natur des betreffenden Amins, immer nur  $\alpha$ -N-substituierte Chinolinaminsäuren entstehen.

Anschliessend wurde, von der Tatsache ausgehend, dass es sich hierbei um eine heterolytische Reaktion handelt, wobei das Amin die Rolle des nukleophylen und das Anhydrid die Rolle des elektrophylen Reagenses spielt, und die, durch die grössere Elektronenaffinität des Pyridinstickstoffatoms hervorgerufenen intramolekularen elektrischen Effekte in Betracht ziehend, eine theoretische Deutung des obigen Reaktionsverlaufes gegeben.

Technologische Fakultät  
Institut für Organische Chemie  
Beograd

Eingegangen den 15. April 1957

#### Литература

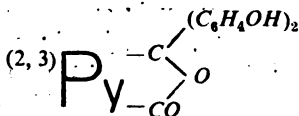
- 1) *Димиријевић, Ђ. М., Тагућ, Ж. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 187 (1955)
- 2) *Димиријевић, Ђ. М., Тагућ, Ж. Д., Шајер, Р. П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 207 (1957)
- 3) *Philips, A.*, Ber., **27**, 839 (1894), Ann., 288, 253 (1896)
- 4) *Williams, E. G., Hinschelwood, C. N.*, J. chem. Soc., 1079 (1934)
- 5) *Emery, R., Gold, F.*, J. chem. Soc., 1452 (1950)
- 6) *Pauling, L.*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca N. Y. (1940), 2nd edition (Tenth Printing 1955), p. 150., *Wheland, G. W.*, Resonance in Organic Chemistry, New York, 1955., p. 484; *Müller, E.*, Neuere Anschauungen in der organischen Chemie, Berlin 1957. S. 324, 383.
- 7) *Wheland, G. W., Pauling, L.*, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 2090 (1935); *Longuet-Higgins, H. C., Coulson, C. A.*, Trans. Faraday Soc., **43**, 87 (1947); *Coulson, C. A., Longuet-Higgins, H. C.*, Proc. Roy. Soc. A., **191**, 39 (1947), **192**, 16 (1947); *Coulson, C. A., Jacobs, I.*, J. chem. Soc., 1983 (1949); *Sandorfy, C., Yvan, P.*, Bull. Soc. Chim., **17**, 131 (1950); *Dewar, I. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3352 (1952); *Brown, D. A., Dewar, M. I. S.*, Journ. of the Chem. Soc., 2406 (1953)
- 8) *Tschitschibabine, A., Seide, O.*, J. Soc. physico-chim. russe, **46**, 1216 (1914), C., 1915, 1. 1064
- 9) *Ziegler, K., Zeiser, H.*, Ber., **63**, 1847 (1930), Ann., 485, 174 (1931)

## ФЕНОЛХИНОЛИНЕИН, НОВИ АНАЛИТИЧКИ ИНДИКАТОР. КОНСТАНТЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ

од

Властимира Ивковића, Василија Б. Голубовића и Радомира П. Шапера

Испитујући понашање пиридинкарбонских киселина при кондензацијама са ароматским *o*-диаминима и фенолима, извршили су *Басић* и *Голубовић* (1) кондензацију анхидрида хинолинске киселине и фенола у присуству калајтетрахлорида као кондензационог средства, и за разлику од *Nölting*-а и *Collin*-а (2) изоловали фенолхинолинеин чије су особине тада углавном и испитали, док је конституција самог једињења остала и до данас нерешена.

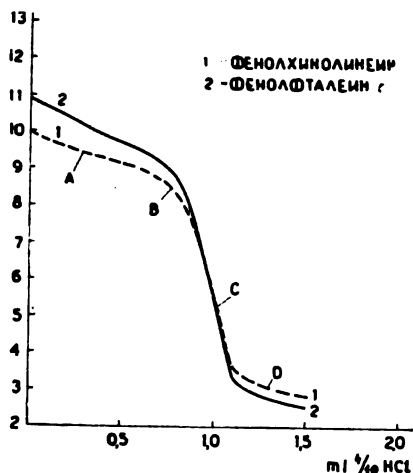


Сматрајући да би било интересантно испитати примену фенолхинолинеина као аналитичког индикатора покушали смо, да би га ближе окарктерисали, да одредимо његове константе дисоцијације потенциометриски и спектрофотометриски, третирајући га слично фенолфталеину као двобазну киселину.

С обзиром на слабу растворљивост фенолхинолинеина у води, одређивања су вршена слично фенил-2-оксину (3) у 45%-ном алкохолном раствору тако, да добијене вредности константи важе само за наведену средину.

Потенциометриска метода коју смо применили базирала се на праћењу промене *pH* у функцији додате киселине алкохолном раствору самог фенолхинолинеина. У првој апроксимацији *pK* једнако је *pH* у тачки полунутрализације. При овим одређивањима употребили смо »Radiometar 22«, фенолфталеин р. а. марке »Merck« т. т. 260—261° као и фенолхинолинеин (1) претходно прекристалисан из разблаженог алкохола, т. т. 279—280°. Почетна запремина раствора била је 40 ml, а концентрација фенолхинолинеина односно фенолфталеина  $5 \cdot 10^{-5}$  g мола/l.

добијена на основу података криве (1) у тачки В, и износи  $K_2 = 3,24 \cdot 10^{-10}$ , односно  $pK_2 = 9.49$ .



Слика 1 Figure

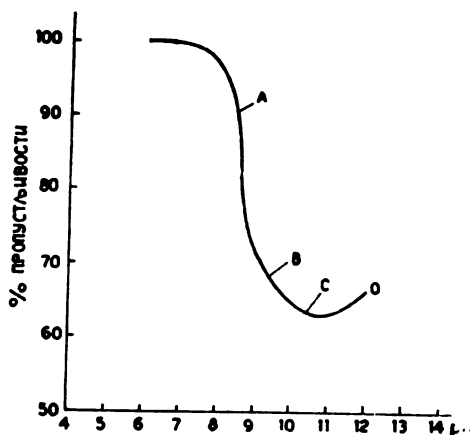
У поређењу са одговарајућим раствором фенолфталеина (крива 2) пада у очи, да је почетна алкалност раствора фенолхинолинеина,  $pH = 9,97$  мања од истог раствора фенолфталеина, а што би се могло приписати утицају азотовог атома пиридиновог језгра који условљава већу дисоцијацију карбоксилне групе у *o*-положају. Ово би било у сагласности и са претставом фенолхинолинеина као деривата јаке хинолинске киселине, за разлику од фенолфталеина који се може сматрати дериватом слабије фталне киселине.

Код потпуне неутрализације додате количине хидроксида раствору фенолхинолинеина, а која одговара тачки С криве (1) као и у тачкама добијеним при даљој титрацији види се, да су вредности за  $pH$  фенолфталеина нешто ниже од одговарајућих вредности фенолхинолинеина. Могло би се претпоставити да ова отступања потичу од утицаја азотовог атома у пиридиновом прстену фенолхинолинеина, тако да би били склони да вредност добијену у тачки D криве (1) припишемо трећој константи фенолхинолинеина, односно његовој базној константи ( $pK_3 = 10,85$  односно  $K_3 = 1,42 \cdot 10^{-11}$ ).

Спектрофотометриском методом добијене су константе дисоцијације фенолхинолинеина графичким путем на кривој претстављеној у функцији  $pH$  и % пропустљивости на таласној дужини од  $270 \mu m$ . Мерења су вршена спектрофотометром модел »Унисат« Sp 600 са киветама од  $1 cm$ , а концентрација фенолхинолинеина била је  $2 \cdot 10^{-6} gr$  мола/l.

Тачка А криве (сл. 2) одговарала би константи прве киселине фенолхинолинеина, а тачка В другој. За  $K_1$  добијена вредност износи  $K_1 = 3,17 \cdot 10^{-9}$

вредности прилично се слажу са вредностима добијеним потенциометрским мерењем, док за ниже вредности  $pH$  недостају податци с обзиром на опсег рада самог апарата са којим смо радили.



Слика 2 Figure

На истој кривој (сл. 2) подручје В—С претстављало би област продубљивања боје самог индикатора услед киноидног премештања и одвајања водоника непромењене фенолне групе (4), док од тачке D, дакле у подручју које одговара алкалнијој средини, боја фенолхинолинеина почиње да ишчезава услед адиције једног молекула воде и стварања тробазне киселине (4), (5).

### И з в о г

Фенолхинолинеин, добијен кондензацијом анхидрида кинолинске киселине и фенола, може да се примени слично фенолфталеину као индикатор у волуметрији. Ради његове карактеризације одређене су константе дисоцијације потенциометриски и спектрофотометриски у алкохолном раствору.

Технолошки факултет  
Хемиско-технички завод  
Београд

Примљено 6 маја 1957

## S U M M A R Y

**Phenolquinolineine, a New Analytical Indicator.  
Dissociation Constants**

by

Vlastimir Ivković, Vasilje B. Golubović and Radomir P. Šaper

The Phenolquinolineine prepared by the condensation of phenol and quinolinic anhydride can be used as an indicator for volumetric determinations, similarly as phenolphthaleine. For its characterisation the dissociation constants of the new compound have been determined potentiometrically and spectrophotometrically in alcoholic solution.

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received Mai 6, 1957

## Литература

- 1) *Басичић, Б. Л., Голубовић, В. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **20**, 292 (1955)
- 2) *Nolting, E., Collin, A., B.*, **17**, 258 (1884)
- 3) *Bocquet, G., Pâris, R. E.*, Anal. Chim. Acta, **14**, 1 (1956)
- 4) *Jellinek, K.*, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 136, 1933
- 5) *Walton, H. F.*, Principles and Methods of Chemical Analysis, Prentice — Hall, Inc., New-York 251, 1955

## БРЗА ЕЛЕКТРОГРАВИМЕТРИСКА ОДРЕЂИВАЊА WINKLER-ОВИМ ЕЛЕКТРОДАМА\*

од

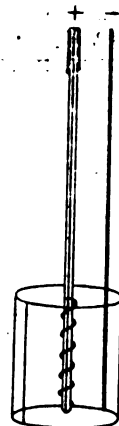
Момира С. Јовановића и Рајка Ј. Вуковића

Велика густина струје карактеристична за брзе електрограмиметриске методе омогућена је порастом дифузионог коефицијента, што се поред загревања нарочито постиже енергичним мешањем електролита; електроде које се овде примењују најчешће су *Fischer*-ове, *Sand*-ове или *Wölbling*-ове. С друге стране, на *Winkler*-овим електродама врше се тзв. спора електрограмиметришка одређивања, будући да због одсуства мешања електролита, дифузиони коефицијент, па према томе и густине струје, имају мале вредности.

Захваљујући својој конструкцији *Winkler*-ове електроде знатно су јефтиније од било којих електрода за брза одређивања; међутим „време“ је данас врло важан фактор у свакој хемиској лабораторији. У жељи да се уз мање ангажовање материјалних средстава постигне и уштеда у времену, идеја је била покушати да се *Winkler*-ове електроде уз извесне конструктивне измене примене и за брза електрограмиметришка одређивања. Измене су морале бити такве природе да их без тешкоћа може спровести сваки сарадник; с друге стране тако модификоване електроде треба да могу да се прикључају за сваку мешалицу са електромотором, одн. за стандардни статив за брзу електролизу.

*Опис модификованих електрода и преходна проучавања радних услова.*

Да би се на *Winkler*-овим електродама вршила брза одређивања потребно је знатно повећати густину струје, а ово се, пак, једино ефикасно постиже енергичним мешањем електролита. Замену непокретне аноде ротирајућом спиралном анодом извршили смо по узору на *Тушунцићеву* ротирајућу живину электроду (1), као што се види са слике 1.

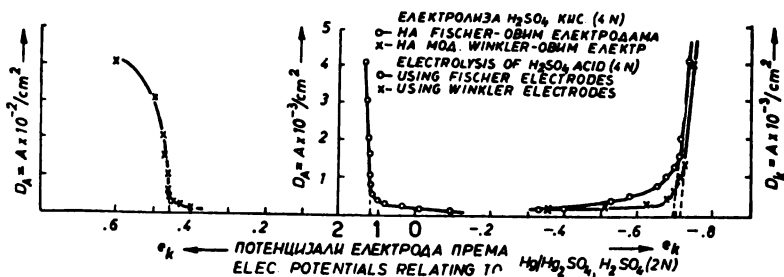


Сл. 1 Fig.

Кроз капиларну цев довољно великог унутрашњег пречника, провучена је платинска жица ( $\phi = 0.3 \text{ mm}$ ), цев је затопљена на доњем крају а жица затим увијена у спиралу. Потребно је да

дужина стаклене цеви и висина спирале буду подешене тако, да спирала не штрчи испод доње и изнад горње ивице катодне. У противном, метали као што су сребро и кадмијум лакше ће се издвајати при електролизи у облику кристала. Метална капица на горњем крају стаклене цеви даје овој механичкој чврстину и истовремено остварује електричну везу електроде са масом електромотора мешалице. Двоољно је само узети масу мешалице са позитивним полом извора једносмерне струје, а катоду директно са негативним полом, одн. код стандардног статива изменити полове и уређај за електролизу је готов. Брзина ротирања спиралне аноде износила је око 700 *o/min*.

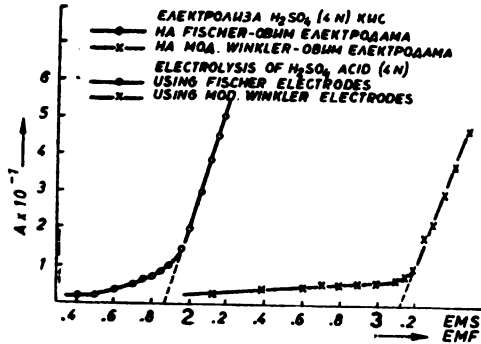
За разлику у односу на стандардне електроде за брза одређивања код којих су површине аноде и катодне, па према томе и износи густина анодне и катодне струје приближно исти, код наших овако модификованих *Winkler*-ових електрода где је површина аноде ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) неколико десетина пута мања од површине катодне ( $\sim 80 \text{ cm}^2$ ), износи  $D_A$  и  $D_K$  морају бити осетно различити. Како овај систем електрода у односу на нпр. *Fischer*-ове електроде трпи промене само у површини аноде, претпостављали смо да ће радни услови у односу на услове при употреби *Fischer*-ових електрода бити само утолико измењени, што ће долазити до промене анодног потенцијала; катодни потенцијал треба да остане непромењен без обзира са каквим се системом електрода ради. Из ових разлога треба очекивати и веће износе *EMC* који се морају применити да би се постигле исте јачине струја као при раду са *Fischer*-овим електродама. Ради ближег упознавања са овим односима, снимљене су криве потенцијал - густина струје за систем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  као и криве напон - струја за системе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на *Fischer*-овим и на нашим модификованим *Winkler*-овим електродама. Као што се са слике 2 види, потенцијал издвајања водоника само се неосетно мења, док



Слика 2 Figure

потијал издвајања кисеоника трпи осетно померање у правцу позитивнијих вредности за случај електролизе на модификованим

После ових оријентационих испитивања приступљено је испитивању могућности примене модификованих *Winkler*-ових електрода при брзим електрогравиметрским одређивањима једног низа метала. Одређивање потенцијала при коме један метал по-

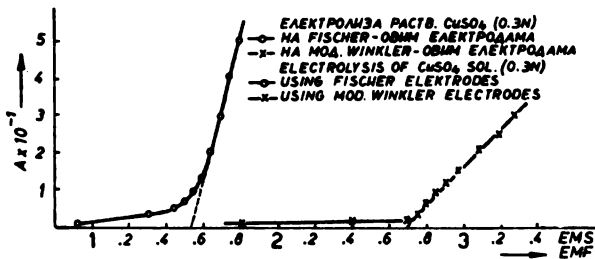


Слика 3 Figure

чиње да се издваја на платинској катоди, одн. потенцијала при коме водоник почиње да се издваја на томе металу, вршили смо у односу на 2 N сулфатну электроду чији је потенцијал проверен према једној каломеловој електроди Вескман-ове производње; наша је електрода показала потенцијал од 670 mV.

Усвајајући и делећи мишљење *F. Förster*-а (2) све електролизе из киселе средине вршене су у присуству сумпорне киселине, док је у случају електролиза из алкалне средине употребљаван натријумхидроксид одн. амонијумхидроксид.

Проверавање да ли је издвајање извршено квантитативно, по завршетку електролизе вршено је по упутствима које наводи *A. Schleicher* (3: a, b, c, d, e, f).



Слика 4 Figure

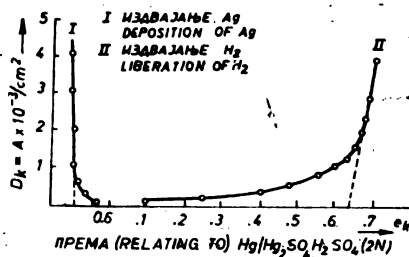
### Одређивање сребра

*O. Brunck* (4) је био први који је електролитички издвајао сребро из киселог раствора са сумпорном киселином. Радећи на *Winkler*-овим електродама, подвлачи да напон не сме да пређе вредност од 1.37 V да би се добио талог који добро прилази катоду. Брзом методом одређивао је овај



радећи са својим познатим електродама, при чему је напон електролизе износио 1.4 V. С друге стране познато је, да је сребро метал који показује тенденцију издвајања у кристалима на катода и такође и делимичног издвајања на аноди у облику супероксида.

Снимљене криве потенцијала издвајања водоника на сребру показале су, као што се са слике 5 види, да издвајање водоника



Слика 5 — Figure

почиње тек при потенцијалу од  $-0.66$  V према помоћној електроди, док је за издвајања сребра до  $10^{-6}$  g/jона lit, потенцијал катоде рачунски одређен на  $-0.27$  V. Међутим већ прве електролизе показале су да се при овоме  $e_k$  издваја сунђераст талог, што је указивало на истовремено издвајање водоника. Како је јачина струје при овоме  $e_k$  износила преко 1 A закључено је, да се због велике катодне густине струје сребро издвајало у кристалима, што је са своје стране олакшало истовремено издвајање и водоника. Утврђено је, да је оптимално  $D_k = 5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, при чему је  $e_k$  свега  $-0.11$  V према помоћној електроди. Ако се пред крај електролизе  $e_k$  учини за још 0.16 V негативнијим, сребро ће се квантитативно издвојити у облику талоба који добро пријања за електроду.

Претходним одређивањима раствора сребронитрата на Fischer-овим електродама утврђено је да

40.00 ml раствора  $AgNO_3$  садржи .... 0.4790 g Ag.

Раствору сребронитрата који се електролизује треба додати 1 ml конц. сумпорне киселине и 5 ml етилалкохола (анодни деполаризатор) и загрејати га на температуру од 60°. Почетна струја не треба да прелази 500 mA а  $e_k$  од  $-0.27$  V треба постићи тек пред крај електролизе. Пошто јачина струје при овоме  $e_k$  спадне на 100 mA електролиза се прекида и испирање електрода врши, не прекидајући струју, два пута водом и једном алкохолом, катода суши на 80° и мери. Квалитет талоба је потпуно задовољавајући а време издвајања не прелази 20 минута. Преостали раствор по додатку хлороводоничне киселине није показивао никакву реакцију на  $Ag^+$  јон, док под истим условима 1 mg јон  $Ag^+$  изазива јасно очљиву опалесценцију. На крају интере-

Таблица 1 Table

измерено <i>Ag</i> Taken <i>g</i>	нађено <i>Ag</i> Found <i>g</i>	разлика Diff. <i>mg</i>
0.4790	0.4790	+ 0.0
0.4790	0.4784	- 0.6
0.2395	0.2395	+ 0.0
0.2395	0.2390	- 0.5
0.0479	0.0478	- 0.1
0.0479	0.0475	- 0.4

### Одређивање бакра

Свима позната метода за одређивање бакра на *Winkler*-овим електродама при чему се ове везују за половине једног оловног акумулатора и раствор остави да се електролизује током ноћи, потиче од *F. Förster*-а (6). Постоји врло велики број брзих метода предложених од многобројних аутора, међутим поменућемо овде само методе *H. J. S. Sand*-а (7) и *A. Fischer*-а (8) које се одликују великим јачинама струја и нешто вишим напонима електролизе у односу на *Förster*-ову методу — близу 3 V на крајевима електрода.

Снимањем криве потенцијала издвајања водоника на бакром превученој катоди утврђено је, да до ове појаве долази при  $e_k$  од  $-0.86 V$  према помоћној електроди, док је за квантитативно издвајање бакра потребан  $e_k$  од  $-0.53 V$ . Овде је интересантно напоменути да се потенцијал издвајања водоника на баку није много променио ни у раствору несразмерно богатијем у концентрованој сумпорној киселини; ово је нашло примену код одвајања бакра од калаја о чему ће бити речи у једном каснијем саопштењу.

Раствор куприсулфата претходно је одређен електролизом на *Fischer*-овим електродама при чему је утврђено да

40.00 ml раствора  $CuSO_4$  садрже ..... 0.4769 g *Cu*.

Раствор који се електролизује треба да садржи 1 ml концентроване сумпорне киселине и да је загрејан на температуру од  $65^{\circ}$ . Да би се избегле сувише велике почетне струје потенцијал катоде у почетку треба одржавати на  $-0.43 V$  према помоћној електроди, а тек пошто се раствор обезбоји повисити га на  $-0.53 V$ . Овај потенцијал затим треба одржавати док струја не спадне на око 200 mA; напун на крајевима електрода креће се у почетку од 4.0 V, а после обезбојавања растеора треба га до краја одржавати на 2.3 до 2.4 V. Као што се види, напони електролизе имају скоро двоструке износе од оних, који се примењују при раду са *Fischer*-овим електродама, као што је већ поменуто у уводном делу. Талог на катоди је беспрекоран а време издвајања у зависности од количине метала варира од 15 до 30 минута. Неки од резултата овог одређивања наведени су у табlici 2.

### Одређивање бизмућа

Жеља нам је била да проверимо могућност примене на модификованим *Winkler*-овим електродама једне новије методе

потенцијалу приближно за 0,4 V негативнијем од оног при коме се бизмут издваја до  $10^{-6}$  g/jона/lit, излазило је да се таложење може да врши и без ограничавања катодног потенцијала. Снимањем је такође утврђено да бизмут почиње да се издваја при напону од 3,2 V на крајевима електрода.

Таблица 2 Table

измерено <i>Cu</i> Taken g	нађено <i>Cu</i> Found g	разлика Diff. mg
0.4769	0.4772	+ 0.3
0.4769	0.4764	— 0.5
0.2385	0.2388	+ 0.3
0.2385	0.2382	— 0.3
0.0477	0.0478	+ 0.1
0.0477	0.0476	— 0.1

Раствор металног бизмута (Т. Schuchardt, rein, 99.81 % (9) у концентрованој сумпорној киселини (150 ml укупне запремине, 10 ml конц. сумпорне киселине, 5 ml етилалкохола) који је загрејан на 70° треба према томе да се електролизује при напону од 3,2 V. Како концентрација бизмута током рада опада, катодни потенцијал расте и приближава се вредности при којој и водоник почиње да се издваја. Да би се ово спречило, напон треба, чим покаже тенденцију да расте, смањити на 2.3 до 2.4 V и одржавати га тако, док струја са почетне вредности од око 1.5 A не опадне на приближно 100 mA. Пад струје на ову доњу вредност означава крај електролизе. Међутим, да би се издвојиле и последње мале количине бизмута, издвајање треба наставити још даљих 15 минута; укупно време издвајања не прелази 45 минута. Талог на катоди потпуно је задовољавајућег квалитета, а један мањи број резултата приказан је у табlici 3.

Таблица 3 Table

измерено <i>Bi</i> Taken g	нађено <i>Bi</i> Found g	разлика Diff. mg	%
0.4916	0.4900	— 1.6	99.68
0.4988	0.4982	— 0.6	99.87
0.2482	0.2476	— 0.6	99.76
0.2788	0.2783	— 0.5	99.80
0.0522	0.0518	— 0.4	—
0.0622	0.0624	+ 0.2	—
0.0514	0.0519	+ 0.5	—

Средња вредност . . . . . 99.77%

Middle value . . . . . 99.77%

#### Одређивање антимона

Испитана је могућност примене на модификованим *Winkler*-овим електродама. методе којој је на *Fischer*-овим електро-

крајевима електрода. Да би се ова метода прилагодила условима рада на модификованим електродама, било је прво потребно обавестити се о променама катодног потенцијала које се јављају током електролизе по *Јовановићевој* методи. Утврђено је да се за све време електролизе мутног раствора, при чему је напон на крајевима *Fischer*-ових електрода  $2.4 V$ , катодни потенцијал задржава на вредности од  $-0.60 V$  према помоћној електроди. Када се раствор избистри напон се повећањем отпора у спољном колу смањи на  $2.2 V$  при чему  $e_k$  лагано достиже вредност од  $-0.65 V$ . После пада јачине струје на  $0,3 A$  електролиза се продужава даљих 30 минута при напону од  $2,2 V$ , катодни потенцијал пак, за време последњих 10 до 15 минута, достиже вредност од  $-0.70 V$ .

Метални антимоно који нам је стајао на расположењу испитан је претходно по овој методи радећи са *Fischer*-овим електродама, при чему је утврђено да је

средња вредност . . . . 99,63 %

Нажалост, ову заиста изврсну методу за одређивање антимонона нисмо успели да применимо на модификованим *Winkler*-овим електродама са жељеним квалитетом талоба на катоди. На модификованим електродама водоник почиње на антимоноу да се издваја већ при потенцијалу од  $-0.65 V$ , тако да се последње количине антимонона издвајају у облику сунђерастог талоба. Док је квалитет талоба радећи по методи *С. Љ. Јовановића* на *Fischer*-овим електродама беспрекоран, на модификованим *Win-*

Таблица 4 Table

измерено <i>Sb</i> Taken <i>g</i>	нађено <i>Sb</i> Found <i>g</i>	разлика Diff. <i>mg</i>	%
0.6074	0.6052	-2.2	99.64
0.5060	0.5040	-2.0	99.61
0.2618	0.2606	-1.2	99.54
0.2630	0.2622	-0.8	99.69
0.0547	0.0548	+0.1	—
0.0759	0.0754	-0.5	—

Средња вредност . . . . . 99.62%

Middle value . . . . . 99.62%

*kler*-овим електродама антимонова превлака тамно је сиве боје и у извесној мери отире се под прстима.

Раствор металног антимоноа у концентрованој сумпорној киселини који на  $150 ml$  укупне запремине садржи  $10 ml$  ове киселине и који је загрејан на  $80^\circ$ , треба да се електролизује при  $e_k$  од  $-0.60 V$  према помоћној електроди све док струја не опадне на  $400 mA$ . Електролиза се затим наставља још даљих 30 минута при чему се последњих 10 до 15 минута по-

од 3.0 V. Када се раствор избистри и напон покаже тенденцију да расте, треба га смањити на 2.3 до 2.4 V и одржавати док струја не опадне на 400 mA. Издвајање затим треба продужити још даљих 30 минута при истом напону, при чему укупно време издвајања износи око 60 минута. Неки од резултата наведени су у табlici 4.

#### Одређивање никла

Никал је одређиван електролизом раствора у коме је комплексно везан амонијаком. Испитивањем раствора никалсулфата по *Treadwell*-овој (11) методи на *Fischer*-овим електродама утврђено је да

40.00 ml раствора  $NiSO_4$  садрже . . . . 0.5164 g Ni.

На модификованим електродама никал је таложен такође из амонијачног раствора загрејаног на 60° струјом од 4 A. Талог на катоди је сиве боје и добро пријања за подлогу, а издвајање траје око 30 минута. Неки од резултата наведени су у табlici 5.

Таблица 5 Table

измерено Ni Taken g	нађено Ni Found g	разлика Diff. mg
0.5164	0.5154	-1.0
0.5164	0.5162	-0.2
0.2582	0.2575	-0.7
0.2582	0.2583	+0.1
0.0516	0.0518	+0.2
0.0516	0.0512	-0.4

#### Одређивање кобалта

Слично никлу и кобалт се одређује електролизом из амонијачних раствора, с том разликом што се, да би се потпуно могло редуција, додаје и хидразинсулфата. Претходно је утврђено, радећи по методи *Reichel*-а (12), да

20.00 ml раствора  $CoSO_4$  садрже . . . . 0.2246 g Co.

На модификованим електродама, радећи такође из амонијачног раствора са додатком хидразина, услови су само утолико измењени што напон не износи више 0.9 V колико наводи *Reichel*, већ 2.4 до 2.6 V при почетним струјама од 1 A. Време издвајања је око 70 минута а талог је сиве боје и добро пријања за электроду. И поред тога добијају се нешто виши резултати као што се види из делимичног приказа у табlici 6.

Таблица 6 Table

измерено Co Taken g	нађено Co Found g	разлика Diff. mg
0.4492	0.4502	+1.0
0.4492	0.4496	+0.4
0.2246	0.2248	+0.2
0.2246	0.2240	-0.6
0.0449	0.0446	-0.3

### Одређивање кадмијума

И ако мање племенит метал од водоника, захваљујући знатној пренапетости водоника на кадмијуму, овај се метал може електрогравиметриски да одређује и из слабо киселе средине; поред тога, као и сребро, показује тенденцију издвајања у кристалима. Поред многих других аутора питањем електролитичког одређивања кадмијума из раствора слабо киселих са сумпорном киселином, највише се бавила *E. Brenecke* (13). Она је дошла до закључка да се кадмијум може електролитички успешно да одређује једино на *Fischer*-овим електродама захваљујући хомогеном електричном пољу — што код других типова електрода није случај — али, да се и на овим електродама количине изнад 400 *mg* кадмијума издвајају делом и у кристалима. Према овоме, изгледало је да се ни количине од око 200 *mg* које је горњи аутор најчешће употребљавао, неће моћи успешно одређивати на модификованим *Winkler*-овим електродама.

Раствор кадмијумсулфата претходно је одређен на *Fischer*-овим електродама, знајући и из сопственог искуства (14), да се издвајање овог метала у облику кристала може успешно спречити једино малим почетним струјама које се постепено повећавају. Утврђено је да

40.00 *ml* раствора  $CdSO_4$  садрже ..... 0.4936 *g Cd*.

Раствор кадмијумсулфата који се одређује треба да на приближно 150 *ml* запремине садржи највише 1 *ml* 50% -не сумпорне киселине и да је загрејан на 60°. Првих 20 минута електролизује се струјом од 0.5 *A*, затим 10 минута струјом од 1 *A* и последњих 10 минута струјом од 1.5 *A*. Потенцијал катодe од — 1.27 *V* према помоћној електроди потребан за издвајање кадмијума до  $10^{-6}$  *g* јона/*lit*, постиже се тек у озој последњој фази; напон на крајевима електрода креће се од близу 4 *V* у почетку до нешто преко 5 *V* на крају. Количине до 200 *mg* могу се издвојити без икакве или само са безначајном појавом талога у облику кристала који добро пријања за подлогу. Неки од резултата наведени су у таблици 7.

Таблица 7 Table

измерено <i>Cd</i> Taken <i>g</i>	нађено <i>Cd</i> Found <i>g</i>	разлика Diff. <i>mg</i>
0.4936	0.4940	+ 0.4
0.4936	0.4935	— 0.1
0.2468	0.2462	— 0.6
0.2468	0.2464	— 0.4
0.0494	0.0496	+ 0.2
0.0494	0.0490	— 0.4

### Одређивање цинка

Цинк се како наводи *A. Schleicher* (15) електрогравиметри-

Одређивањима на *Fischer*-овим електродама (16) раствора цинксулфата утврђено је да

40.00 ml раствора  $ZnSO_4$  садрже ..... 0.5274 g Zn.

Раствор у коме се налази дорољно натријумхидроксида да би сав цинк био у облику цинката, треба да се електролизује на собној температури и на побареној катоди тако, што се струја у времену од 45 минута постепено повећага са почетних 1.2 на 2.6 A. Како се пред крај електролизе почиње и водоник да развија (што је и индикација да је издвајање скоро завршено), цинк који је у почетку сребрнасто белог сјаја, током рада добија све загаситију боју. Талог који је на крају голубије сиве боје у малој мери отиरे се под прстима. Неки од резултата наведени су у табlici 8.

Таблица 8 Table

измерено Zn Taken g	нађено Zn Found g	разлика Diff. mg
0.5274	0.5274	+ 0.0
0.5274	0.5265	-0.9
0.2637	0.2636	-0.1
0.2637	0.2640	+0.3
0.0527	0.0528	+0.1
0.0396	0.0406	+1.0

### И з в о г

Извршена је конструктивна модификација *Winkler*-ових електрода коју може да изведе сваки сарадник лабораторије тако, што је непокретна спирална анода учињена ротирајућом. Овим је у принципу омогућена примена *Winkler*-ових електрода при брзим електрогравиметрским одређивањима.

Утврђено је да електролизе на модификованим *Winkler*-овим електродама, струјама које се обично примењују при раду са *Fischer*-овим електродама, захтевају скоро двоструке износе напона на крајевима електрода у односу на оне, који се јављају на *Fischer*-овим електродама.

За исто време, са истом тачношћу и истим квалитетом талога, могу се на модификованим електродама одредити сребро, бакар, бизмут, никал и кадмијум. Антимон се такође може одредити са истом тачношћу али уз погоршан квалитет талога. Кобалт и цинк показују извесна отступања у правцу виших резултата.

Технолошки факултет  
Хемиско-технички завод  
Београд

Примљено 24 октобра 1956

## S U M M A R Y

**Rapid Electrogravimetric Determinations Using Winkler Electrodes**

by

Momir S. Jovanović and Rajko J. Vuković

The Winkler type electrodes was modified replacing the anode with a rotating spiral one (see Fig. 1). The modified electrodes may also be used for rapid electrogravimetric determinations.

The use of such a system of electrodes requests with the same currents the doubled values of EMF in relation to the Fischer type (see Fig. 3, 4).

Silver, copper, bismuth, antimony, nickel and cadmium may be determined in the same period of time and with the same accuracy as using the Fischer type. Cobalt and zinc yield higher results.

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received October 24, 1957

**Литература**

- 1) *Tutundžić, P. S.*, Z. anorg. u. allgem. Chem., **202**, 297 (1931)
- 2) *Förster, F.*, Z. angew. Chem., **19**, 1842 (1906)
- 3) *Schleicher, A.*, Elektroanalyt. Schnellmeth., a) S. 77; b) S. 89; c) S. 101; d) S. 108; e) S. 109; f) S. 113 (1947)
- 4) *Brunck, O.*, Z. Elektrochem., **18**, 809 (1912)
- 5) *Classen, A., Danneel, H.*, Quant. Analyse durch Elektrolyse, S. 142 (1927)
- 6) *Förster, F.*, Z. angew. Chem., **19**, 1890 (1906)
- 7) *Sand, H. J. S.*, J. Chem. Soc. (London), **91**, 370 (1907)
- 8) *Fischer, A.*, Z. angew. Chem., **20**, 134 (1907)
- 9) *Јовановић, М. С., Јанковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 119 (1955)
- 10) *Jovanović, S. Lj.*, Z. anal. Chem., **114**, 415 (1938)
- 11) *Schleicher, A.*, Elektroanalyt. Schnellmeth., S. 107 (1947)
- 12) *Reichel, E.*, Z. anal. Chem., **89**, 411 (1932)
- 13) *Brenecke, E.*, Z. anal. Chem., **75**, 370 (1928)
- 14) *Јовановић, М. С., Јанковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 168 (1957)
- 15) *Schleicher, A.*, Elektroanalyt. Schnellmeth., S. 118 (1947)
- 16) *Јовановић, С. Љ., Јовановић, М. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **14**, 51 (1949)





## О АНОДНОЈ ОКСИДАЦИЈИ ФЕРОХРОМА

од

Бранка С. Брчића, Бориса Мејача и Бранке Трпевске

Анодна оксидација ферохрома у разним медијумима није особито нова. Први податци потичу с краја прошлог столећа (1) и од тада су све чешћи. Као електролит се обично употребљавају раствори алкалихидроксида или карбоната, односно алкалне соли оксикиселина, пре свега натријумсулфат. Поступци раде са дијафрагмом и без ње (2, 3, 4). У новије доба објавили су *Besson* и *Chu Yung Chao* (5, 6) студије о анодној оксидацији ферохрома, употребљавајући као електролит натријум- односно калијум-хидроксид, а ми смо захтевали проналазачко сведочанство (7) за поступак анодне оксидације у слабо киселој средини (електролит  $NaCl$ ,  $pH$  4—5). У наставку својих радова *Besson* и *Chu Yung Chao* (8, 9, 10, 11) обрађују опширније ову проблематику и раде и са растворима соли, као што су калијумкарбонат, хидрокарбонат и хромат. При томе, ако им огледи трају само кратко време (утрошак од 1—2  $Ah$ )  $pH$  електролита никада не постаје мањи од 6, обично износи при крају огледа 8—9. Код других огледа  $pH$  није никада мањи од 3—4, концентрација калијумбихромата у електролиту износи 80  $g/l$ . У свом последњем раду, заједно са *Bohnstedt*-ом (12), они раде и са растворима сумпорне киселине разних концентрација, односно са смешом сумпорне киселине и натријумсулфата. Они су утврдили, да при раду после утрошка неког одређеног броја амперчасова привремено јако опада проценат корисно утрошене струје, што је потврђено и нашим огледима са натријумхлоридом као електролитом, иако смо радили под сасвим другим условима.

У наставку свога рада проучили смо утицај концентрације раствора натријумхлорида и густине струје на ток анодне оксидације ферохрома и на основу анализе постигнутих резултата прешли смо на рад са раствором натријумхромата, односно хромне киселине као електролитима. Анодна оксидација је извођена у киселој средини ( $pH$  око 2) што нам је омогућило, да са релативно малим утрошком електричне енергије (приближно 4,7  $kWh$  за 1  $kg CrO_3$ , односно око 2,4  $kWh$  за 1  $kg K_2CrO_4$ ) добијемо концентро-

Иако је доста велика разлика у потенцијалу хрома у алкалном и киселом медијуму (13), одлучили смо се за ниже наведене услове, јер смо и у случају кад смо у почетку рада имали неутрални електролит, имали при крају огледа увек киселу средину, а да при томе нисмо имали мањи проценат корисно утрошене струје.

Пасивност хрома сматрамо у складу са радовима *Heumann*-а (14) последицом присутног  $CrOOH$ . Да се ферохром, који има више од 17,5% хрома понаша као хром слеђује из рада *Heumann*-а (15).

### Сировине и методе рада

Хемикалије за препаративни рад су биле све *purum* а за анализе све *pro analysi*. Аноде су биле од ферохрома *suraffiné* (65%  $Cr$ , 31,8%  $Fe$ , 1,7%  $Si$  и 0,1%  $C$ ) или *affiné* (62%  $Cr$ , 31,8%  $Fe$ , ?  $Si$  и 1,4%  $C$ ), а облика дебеле врпце\*). Катодe су обично биле од челичног лима исте величине као и аноде. Електроде су изоловане висиле у ћелији тако, да је на дну било неколико *cm* високи простор, у којему се нагомилавао талог, углавном гвожђехидроксид. Удаљеност међу електродама није могла бити мања од 1 *cm*, јер се иначе међу њима нагомилавао талог. Електролит је мешан удувавањем азота или ваздуха. Ток процеса је контролисан мерењем напона, јачине струје и амперчасова, као и хемиском анализом. При узимању узоракa за анализу у току процеса (у почетку сваких 10 *Ah*, а касније сваких 30 *Ah*) показале су се велике тешкоће због смањења запремине електролита. Због тога ти резултати варирају за  $\pm 5\%$ . При тим анализама одређиван је само 6-валентни хром, док је по завршеном огледу анализиран сав електролит, укључујући настали талог, на 6- и 3-валентни хром и 3-валентно гвожђе. Као запремина електролита узимана је почетна запремина. Да би се уверили да у току процеса нису настали још какви оксидациони производи, контролисани су каткада добивени резултати тако, што је раствор по отстрањивању тровалентних елемената најпре редукован, па онда поново оксидисан и тек онда је у њему одређиван 6-валентни хром као што је уобичајено титрацијом *Mohr*-овом сољу и 0,1 *n* калијумперманганатом. Резултати су се увек слагали. Процент корисно утрошене струје срачунаван је тако, што је узиман у обзир само настали 6-валентни хром.

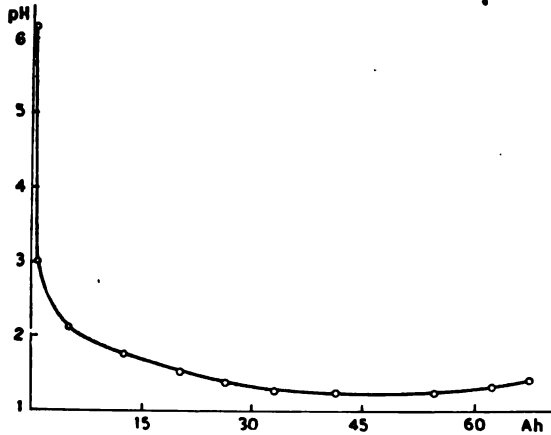
При нашим огледима употребили смо као електролит растворе натријумхлорида, натријумхромата и хромне киселине разних концентрација.

При раду са раствором натријумхлорида испитали смо како се мења проценат корисно утрошене струје са концентрацијом електролита, са особинама гаса којим се електролит меша за време огледа и са густином струје. Аноде су биле од хрома *suraffiné*. Рађено је на собној температури (око 25°).

Промена *pH* електролита је без обзира на концентрацију соли била углавном свуда једнака. *pH* је нагло опадао за време првих 10—15 *Ah* а онда се, према концентрацији електролита, устаљивао између 1,5—2. Ток те промене за разблажени раствор натријумхлорида показује сл. 1.

При огледима рађеним са густином струје од 1  $A/dm^2$  и уз мешање азотом, при истом броју амперчасова (110 *Ah*) се показало, да проценат корисно утрошене струје расте са опадањем

до 71,5% при 0,05 *n* NaCl као електролиту. При томе отпор електролита за првих 20—30 *Ah* расте у обратном смеру тако, да напон у почетку огледа при најнижој концентрацији електролита расте од просечно 2,6 на 3,8 *V*, док при крају огледа има увек приближно исту вредност.



Слика 1 Abb.

Промена *pH* електролита за време огледа  
*pH*-Änderung während des Versuches  
 Мешано удувавањем азота  
 Gemischt durch Einblasen von Stickstoff

Анализе електролита за време самог огледа су показале да, без обзира на концентрацију електролита, после утрошка од приближно 120 *Ah* нагло опада проценат корисно утрошене струје. Потпуна анализа електролита је у супротности са радом *Hittorf*-a (16) показала, да је у овом случају при концентрацији електролита 5,4 *n* однос *Fe* : *Cr* само мало нижи него у аноди, док је при нижој концентрацији стално мањи; при 0,05 *n* NaCl има у електролиту само 91,1% гвожђа аноде. Од целокупног хрома је један део у тровалентном стању. Тај проценат опада са опадањем концентрације електролита од 18,1% за 5,4 *n* NaCl, преко 17,4% за 2,7 *n* NaCl, на 16,2% за 0,54 и 0,05 *n* NaCl.

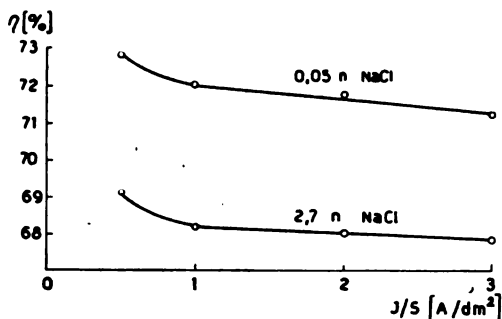
Оглед при коме су анолит и католит били одељени дијафрагмом (електролит 2,7 *n* NaCl) показује већи проценат корисно утрошене струје (73,2%). У анолиту је од целокупног раствореног хрома само 2,4% у тровалентном стању.

Сматрали смо због тога, да већи део тровалентног хрома настаје споредним реакцијама на катоди, па смо зато следећи искуство *Hackert*-a и *Hurd*-a (17) мешали електролит струјом ваздуха при понављању горе описаних огледа. При томе смо утврдили да и тада након утрошка неког одређеног броја ампер-часова проценат корисно утрошене струје нагло опада, само тада тај број видно расте са опадањем концентрације натријумхлорида

у електролиту. За  $5,6 \text{ n NaCl}$  износи и тада  $120 \text{ Ah}$  ( $\eta = 66,5\%$ ), док за  $0,54 \text{ n NaCl}$  расте на  $285 \text{ Ah}$  ( $\eta = 70\%$ ) а за  $0,05 \text{ n NaCl}$  на  $570 \text{ Ah}$  ( $\eta = 72\%$ ).

И под овим условима се аноде растварају неравномерно; осим у  $0,05 \text{ n NaCl}$  је свуда у електролиту више гвожђа него што одговара саставу аноде, а највише у електролиту  $5,4 \text{ n NaCl}$ . И проценат тровалентног хрома од целокупног раствореног опада са концентрацијом електролита од  $9,8\%$  на  $8,1\%$ .

Огледи под иначе једнаким условима, као горе описаним, али са разним густинама струје ( $0,5, 2, 3 \text{ A/dm}^2$ ) показују да проценат корисно утрошене струје опада са повећањем њене густине. Из њих следи, да је проценат корисно утрошене струје најбољи (приближно  $73\%$ ) при густини струје од  $0,5 \text{ A/dm}^2$  и концентрацији електролита  $0,05 \text{ n NaCl}$ , али је под тим условима напон у почетку  $3,6 \text{ V}$ . Опадање процента корисно утрошене струје опажа се тек после  $645 \text{ Ah}$ , када је у електролиту  $291,5 \text{ g CrO}_3/\text{l}$ . Слика 2 приказује, како се мења проценат корисног утрошка струје са концентрацијом електролита и са густином струје.



Слика 2 Abb.

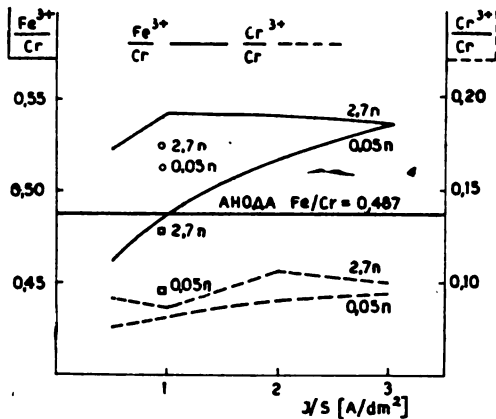
Утицај промене густине струје и концентрације електролита на корисни утрошак струје — Einfluss der Stromdichte- und Elektrolytkonzentrationsänderung auf die Stromausbeute

Мешано удубавањем ваздуха — Gemischt durch Einblasen von Luft

У каквом се односу растварају гвожђе и хром ферохрома при разним густинама струје и разним концентрацијама електролита показује слика 3. *Hittorf* је радио под другим условима, анода му је била из *Goldschmidt*-овог хрома са  $3,5\% \text{ Fe}$  а електролит  $2\%$ -на хлороводонична киселина. У електролиту је налазио око три пута више гвожђа него у аноди.

Из ових се резултата јасно види, да би се процес анодне оксидације ферохрома одвијао најповољније, када би се радило са густином струје од  $0,5 \text{ A/dm}^2$  и када би било могуће да  $0,05 \text{ n}$  раствор натријумхлорида има одмах у почетку довољно велику проводљивост.

Резултати добивени при раду са раствором натријумхлорида као електролитом навели су нас на мисао, да би било добро употребити као електролит раствор натријумхромата или саме хромне киселине.

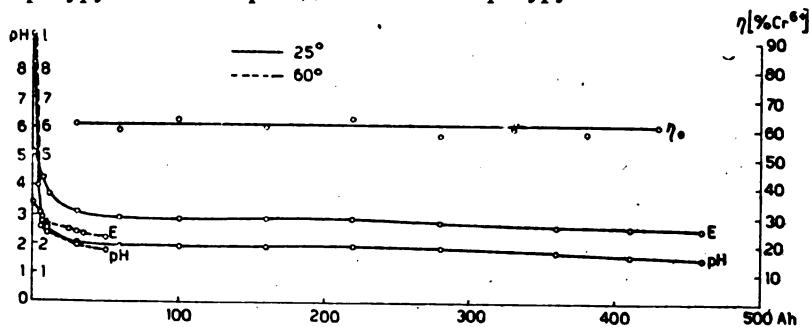


Слика 3 Abb.

Промена односа гвожђа и тровалентног хрома према целокупном хрому при раду са 0,05 и 2,7 n NaCl као електролитом и са разним густинама струје, мешано ваздухом. Четвороугласто означене тачке су за омер Fe : Cr, а округле за Cr<sup>3+</sup> : Cr при мешању азотом.

Aenderungen des Verhältnisses Fe<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> zum Gesamtchrom bei Anwendung von 0,05 und 2,7 n NaCl-Lösung als Elektrolyt bei verschiedenen Stromdichten. Die viereckig bezeichneten Punkte zeigen das Verhältnis Fe : Cr und die rund bezeichneten Cr<sup>3+</sup> : Cr, beim Einblasen von Stickstoff.

Рађено је са 0,025 n раствором натријумхромата као електролитом, а аноде су биле од ферохрома affiné. Густина струје је била 1 A/dm<sup>2</sup>, мешано је струјом ваздуха, а температура је била 25°, односно 60°. Пуноизвучене криве слике 4 односе се на температуру 25° а испрекидане на температуру 60°.



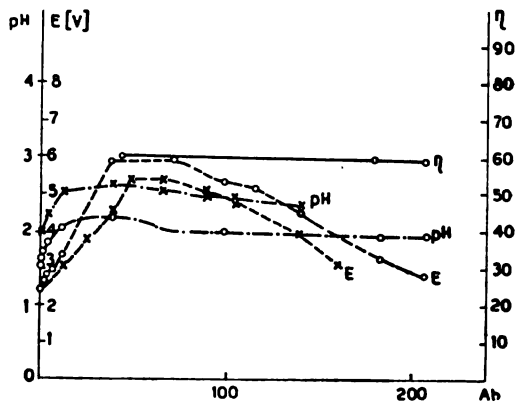
Слика 4 Abb.

Ток анодне оксидације ферохрома

Oxidation von Ferrochrom

Као што се види из слике 4 у оба случаја  $pH$  за време рада нагло опада, остаје неко време константан и опет мало расте, углавном исто као и при раду са раствором натријум хлорида као електролитом. Битна је разлика у отпору купатила, који је при  $60^\circ$  мањи. Процент корисног утрошка је за све време рада углавном исти (приближно 60%) а тровалентног хрома има у електролиту 16,4% од целокупног. И у овом случају има у електролиту више гвожђа него што то одговара саставу аноде.

Ако се при раду под иначе истим условима замени натријум-хромат са 0,1  $n$  раствором хромне киселине, онда се у почетку огледа наместо слабо алкалног има кисео електролит. Као што је раније  $pH$  електролита нагло опадао, тако је сада растао. Паралелно са тим расте, само много изразитије, и отпор ћелије толико, да напон износи приближно 6  $V$ , иако се електролит за време огледа загревао до  $40^\circ$  (сл. 5).



Слика 5 Abb.

Ток анодне оксидације ферохрома

Verlauf der anodischen Oxydation von Ferrochrom

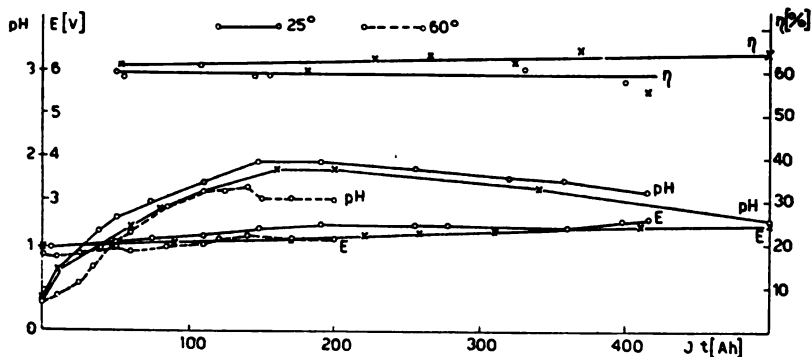
Електролит 0,1  $n$   $H_2CrO_4$  Густина струје 1  $A/dm^2$ Elektrolyt 0,1  $n$   $H_2CrO_4$  Stromdichte 1  $A/dm^2$ 

Мешано удубавањем ваздуха — Gemischt durch Einblasen von Luft

Ослањајући се на резултате овог огледа испитали смо утицај повећања почетне концентрације хромне киселине у електролиту на ток процеса. Слика 6 показује да је велики отпор односно велики напон смањен употребом десет пута јачег раствора хромне киселине (пуно извучене криве за  $25^\circ$ , а испрекидане за  $60^\circ$ ). И у овом је случају при  $60^\circ$  напон нижи. Процент корисног утрошене струје износи 60—65% а у електролиту има око 10% више гвожђа него у аноди. Тривалентног хрома има 15% од укупног.

Ово стално појављивање тривалентног хрома сматрамо да је у складу са радовима *W. J. Müller-a* (18). И ми смо мерили електродни потенцијал аноде у 0,1  $n$  хромној киселини и добили следеће резултате који се грубо слажу са цитираним подацима, што објаш-

Обратили смо већу пажњу изгледу анода и катода пре и после рада. И једне и друге су пре електролизе имале метални сјај. По свршеном огледу катоде су биле увек једнаке, покривене танким црвено-смеђим слојем, по литерарним подацима вероватно базичним хромихроматом. Аноде су имале различит изглед. У већини случајева (електролит  $NaCl$  и  $Na_2CrO_4$ ) биле су покривене видном копреном смеђе боје, а каткада су биле непромењене. Исто тако биле су непромењене и у хромној киселини као електролиту. Напротив, биле су покривене дебелим смеђим слојем када је електролит била  $0,1 n$  хромна киселина. Слој је био тако дебео, да се могао састругати и анализирати. Он се састојао из фери-и хромнооксида у приближном односу 1:1.



Слика 6 Abb.

Ток анодне оксидације ферохрома

Verlauf der anodischen Oxydation von Ferrochrom

Електролит:  $1 n H_2CrO_4$  Густина струје:  $1 A/dm^2$ Електролит:  $1 n H_2CrO_4$  Stromdichte:  $1 A/dm^2$ 

Мешано удубавањем ваздуха — Gemischt durch Einblasen von Luft

Ако се ослонимо на тумачење пасивног стања и појава при анодној оксидацији ферохрома које даје *Herzmann* (15), може се различити ток процеса у разним електролитима односно у електролиту разних концентрација тумачити следећом претпоставком.

Као што се види из слике 5 при анолној оксидацији ферохрома у  $0,1 n$  раствору хромне киселине као електролиту,  $pH$  раствора брзо расте због неутрализације киселине хидроксидом гвожђа који прати растварање ферохрома. Истовремено опада и проводљивост електролита, јер из њега нестају лако покретни водоникови јони. Ако електролит прекорачи  $pH$  2, долази се у опасно подручје, у којем се хидроксид гвожђа излучује у колоидном облику (19). Сматрамо да је исправно, ако претпоставимо да се и наш колоидни хидроксид понаша исто тако као што се понашају и честице сола који настаје хидролизом раствора ферихлорида, за које је доказано, да у присуству разних анјона лако мењају своје наелектрисање. До те промене долази најлакше, када су  $Fe(OH)_3$  и  $Fe(OH)_2$  јони, а осим њих најактивнији су  $HPO_4^{2-}$



фино дисперговане (колоидне) честице хидроксида гвожђа које су негативно наелектрисане и које под упливом струје путују на аноду, на којој се таложе и граде утолико гушћи слој, уколико су ситније. Тај слој повећава отпор при електролизи.

Овом тезом је протумачен и узрок зашто отпор не расте при раду са 1 *n* хромном киселином као електролитом. Као што се види из слике 6 под тим условима електролит има за све време електролизе *pH* мањи од 2, па тако и нема могућности за излучивање колоидног хидроксида гвожђа ни онда, када електролит има високу концентрацију од 400 *g CrO<sub>3</sub>* на литар.

При раду са неутралним растворима електролита као што су раствори натријумхлорида, натријумхромата, сулфата, флуорида анодна оксидација тече нормално, јер у тим системима *pH* стално опада од приближно 7 до 1,6. Хидроксид гвожђа, који се излучује при великом *pH* у присуству електролита испада грубо дисперзан. Његове атсорпционе способности су много мање, па је зато вероватније да ће, и ако дође до промене наелектрисања, велика концентрација хроматних јона пре свега довести до међусобног таложења честица. Само мало грубо дисперзног оксида стићи ће до аноде и на њој ће градити порозни слој, практично без отпора. Фино дисперговани хидроксид, који ту испада на *pH* око 2 таложи се на већ присутни грубо дисперзни хидроксид гвожђа који се мешањем држи у суспензији.

Када је концентрација *CrO<sub>3</sub>* у електролиту била око 435 *g/l* раствор је без видног разлога одједном кибио. Извршили смо зато анализу гасова који се развијају при процесу и Орса-товим апаратом смо одређивали настали кисеоник, угљендиоксид и угљенмоноксид. Водоник смо одређивали из разлике. Густина струје је била 0,5 и 1,5 *A/dm<sup>2</sup>*, а електролит је имао 10, 150 односно 435 *g CrO<sub>3</sub>/l*. Из резултата анализе следује да при процесу не настаје угљенмоноксид, него да се под свим горе наведеним условима појављује угљендиоксид. Запремине развијеног водоника и угљендиоксида су углавном при свим условима исте. У последњим огледима опада проценат развијеног водоника и појављује се кисеоник (0,6%), кога иначе у гасовима није било.

### И з в о д

Извршена је анодна оксидација ферохрома *suraffiné* и *affiné* у растворима натријумхлорида, натријумхромата и хромне киселине разних концентрација. При раду са растворима натријумхлорида показало се да проценат корисно утрошене струје расте са опадањем концентрације електролита и густине струје. Електролит је мешан удувавањем азота или ваздуха. Највећи корисни (73%) је био постигнут са 0,05 *n* раство-

Однос  $Fe:Cr$  није у електролиту и у аноди увек исти. При мешању азотом је у електролиту мање гвожђа него у аноди; концентрација гвожђа у електролиту опада са опадањем концентрације самог електролита. При мешању ваздухом и при густини струје од  $1 A/dm^2$  и у електролиту  $0,05 n NaCl$  су концентрације исте. При нижој густини струје ( $0,5 A/dm^2$ ) је у електролиту мање гвожђа, а при осталим густинама струје за електролит  $2,7 n NaCl$  је, у складу са радом *Hittorf*-а, у електролиту више гвожђа него у аноди.

Рад са  $0,025 n$  раствором  $Na_2CrO_4$  даје углавном исте резултате. И ту је у електролиту било више гвожђа него у аноди. Тривалентног хрома је  $15\%$  од укупног.

При електролизи опада  $pH$  електролита у свим случајевима од почетних приближно 7 до 1,5—2, при којој вредности остаје више-мање константан (сл. 1).

Интересантне су аномалије, које се показују при раду са  $0,1 n H_2CrO_4$ . При раду под тим условима расте  $pH$  електролита, што при  $pH$  око 2 проузрокује излучивање колоидног хидроксида гвожђа. Овај у присуству  $Cr_2O_7^{2-}$  јона бар делимично мења своје наелектрисање, те се излучује на аноди на којој се гради густ слој који јако повећава отпор ћелије.

До те појаве не долази у раствору  $1 n$  хромне киселине, јер под тим условима и при дугом раду  $pH$  електролита никад не прелази  $pH$  2, па ни онда, кад се полази од неутралног електролита, јер се у том случају ферихидроксид таложи грубо дисперзан. Процент тривалентног хрома износи  $16,5\%$  од целокупног.

Рад при вишој температури смањује отпор електролита, што је особито у почетку од велике користи. Код свих електролита нема битне разлике у потрошњи  $kWh$  за  $1 kg CrO_3$  или  $K_2CrO_4$ . Утрошак износи оптимално  $4,7 kWh$  односно  $2,4 kWh$  за  $1 kg CrO_3$  одн.  $K_2CrO_4$ .

Технички факултет  
Институт за неорганску хемију  
Љубљана

Примљено 20 јануара 1957

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über die anodische Oxydation von Ferrochrom

von

Branko S. Brčić, Boris Mejač und Branka Trpevska

Es wurde die anodische Oxydation von Ferrochrom suraffiné und affiné in Lösungen von  $NaCl$ ,  $Na_2CrO_4$  und  $H_2CrO_4$  verschiedener Konzentrationen untersucht. Beim Arbeiten mit Natriumchloridlösungen wurde festgestellt, dass die Stromausbeute mit abnehmender

Stromausbeute (cca 73%) wurde mit einer 0,05 n Natriumchloridlösung, bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> und durch Mischen mittels Luft, erzielt. Unter diesen Bedingungen wurde dreiwertiges Chrom auf cca 8% der Gesamtmenge verringert.

Das Verhältnis Fe: Cr im Elektrolyt unterscheidet sich von jenem in der Anode und ist beim Mischen mit Stickstoff kleiner. Die Eisenkonzentration der Lösung, fällt mit der Konzentrationsabnahme des Elektrolytes. Beim Mischen mittels Luft und bei einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup>, in 0,05 n NaCl, ist das Verhältnis Fe:Cr im Elektrolyt und in der Anode dasselbe. Bei niedrigeren Stromdichten (0,5 A/dm<sup>2</sup>) findet man im Elektrolyten weniger Eisen, bei den übrigen Stromdichten jedoch, und bei allen Stromdichten für ein und denselben Elektrolyt von 2,7 n NaCl, wurde, in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Hittorf, mehr Eisen als in der Anode festgestellt.

Lösungen von 0,025 n Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> geben im grossen und ganzen ähnliche Resultate. Auch hier ist das Verhältnis Fe:Cr im Elektrolyt grösser als in der Anode. An dreiwertigem Chrom wurden 16,4% von der Gesamtmenge gefunden.

Das pH des Elektrolyten fällt kontinuierlich von cca 7 am Anfang bis 1,5 — 2, wobei die Werte mehr oder weniger konstant bleiben (Abb. 1).

Interessante Anomalien zeigten sich beim Arbeiten mit 0,1 n H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Unter bestimmten Bedingungen wächst während des Versuches der pH-Wert des Elektrolyten, was bei pH cca 2 ein Ausfällen von kolloidalem Eisenhydroxyd verursacht. Dieses ladet sich in Anwesenheit von Bichromationen um und scheidet sich an der Anode ab. Die gebildete Schicht ist umso dichter, je feindisperser das Eisenhydroxyd ist und verursacht eine starke Zellenwiderstandsvergrösserung.

Diese Erscheinung wird vermieden, wenn die Chromsäurelösung 1 n ist, weil unter diesen Bedingungen das pH selbst bei längerer Versuchsdauer nie den Wert 2 übersteigt. Dies tritt auch dann nicht ein, wenn man von einem neutralen Elektrolyt ausgeht, weil in solchen Fällen Eisenhydroxyd grobdispers ausgefällt wird. Der Anteil des dreiwertigen Chroms beträgt hierbei 15% der Gesamtmenge.

Bei höheren Temperaturen wird der Elektrolytwiderstand verringert, was besonders beim Versuchsbeginn sehr günstig ist. Der kWh-Verbrauch pro 1 kg CrO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ist bei allen Versuchsbedingungen ziemlich gleich und beträgt optimal 4,7 bzw. 2,4 kWh.

Technische Fakultät  
Institut für Anorganische Chemie  
Ljubljana

Eingegangen den 20. Januar 1957

## Литература

- 1) *Lorenz, R.*, *Z. anorg. Chem.*, **12**, 396 (1896)
- 2) *Griesheim-Elektron*, нем. пат. 143320 (1901); аустр. пат. 11681
- 3) *Jouve, A., Helbronner, A.*, франц. пат. 543163 (1921); енгл. пат. 177174 (1922); енгл. пат. 203709 (1922); нем. пат. 392290 (1922); ам.р. пат. 1492636 (1924)
- 4) *Thompson, M. de K.*, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **46**, 51 (1924)
- 5) *Besson, J., Chu, Y. C.*, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **229**, 207 (1949)
- 6) *Chu, Y. C.*, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **230**, 445 (1950)
- 7) Проналазачко сведочанство Савезног уреда за патенте ФНРЈ бр. 146 (1953). Пријава 1950 год.
- 8) *Besson, J., Chu, Y. C.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, 510 (1951)
- 9) *Besson, J., Chu, Y. C.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, 763 (1951)
- 10) *Chu, Y. C., Besson, J.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, 768 (1951)
- 11) *Chu, Y. C., Besson, J.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **19**, 123 (1952)
- 12) *Besson, J., Bohnstedt, U.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **19**, 624 (1952)
- 13) *Latimer, W. M.*, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., New York 1952, pp. 245—50.
- 14) *Heumann, Th., Rösener, W.*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **59**, 722 (1955)
- 15) *Heumann, Th., Rösener, W.*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **57**, 17 (1953)
- 16) *Hittorf, W.*, *Z. physik. Chem.*, **25**, 729 (1898)
- 17) *Hackermann, N., Hurd, R. M.*, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 51 (1951)
- 18) *Müller, W. J., Briggs, J. Z.*, *Monatsh. Chem.*, **70**, 113 (1937)
- 19) *Њекарасов, Б. В.*, Курс общеј химий, Москва—Ленинград 1948, стр. 819
- 20) *Weiser, H. B.*, *Inorganic Colloid Chemistry, Vol. II., The Hydrated Oxides and Hydroxides*, London — New York 1935, p. 68.



## ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ГРАНУЛОМЕТРИСКОГ САСТАВА ГЛИНА\*

од

Дејана Делића, Марије Тецилазић-Стевановић и Наде Петровић

Предузели смо одабирање, проверавање и даљу обраду технички најпогодније методе мерења гранулометриског састава глине, што је било изведено у оквиру општег проучавања глина Аранђеловачког басена. За испитивање је употребљена глина Лазина бела, Лазина плава, Лазина црна Аранђеловачког басена.

Многобројна литература (1, 2, 3, 4) отежава проблем правилног избора методе, те смо се решили да пре усвајања одређене методе мерења, испитивањима одаберемо за наше услове најподеснију методу. Упоредили смо пет метода од којих је прва, микроскопска, била уједно и једина директна метода, а остале четири методе су индиректне и засноване су на брзини седиментације глинене суспензије.

Микроскопским одређивањем добили смо директне квалитативне и донекле квантитативне податке о облику и величини честица испитиваних глина. Посматрали смо горе поменуте глине обичним микроскопом са микрометарском поделом. На основу посматрања, а такође и добијених снимака, констатовали смо да су честице неправилног облика приближно кружног, и да нису издужене, што се види на сл. 1а) и б).

Микроскопска квантитативна мерења расподеле величине зрна са Лазиним белом, показала су велики садржај врло финих фракција, са честицама пречника мањег од 10  $\mu$ . Резултати ових испитивања дати су у таблици 1. Било је потребно извршити велики број мерења да би се добили донекле квантитативни резултати. Метод је врло неподесан и тежак јер замара вид.

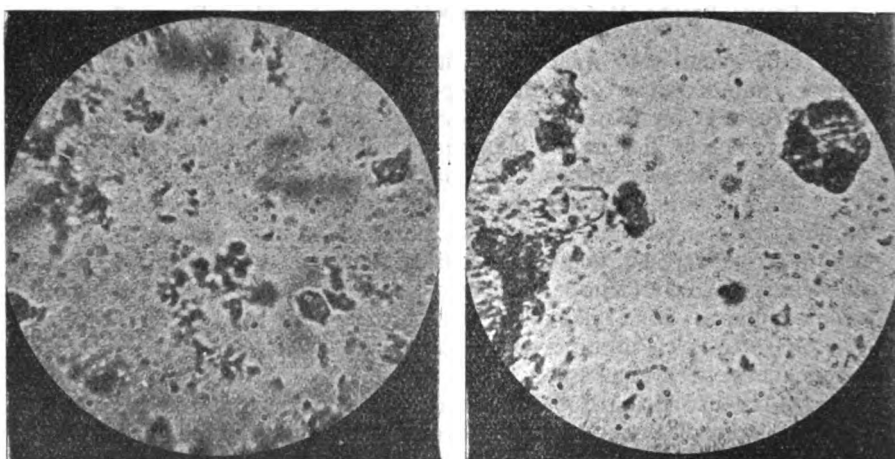
Таблица 1 Table

величина честице particle size	%
изнад 50 $\mu$ over	4,2
50—20 $\mu$	3,5
20—10 $\mu$	3,0
испод 10 $\mu$ under	88,3

Од индиректних метода изабрали смо методе седиментације које дају пречник честица у функцији њихове брзине падања у некој средини. Оне су према претходним микроскопским испитивањима за наш случај биле применљиве. Одабрали смо методу пипете по *Andreasen*-у (5), аерометарску методу по *Kasagrande*-у (6), методу *Mohr*-ове ваге (7) и *Vigner*-ову методу (2).

\* Саопштено на III Сесии...

Глина је била узета директно са лежишта, тако да су се у њој налазиле разне нечистоће и примесе које је требало одвојити. У ту сврху сејана је глина на мокро, кроз сито са отворима од 200  $\mu$ . Суспензија за мерење добијана је дисперговањем глине у води и мућкањем у времену од 1 часа. Од три начина механичког дисперговања и уклањања ваздуха из глинене суспензије, и то: мешања, загревања и мућкања, последњи се начин у нашем случају показао најефикаснијим. Време мућкања од 1 часа било је довољно. Овако добијену суспензију потребно је стабилизovati што је неопходан услов за примену седиментационих метода.



a

b

Слика 1 Figure

Стабилност суспензије постиже се додатком погодног електролита одређене концентрације. Деловање појединих електролита је специфично, и зато су претходно одређени оптимални услови за пептизацију испитиваних глина, при чему је као мера стабилности суспензије узимана величина запремине седимента, после стајања од 24 часа. Испитиван је утицај натријумхидроксида, натријумкарбоната и неутралног натријумфосфата на 5%-ну суспензију Лазине беле, плаве и црне. Одређивања су вршена у мензурама од 100 ml исте висине и пречника и паралелно су рађене увек по две пробе. Репродуктивност је била  $\pm 0,5$  ml. Резултати су дати у табlici 2.

Из таблице 2 види се да је најмања запремина седимента постигнута при додатку 1—2 мили-еквивалента натријумхидроксида на 1000 ml 5%-не суспензије. Веће концентрације од 20, 40 мили-еквивалената доводиле су до очигледне флокулације, до појаве велике седиментационе запремине у облику волуминозног талога. изнал којег је била 5... Према

овоме за мерење смо усвојили 5%-ну глинену суспензију са додатком 2 мили-еквивалента натријумхидроксида на 1000 ml суспензије.

У табlici 3 дат је преглед основних карактеристика метода које смо добили мерењем са Лазиним белом. Сва одређивања вршена су при сталној температури од  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ .

Таблица 2 Table

Седиментационе запремине после 24 часа у ml  
Sedimentation volumen after 24 hours in ml

Глина Clay	ml додатог 0,1 n електролита						
		0	1	2	10	20	40
Лазина бела White Lazina	NaOH	9	4	2,5	4,5	40	25
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9	4,5	6	7	32	26
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9	4	3,5	5,5	4,6	20
Лазина плава Blue Lazina	NaOH	9	3,5	2,5	4	36,5	18
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9	7	6,5	6	38	24
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9	6	3	5	35	30
Лазина црна Black Lazina	NaOH	10	7,5	7	8	14	28
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	8	10	9,5	12	31
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	9	9	11,5	16	34

Таблица 3 Table

метода method	репродук- тивност reproduc- ibility	трајање duration
Andreasen	$\pm 0,8$	24 часа
Mohr-ова	$\pm 1,5$	20 „
Ареометар- ска	$\pm 2,0$	40 „
Vigner-ова	$\pm 2,0$	80 „

Методу Mohr-ове ваге и Vigner-ову методу смо одмах напустили због техничке неподесности и непрецизности графичког израчунавања. Метода Andreasen-ове пипете је тачна, али је незгодна зато, што се пипетиране количине суше и мере на аналитичкој ваги, што одузима много времена. Константовали смо да због своје једноставне технике, времена трајања и довољне тачности најбоље одговара ареометарска метода за одређивање гранулометриског састава, и њену тачност смо испитали упоређењем са стандардном методом по Andreasen-у. Упоредна мерења вршили смо са Лазиним белом. Добијене упоредне криве расподеле величине зрна дате су у семи-лог. систему на сл. 2. На апсису су нанете вредности пречника ( $d$ ) у  $\mu$  а на ординату процентни садржај честица мањих од датог пречника. Криве показују побољшање обеју метода. Ареометарска



од 4  $\mu$ . Међутим за честице пречника мањег од 4  $\mu$  ареометарска метода показује нешто веће вредности од *Andreassen*-ове пипете.

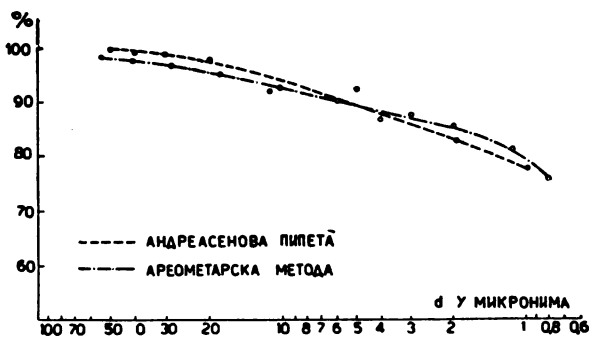
Табеларни преглед отступања дат је у табlici 4.

Таблица 4 Table

$d$ у $\mu$	отступања deviation
60—30	2%
30—10	2%
10—6	1%
6—3	0%
3—1	1,5%—2%

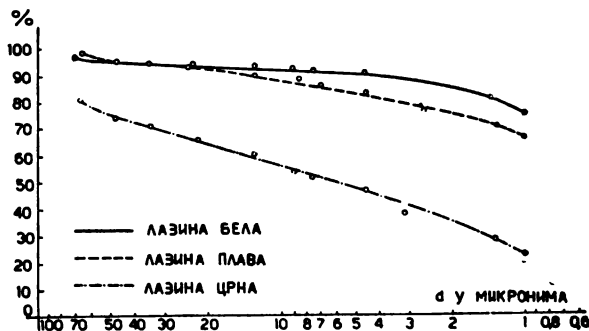
У таблицу 4 су унете средње вредности четири одређивања. Отступања методе по *Kasagrande*-у од стандардне *Andreassen*-ове методе, тј. њена релативна тачност је потпуно задовољавајућа, јер се отступања налазе у границама експерименталних грешака.

На основу експериментално добијених резултата можемо рећи, да се при условима који су слични нашим (каолинска глина са 5% фракције од 75—200 микрона) стандардна метода пипете може успешно заменити ареометарском методом одређивања гранулометриског састава по *Kasagrande*-у.



Слика 2 Figure

На сл. 3 дате су у семи-лог. систему криве расподеле величине зрна за глине Лазину белу, плаву и црну, добијене одабраном методом по *Kasagrande*-у. Крива Лазине беле има скоро хори-



Слика 3 Figure

пречника, док је количина грубих фракција врло мала. Глина садржи 25% честица испод 1  $\mu$  пречника. Крива Лазине плаве има благи нагиб за грубље фракције док за фракције испод 7  $\mu$  пречника добија већи нагиб. И ова глина садржи мало грубих фракција али ипак више од Лазине беле. Крива Лазине црне је у поређењу са првим двама знатно стрмија. Ова глина садржи свега 22,5% честица пречника испод 1  $\mu$ .

Да би могли проценити егзактност примењених седиментационих метода па према томе и наших резултата не смемо изгубити из вида да се нису могле избећи извесне грешке које потичу од бубрења глинене честице ради стварања комплекса глина-вода, о чему постоје прилично протуречни литературни подаци. Сем тога тачне вредности густине апсорбоване воде омогућиле би утврђивање њене конфигурације. Међутим, водени молекули на површини глиненог минерала могу имати различиту конфигурацију те постоје могућности за паковање различитих густина. И поред бројних публикација (10, 11, 12, 13, 14) ни једна предложена метода за њено егзактно одређивање у потпуности не задовољава. Због тога су и употребљене вредности специфичне тежине веће односно мање од стварних, зависно од густине апсорбоване воде, тако да се ту појављује извор грешака. Како се ове грешке код испитивања глина стално понављају, то је уобичајен извештај број апроксимација.

Наши резултати испитивања бубрења глине по *Enslin*-у,

Таблица 5 Table

Глина Clay	Бубрење по <i>Enslin</i> -у Swelling after <i>Enslin</i>
Л. бела White	92,5 %
Л. плава Blue	101,0 %
Л. црна Black	90,0 %

Лазине беле, плаве и црне дати су у табlici 5 и показују знатно бубрење које се не може занемарити, специјално у случају Лазине плаве.

Према изнетим микроскопским посматрањима и испитивањима на бубрење као и употребе воде као дисперзионог средства, гранулометриске криве Лазине беле, плаве и црне могу се сматрати само релативним мерилом њиховог гранулометриског састава.

### И з в о г

Извршено је одабирање, проверавање и детаљна обрада технички најпогодније методе мерења гранулометриског састава глина. Упоредијано је пет метода, од којих је прва, микроскопска, била једина директна метода, а остале четири су биле индиректне, засноване на брзини седиментације глиненних суспензија (стандардна метода пипете по *Andreasen*-у, ареометарска по *Kasagrande*-у, метода *Mohr*-ове ваге по *Rossi*-ју и *Vigner*-ова метода).

За експериментално проверавање служиле су глине са лежишта Лазине Аранђеловачког басена. Стабилност суспензије постигнута

технике, времена трајања и довољне тачности, најбоље одговара ареометарска метода. Репродуктивност резултата добијених овом методом износила је  $\pm 2\%$ , а њихова вредност скоро не отстаје од резултата добијених стандардном методом пипете по *Andreasen*-у.

На крају је дато критичко теориско разматрање класичног гранулометриског тумачења седиментационих кривих глинених суспензија.

Технолошки факултет

Завод за неорганску хемиску технологију  
Београд

Примљено 18 децембра 1956

## S U M M A R Y

### Some Investigations on the Granulometric Composition of Clays

by

De an Dellć, Marita Tecilazić-Stevanović and Nad Petrović

The aim of this work was to select, verify and to investigate in details the most suitable method of particle size determination. Five methods were experimentally compared; first of them was a direct, microscopic method, and four others were indirect methods based on the sedimentation rate of clay suspensions (The standard Andreasen's pipete method, the Kasagrande's areometric method, the Mohr balance method of Rossi and Vigner's method).

For the experiments the clay was taken from Arandjelovac deposit, Serbia, Yugoslavia. The suspension stability was reached by addition of miliequivalents of NaOH to 1000 ml of 5% clay suspension.

Experiments showed that the technical procedure of areometric-method was the most simple and the time required to carry it out the shortest among all the methods compared. The reproducibility of the results obtained by this method was  $\pm 2\%$ , and their deviation from those obtained by standard Andreasen's method negligible.

At the end a critical, theoretical consideration of classic granulometric explanation of clay suspension sedimentation curves is given.

Faculty of Technology  
Institute for Inorganic Chemical Technology  
Beograd

Received Dezember 18, 1957

- 4) *Годен, А. М.*, Принципи примене минералних сировина за даљу прераду, Београд, 1950
- 5) *Andreasen, A. H.*, Kolloid. Zeitschr., **48**, 175 (1929)
- 6) *Kasagrande, A.*, Die Areometermethode zur Bestimmung der Kornverteilung im Boden und anderen Materialien, Berlin, 1934
- 7) *Rossi, C., Baldacci, R.*, Ann. di Chem. Applicata, **32**, 199, 216, 230, 277 (1947)
- 8) *Munier, P.*, Contribution à L'Étude des Argiles Utilisées en Céramique, Paris, 1948
- 9) *Folkersi, Ch. L.*, J. Amer. Ceram. Soc., **38**, 12 (1955)
- 10) *Tschapek, W.*, Z. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenk., **34**, 265 (1937)
- 11) *Hauser, E.*, J. Phys. Chem., **42**, 1031 (1938)
- 12) *Nitzsche, W.*, Kolloid. Zeitschr., **93**, 110 (1940)
- 13) *De Wit, C. T.*, Trans: 4th Intern. Congr. Soil Sci., **2**, 59 (1950)
- 14) *Hendricks, S. B., Jefferson, E. M.*, Am. Mineral., **23**, 863 (1938)
- 15) *Grim, R. E.*, Clay Mineralogy, New-York, 1953



## БРОМНА ВОДА ИЗ ЛАЗАРЕВА

од

Јелене Ђорић

Бромне воде по својој генези чине засебну групу, издвајају се од осталих минералних вода које по свом пореклу могу бити јувенилне или вадозне.

Одавно је утврђено да су бром и јод који се налазе у минералним водама биогеног порекла, да потичу од остатака морских организама који садрже знатне количине јода и брома. О генези ових вода постоји више хипотеза и теорија.

Према теорији о *connat water* (заједно рођеним водама) ове би воде биле фосилне морске воде које су приликом седиментације биле затворене у дубини са морском флором и фауном — праматеријама нафте. Затим би у битуминозном процесу распадања органских материја ослобођене неорганске соли прешле у воду и микробиолошким процесом биле измењане (преласком сулфата у бикарбонате и хидросулфиде).

*Rogers* (1) сматра да јодне, односно бромне воде, настају инфилтрацијом метеорских вода у петролејске депое у којима растварају минералне материје ослобођене настајањем нафте и дејством анаеробних микроорганизама мењају своју минерализацију (5, 7).

Према *Vinoïragovu* (2) јодне, а и бромне воде потичу од вода морског муља који садржи око 50 % воде, знатне количине органских материја и 0.03—0.2 % јода и 0.025—0.07 % брома суве материје.

*Mrazek* (3) и *Krejci Graf* (4) сматрају да су слане јодне и бромне воде и нафта продукти истих хемиско-биолошких процеса распадања остатака некадашњих живих организама из мора. При том процесу неорганске материје се издвајају и растварају у води ослобођеној из ћелије организама, док органске материје дају нафту. Како је садржај воде у организмима врло велики (85—90 % у планктонима), то количина воде премаша количину нафте. Док скоро сав бром и јод прелазе у воду, бакар, каталитични елеменат хемоглобина и црвог пигмента мекушаца, прелази и у воду и у нафту.

Ако се упореде концентрације брома и јода у минералним водама (табл. 2) са концентрацијама истих у морској води (табл. 3) види се да брома има више него јода и у морској води и у минералним водама. Затим, концентрација јода у водама у односу на морску воду повећана је до 400 пута док је концентрација брома мања, што би одговарало већој асимилацији и акумулацији јода у морским алгама.

Таблица 1 Table

	1	2	3	4	5	6
<i>Cu mg/l</i>	0.0064	0.034	0.023	0.023	0.0059	0.0058

- 1) Аранђеловац — Ст. Михолић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 8, 92 (1937)
- 2) Кисељак Босна — St. Miholić, Croat. chim. acta 28, 163 (1956)
- 3) Младеновац — Ј. Ђорић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 18, 127 (1953)
- 4) Костривница — Ст. Михолић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 1, 35 (1930)
- 5) Пројевска бања — Ј. Ђорић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 19, 573 (1954)
- 6) Пројевска стара чесма — Ј. Ђорић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 19, 576 (1954)

Таблица 2 Table

	1	2	3	4	5	6	7
<i>Br mg/l</i>	0.0913	7.6	4.2	2.8	9.0	6.3	1.83
<i>J mg/l</i>	0.0021	3.55	0.027	0.0125	3.68	3.12	0,408

- 1) Аранђеловац — Ст. Михолић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 8, 92 (1937)
- 2) Пригревица — Ј. Ђорић, оригинална анализа у рукопису
- 3) Св. Ђорђе — Торда: Ј. Ђорић, оригинална анализа у рукопису
- 4) Јордан — Ј. Ђорић, оригинална анализа у рукопису
- 5) Бездан — Ј. Ђорић, оригинална анализа у рукопису
- 6) Пречес — Ст. Михолић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 5, 674 (1934)
- 7) Вуковар — Ст. Михолић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 5, 174 (1934)

Таблица 3 Table

	Црно Море	Средоземно Море	Атлантски Океан	Источно Море
<i>Br mg/l</i>	34.0	81.0	65.0	9.4

Бромне воде, као и јодне, у тесној су вези са нафтоносним теренима. Код нас се те воде налазе поглавито у Панонском базену и у централном и јужном делу далматинске обале (6).

Међу досад испитаним водама са подручја Панонског базена, минерална вода из Лазарева (Средњи Банат) истиче се релативно знатним садржајем брома и бакра.

### АНАЛИЗА ВОДЕ ИЗ ЛАЗАРЕВА

Специфична тежина 1.00817 (на 0°/0°)

Температура 15,5°

pH = 8

Јона:	1 литар воде садржи:			Прерачунао у % чврсте материје:
	грама:	милимола:	миливала:	
<b>Катјона:</b>				
Натријума ( $Na^+$ )	3.0759	133.7401	133.7401	<i>Na</i> 29.84
Калијума ( $K^+$ )	0.0273	0.6980	0.6980	<i>K</i> 0.264
Амонијума ( $NH_4^+$ )	0.0009	0.0642	0.0642	$NH_4$ 0.009
Калцијума ( $Ca^{2+}$ )	0.1186	2.9590	5.9181	<i>Ca</i> 1.15
Магнезијума ( $Mg^{2+}$ )	0.2861	11.7587	23.5174	<i>Mg</i> 2.775
Гвожђа ( $Fe^{2+}$ )	0.00023	0.0042	0.00838	<i>Fe</i> 0.002
Мангана ( $Mn^{2+}$ )	0.00003	0.00054	0.00108	<i>Mn</i>
Алуминијум ( $Al^{3+}$ )	0.00117	0.0433	0.1299	<i>Al</i> 0.011
Бакра ( $Cu^{2+}$ )	0.000086	0.0013	0.0026	<i>Cu</i>
Никла ( $Ni^{2+}$ )	0.0000034	0.000057	0.00011	<i>Ni</i>
Кобалта ( $Co^{2+}$ )	0.00000005	—	—	<i>Co</i>
			164.0798	<i>Cl</i> 26.62
<b>Аниона:</b>				<i>J</i> 0.002
Хлора ( $Cl^-$ )	2.7443	77.3892	77.3892	$SO_4$ 35.452
Брома ( $Br^-$ )	0.0200	0.2502	0.2502	$PO_4$ 0.001
Јода ( $J^-$ )	0.000225	0.00177	0.00177	$NO_3$ 0.67
Сулфата ( $SO_4^{2-}$ )	3.6551	38.0130	76.0260	$NO_2$
Фосфата ( $HPO_4^{2-}$ )	0.000121	0.00126	0.0025	$CO_3$ 2.712
Нитрата ( $NO_3^-$ )	0.0718	1,1570	1,1580	$SiO_2$ 0.28
Нитрита ( $NO_2^-$ )	трагови	—	—	100
Хидрокарбоната ( $HCO_3^-$ )	0,5691	9,3200	9,3200	Салинитет
			164.1476	10.3102 gr/l
Колоидно растворених оксида				Хидрокарбонати прерачунао у карбонате 10.3102
Силицијум диоксида ( $SiO_2$ )	0.0288			Суви остатак на 180° 10.4060
Укупно	10.5997			Троши перманганата ( $KMnO_4$ ) 0.0306 gr/l

У селу Лазареву 1931 год. копан је бунар у циљу добијања питке воде. На дубини од 6 метара избили су јаки млазеви минералне воде. Бунар лежи 1.800 метара западно од жељезничке станице Лазарево, а 4.200 метара од жељезничке станице Зрењанин Поље. Од Бегејског канала удаљен је 7 км. Бунар се налази на њиви Милоша Берберског, а у околини нема насеља и изолован је од загађења. У бунар је узидана бетонска цев пречника 40 cm, а на дну бунара налазе се 9 врела. Вода из бунара не отиче већ се вади шупом или кофом. Висина воде у бунару је око 3 метра: капацитет



Вода за анализу узета је јула месеца 1956 г. Вода је бистра, без боје и мириса, слано-горког укуса.

Према свом хемиском карактеру вода долази у ред горких салинично-муријатичних бромних вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најтријум хлорид*. Укупна концентрација  $N/1000 = 328,2$ ;  $Na$  133,74;  $Mg$  23,51;  $Cl$  77,38;  $SO_4$  76,02. Реакција алкална,  $pH = 8$ .

### И з в о г

Међу досад испитаним водама са подручја Панонског базена, вода у Лазареву (Средњи Банат) истиче се релативно знатном количином брома и бакра.

Према свом хемиском карактеру ова вода долази у ред горких салинично-муријатичних бромних вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најтријум хлорид*. Укупна концентрација:  $N/1000 = 328,2$ ;  $Na$  133,74;  $Mg$  23,51;  $Cl$  77,38;  $SO_4$  76,02. Реакција алкална,  $pH = 8$ .

Хемиски институт  
Београд

Примљено 31 јануара 1957

## R É S U M É

### Eau minérale de Lazarevo

par

Jelena Djorić

Parmi les eaux de la plaine de Pannonie, en Yougoslavie, l'eau minérale de Lazarevo (Banate) est remarquable par sa teneur relativement sensible en brome et en cuivre. C'est une eau chlorurée sulfatée sodique, bromurée d'une minéralisation totale de 10.59 gr/l.

Institut de chimie  
Beograd

Reçu le 31 Janvier 1957

### Литература

- 1) *Roger, G. S.*, Geochemical relation of the oil, gas and waters — Washington 1919 Geolog. Survey, Prof. Papers 117
- 2) *Винопрагос*, loc. cit. *Сив. Михолић*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 5, 155 (1934)
- 3) *Mrazek*, Vorlesungen über die Lagerstätten der Erdöle, Petroleum 22, (1926) *Planchud*, Sur la réduction des sulfates par les sulfonaires et sur la formation des sulfures métalliques naturelles. C. r., 84, (1877)
- 4) *Krejci-Graf*, Geochemie der Erdöllagerstätten, 20, (1936)
- 5) *Etard, A., Olivier. L.*, C. r., 95, 864 (1882)
- 6) *Luković, M.* The ... of Yugoslavia, XV

„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>Alexandar M. Lecco and Vladimir J. Rekalic</i> : The Peroxy-compound of Lead.....	199
<i>Djordje M. Dimitrijević, Živorad D. Tadić und Radomir P. Šaper</i> : Über die Reaktion von Chinolinsäueranhydrid mit Aminen II. Die Reaktion mit Diäthylamin. Reaktionsverlauf der Coraminsynthese.....	205
<i>Djordje M. Dimitrijević und Živorad D. Tadić</i> : Über die Reaktion von Chinolinsäueranhydrid mit Aminen III. Die Reaktion mit Benzylamin, Äthylamin und Cyklohexylamin.....	215
<i>Vlastimir Ivković, Vasilije B. Golubović and Radomir P. Šaper</i> : Phenol-quinolineine, a New Analytical Indicator. Dissociation Constants..	220
<i>Momir S. Jovanović and Rajko J. Vuković</i> : Rapid Electrogravimetric Determinations Using Winkler Electrodes .....	231
<i>Branko S. Brčić, Boris Mejač und Branka Trpevska</i> : Über die anodische Oxydation von Ferrochrom .....	241
<i>Dejan Delić, Marija Tecilazić-Stevanović and Nada Petrović</i> : Some Investigations on the Granulometric Composition of Clays .....	250
<i>Jelena Djorić</i> : Eau minérale de Lazarevo .....	256

### 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 (Mićović)*, Prof. Dr. *M. Mladenović*, Prof. Ing. *S. Račanski*, Prof. Dr. *Gi. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trbinac*

---

---

## 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 1957 годину, за књигу 22 (10 свезака) за ФНРЈ је

**2.000 динара** а за иностранство **3.000 динара**.

Цена једној свесци за ФНРЈ је **200 динара**, а за иностранство **300 динара**. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво. Уплату 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. факс 494, телефон 44-728.

Књига 22 Volume

1957

Свеска 5, 6, 7 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

THE JOHN CRERAR LIBRARY

MAR 10 1959

540.57

2

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
БЕОГРАД

Уредник:  
П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:  
P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:  
Булевар Револуције 73  
Београд

Rédaction:  
73, Boulevard de la Révolution  
Beograd

1957

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

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Панић С. Туђунџић и Иван Бајаловић</i> : Одређивање месног потенцијала у електролиту .....	257
<i>Панић С. Туђунџић и Иван Бајаловић</i> : Прилог познавању расподеле потенцијала у електролиту за време електролизе .....	275
<i>Панић С. Туђунџић и Иван Бајаловић</i> : Потенцијали међуелектрода и механизам њиховог успостављања .....	289
<i>Велимир Д. Цанић и Раѓмила В. Ворђевић</i> : Базичност естара пиридино-монокарбонских киселина и равнотежа између двополних јона и ненаелектрисаних молекула у растворима ових киселина ....	314
<i>Ворђе М. Димићријевић и Живораг М. Тадић</i> : О неким реакцијама $\alpha$ -N-супституисаних хинолинаминских киселина и њихових деривата. Синтеза деривата пиридино-пиримидина .....	317
<i>Боривоје Л. Басић и Василије Б. Голубовић</i> : Хидролиза једињења са лактамским прстеном насталих кондензацијом ароматских двобазних киселина са о-диаминима .....	327
<i>Славо Н. Рашајски и Димићрије Цокић</i> : Прилог питању сулфовања угља .....	333
<i>Миленко Б. Ђелал</i> : Одвајање елемената II и III аналитичне групе дводимензионалном хроматографијом на хартији .....	345
<i>Момир С. Јовановић и Славољуб Ж. Косић</i> : Брза електрогравиметриска одвајања Winkler-овим електродама. I .....	353
<i>Бранимир Т. Милићевић и Стеван В. Јанковић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. I. Спектрофотометриско одређивање .....	363
<i>Бранимир Т. Милићевић и Милица М. Мишић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. II. Поларографско одређивање .....	369
<i>Бранимир Т. Милићевић и Олиа Д. Вићоровић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. III. Рефрактометриско одређивање .....	373
<i>Спасоје Б. Ворђевић</i> : Фотометриско одређивање никла у растворима за производњу електролитичког цинка .....	377
<i>Александар Гризо и Марија Теџлазић-Стевановић</i> : Примена термобаге за квантитативно испитивање глина .....	383

### Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. В. Димићријевић, проф. др А. М. Леко, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мићовић, проф. др М. Младеновић, проф. инж. С. Рашајски, проф. др Стефановић, проф. др П. Тадић

## ОДРЕЂИВАЊЕ МЕСНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА У ЕЛЕКТРОЛИТУ

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и ИВАНА БАЈАЛОВИЋА

За испитивање расподеле еквипотенцијалних линија уопште и понашања међуелектрода у електролиту у електричном пољу сила потребно је познавање месног потенцијала на било коме месту електричног поља у електролиту.

Досада изведена мерења месног потенцијала помоћу разних »сонди« које нису детаљније ни теориски ни експериментално обрађене нису могла да пруже довољно сигурну основу за наша испитивања еквипотенцијалних и струјних линија у електролиту без међуелектроде и са њом, и стога смо извршили детаљно испитивање рада појединих сонди.

Један од првих радова у коме се испитује расподела потенцијала у електролиту потиче од *W. C. Adams*-а (1). Он је употребљавао две сонде од платинске жице у стакленим цевима које су биле везане за крајеве галванометра. Једна сонда постављана је на неко одређено место, а друга је вођена кроз електролит тако да галванометар не показује скретање и на тај начин је трасирана еквипотенцијална линија.

На сасвим сличан начин вршио је мерења и *H. Lukens* (2).

*Reed* и *Schriever* (3) за разлику од *Adams*-а и *Lukens*-а употребљавају сонду и електроде од истог метала чији се јони налазе у раствору и мере помоћу квадрантног електрометра потенцијалну разлику између сонде и катоде одн. аноде.

Сличне металне сонде употребљавају и *Barnartt* (4), *Piontelli* са сарадницима (5, 6, 7, 8, 9, 10) и *Meunier* и *Germain* (12).

Осим ове врсте сонде у употреби је и »капиларна« сонда коју претставља капиларни завршетак електролитичког моста неке константне електроде (13) или цев са капиларним завршетком, напуњена електролитом истим као у посуди за електролизу, у чијем се горњем крају налази жица од истог метала чији је јон у раствору (6, 8).

Неке методе које су употребиле *Adams* и *Lukens* којом се само

компензациона метода у томе облику, што се преко потенциометра чији је један крај обично везан за катоду, поступно при одређеним потенцијалима сонда помера дотле, док се њен потенцијал не изједначи са узетим на потенциометру.

Обе ове методе имају исти недостатак у томе што се мерење врши при протоку струје кроз сонду, уз појаву разних поларизација у мањој или већој мери, и што поларизована сонда изазива поремећај расподеле еквипотенцијала. Стога, да би избегли поларизацију сонде и електрода, или да би је свели на занемарљиву меру, неки аутори прибегавају употреби наизменичне струје од 1000 Hz (4, 5, 6). *Reed* и *Schriever* (3) пак, примењујући једносмерну струју, употребљавају квадрантни електрометар и статичким мерењем отклањају поларизације.

У нашим испитивањима улоге сонде у мерењу месног потенцијала употребили смо разне врсте сонди и при компензационом и при статичком мерењу, што је омогућило да се упозна утицај разних физичких фактора.

#### *Месни потенцијал*

Под месним потенцијалом  $E_m$  подразумевамо релативни потенцијал одређеног места у електролиту, мерен према једној од радних електрода, чији се термодинамички потенцијал  $E_i$  узима да је једнак нули.

Месни потенцијал  $E_m$  је сложена величина. Као што је познато, између две наелектрисане тачке у вакуму успоставља се електрично поље сила које је карактерисано одређеном расподелом потенцијала. Потенцијал  $E_i$  неке тачке у таквом пољу зависи од њених координата

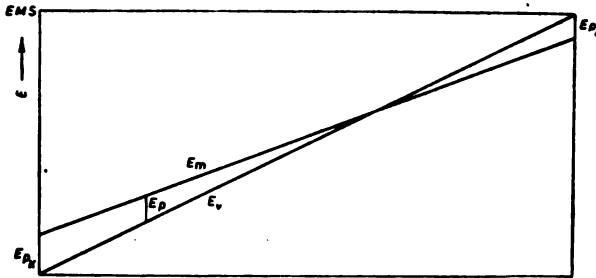
$$E_i = f(x, y, z)$$

Посматране две наелектрисане тачке могу бити две металне електроде, везане за неки извор струје одређене електромоторне силе. Ако се ове две поларизоване електроде налазе у електролиту, успоставиће се на њима као катоди и аноди одређени поларизациони потенцијали  $E_{pk}$  и  $E_{pa}$  који зависе од врсте употребљених електрода, састава и концентрације електролита и других услова рада. Због појаве ових поларизационих потенцијала неће потенцијал на неком месту у електролиту бити онај исти који би био на истом месту под истим условима у вакуму, већ ће се од њега разликовати за неки потенцијал  $E_p$ , који можемо назвати потенцијалом резултујуће поларизације на посматраном месту. Величина ове поларизације у датом дефинисаном систему такође је функција координата

$$E_p = \varphi(x, y, z)$$

Према томе месни потенцијал  $E_m$  се може претставити као алгебарски збир потенцијала места у вакуму  $E_i$  и потенцијала резултујуће поларизације  $E_p$ .

На слици 1 претстављен е специјални случај када је расподела месног потенцијала  $E_m$  праволиниска, ван дифузионих слојева електрода. У томе случају су оба потенцијала  $E_v$  и  $E_p$  функ-



Слика 1 Abb.

ције само управног растојања од електроде према којој се мери потенцијал

$$E_v = -f'(x) \quad E_p = -\varphi'(x)$$

Права  $E_v$  која почиње од  $E=0$  и завршава се на  $E=EMS$  (сл. 1) даје расподелу потенцијала у вакуму, а права  $E_m$  која почиње од поларизационог потенцијала  $E_{pk}$  а завршава се на  $EMS - E_{pa}$  даје расподелу потенцијала у електролиту при датим поларизационим потенцијалима  $E_{jk}$  и  $E_{pa}$ . Као што се из слике 1 види потенцијал резултујуће поларизације  $E_p$  приказује се као разлика ордината  $E_v$  и  $E_m$  за дату тачку. Пошто је  $E_{pk}$  позитивније од катодног потенцијала а  $E_{pa}$  негативније од анодног, јасно је да ће праве  $E_m$  и  $E_v$  да се секу у једној тачки, што значи да у електричном пољу сила у електролиту постоји тачка у којој је резултујућа поларизација једнака нули ( $E_p=0$ ), тј. у којој је њен месни потенцијал  $E_m$  једнак потенцијалу  $E_v$  који се успоставља под истим условима у вакуму.

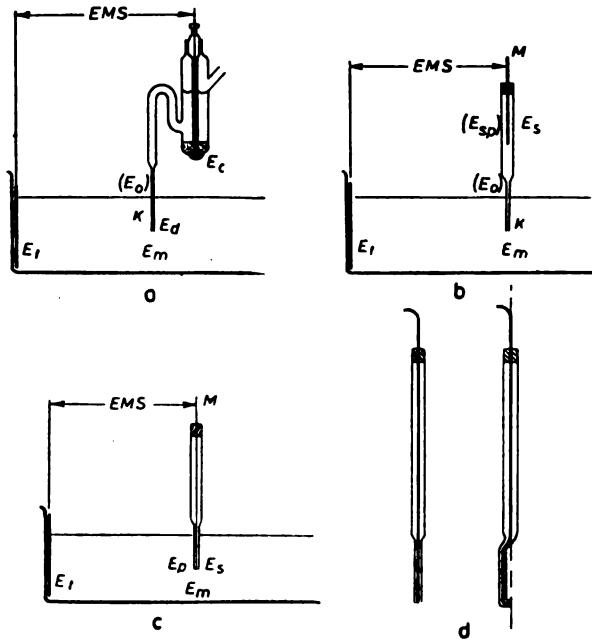
### Сонда

Електронска веза између места одређеног потенцијала на коме се мери месни потенцијал  $E_m$  и уређаја за мерење може се у принципу успоставити преко разних врста сонде. Да би сонда послужила својој намени потребно је да она својим присуством не ремети расподелу потенцијала или да је позната природа и величина грешке коју она уноси.

Према принципу на коме су засноване сонде наведене у литератури које смо испитивали могу оне да се поделе у две групе, у електродне сонде ( $E_k$ -сонда) и у металне сонде ( $M$ -сонда).  $E_c K$ -сонда (сл. 2а) је константна електрода  $E_c$  чији се електролитички мост завршава капиларом  $K$  која се својим врхом поставља на место чији се потенцијал мери.  $M$ -сонда је жица од погодне



сонда може да се употреби у две варијанте. Капиларна сонда МК-сонда (сл. 2b) састоји се од стаклене цеви завршене капиларом  $K$  која се својим завршетком ставља на жељено место. Цела цев је испуњена електролитом који се налази и у посуди за електролизу, а у горњи део ставља се жица од метала  $M$  која чини електронску везу са уређајем за мерење.  $MI$ -сонда (сл. 2c) је метална жица  $M$  чија се слободна површина пресека ставља непосредно на место у електролиту на коме се мери потенцијал, док је остали део жице изолован неким изолатором.



Слика 2 Abb.

**$E_cK$ -сонда.** При статичком мерењу одређује се разлика потенцијала између употребљене константне електроде  $E_c$  и радне електроде (напр. катоде). Измерена  $EMS$  је алгебарски збир термодинамичког потенцијала радне електроде  $E_l$ , потенцијала резултујуће поларизације  $E_p$ , потенцијала електричног поља у вакуму  $E_v$ , дифузионог потенцијала  $E_d$  на додиру електролита у посуди и у електролитичком мосту електроде и потенцијала константне електроде  $E_c$ :

$$EMS = E_l + E_p + E_v + E_d + E_c$$

Од ових потенцијала познат је потенцијал константне електроде  $E_c$ , а пошто дифузиони потенцијал може да се сведе на занемарљиву вредност, то је  $E_m = EMS - E_t - E_c$ , што значи да је за израчунавање месног потенцијала потребно да буде познат и термодинамички потенцијал радне електроде  $E_t$ , што не мора да буде увек случај.

При компензационом мерењу, треба узети у обзир омску промену потенцијала  $E_o$  у електролиту и у електролитичком мосту у коме случају је

$$E_m = EMS - E_t - E_c - E_d - E_o$$

Пошто је  $E_o$  готово увек непознато, то је употреба ове сонде могућна једино у случају ако је отпор у колу у коме је сонда толико велики, да отпор у електролиту постаје занемарљив.

*МК-сонда.* При статичком мерењу је  $EMS$  алгебарски збир термодинамичког потенцијала радне електроде  $E_t$ , резултујућег потенцијала  $E_p$ , потенцијала одређеног места електричног поља у вакуму  $E_v$  и термодинамичког потенцијала металне шипке у сонди  $E_s$ ,

$$EMS = E_t + E_p + E_v + E_s,$$

ако је у сонди исти електролит као и у посуди за електролизу, тј. ако је  $E_d = 0$ . У специјалном случају када су радна електрода и шипка у сонди од истог метала, биће  $E_t = E_s$ , па је

$$EMS = E_p + E_v + E_m.$$

Отпор електролита од отвора капиларе до металне шипке у сонди не игра улогу зато, што је електролит у капилари само једним крајем у вези са електричним пољем, па кроз њега не протиче струја. То значи да ова сонда при статичком мерењу даје месни потенцијал  $E_m$ .

При компензационом мерењу појављује се омска промена потенцијала  $E_o$  и поларизација сондине шипке  $E_{sp}$  па је уз ранији услов да је  $E_t = E_s$ ,

$$EMS = E_p + E_v + E_{sp} + E_o$$

при чему су и  $E_o$  и  $E_{sp}$  вредности потпуно неодређене, јер обе зависе од места, а  $E_{sp}$  још и од густине и времена протицања струје. Пошто је  $E_v + E_p + E_{sp} \approx E_m$ , уз услов да је  $E_o$  занемарљиво, даје ова сонда у компензационом мерењу само приближну вредност месног потенцијала.

*МI-сонда.* При статичком мерењу  $EMS$  је алгебарски збир термодинамичког потенцијала електроде  $E_t$ , резултујуће поларизације  $E_p$ , потенцијала истог места електричног поља у вакуму  $E_v$  и термодинамичког потенцијала сонде  $E_s$ ,

$$EMS = E_t + E_p + E_v + E_s,$$

У специјалном случају када су  $E_t$  и  $E_s$  једнаки биће

$$EMS = E_p + E_v - E_m,$$

што значи да сонда у овом случају мери тачно месни потенцијал  $E_m$ .

При компензационом мерењу са  $MI$ -сондом појављује се и недефинисани поларизациони потенцијал сонде  $E_{sp}$  и онда је

$$EMS = E_p + E_v + E_{sp} + E_o$$

Када је отпор у колу у коме је сонда довољно велики могу се  $E_{sp}$  и  $E_o$  занемарити, па је тада

$$EMS \approx E_m$$

што значи да компензационо мерење овом сондом даје приближну вредност месног потенцијала  $E_m$ .

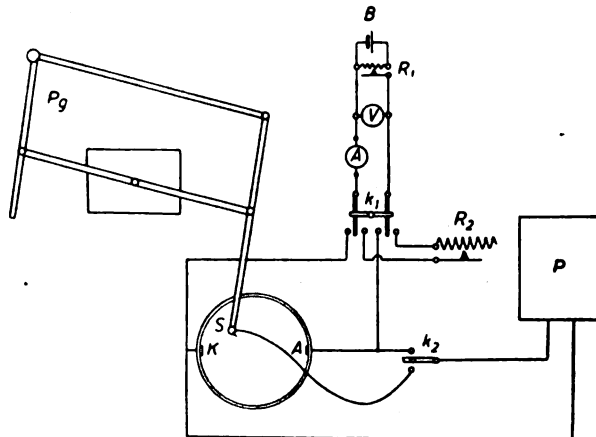
У компензационом мерењу  $MK$ -сонда има предност над  $MI$ -сондом у томе, што метал у  $MK$ -сонди може да има много већу површину него у  $MI$ -сонди, што смањује поларизацију  $E_{sp}$ .

За наша експериментална испитивања употребили смо у статичком мерењу  $MK$ - и  $MI$ -сонде са хоризонталним слободним пресеком или са савијеним врхом под углом од  $90^\circ$  (сл. 2d), што омогућује окретање сонде око осовине уз задржавање слободног вертикалног пресека на истом месту.

### Експериментални гео

#### Апаратура

На сл. 3 приказана је апаратура којом су извођена сва мерења.  $P_g$  је прецизни пантограф на чијем крају је сонда  $S$ , постављена вертикално, која се својим врхом ставља на место на коме треба измерити потенцијал. Помоћу



Слика 3 Abb.

потенциометра  $R_1$  ставља се на електроде за електролизу жељена електромотовна сила која се грубо контролише волтметром. Помоћу кључа  $K_1$

између катоде и аноде и служи за претходно уравнотежење електромоторне силе батерије *B*. Обично је катода била непосредно везана за потенциометар *P*, док је кључем *K*<sub>2</sub> везивана анода или сонда за други крај потенциометра. Према томе, мерена је увек потенцијална разлика између катоде као релативне нуле и сонде, а повремено су, контроле ради, вршена мерења и према аноди као релативној нули.

За компензационо мерење употребљаван је као потенциометар *P* инструмент фирме »Fischer«, са поделом на један милivolт и могућношћу цењења 0,2 *mV*. Као нулти инструмент употребљаван је галванометар »Lange Multiflex-MG-3«, осетљивости  $3 \cdot 10^{-9}$  *A/пог.* која је према потреби могла да се смањи десет пута. За статичко мерење потенцијала употребљавани су *pH*-метри »Radio-meter M-22 и M-3« и »Cambridge«.

За прецизности одређивање потенцијала нарочито уз површину електрода и изолатора, употребљаван је пантограф као правоугли координатни систем на тај начин, што су његове полуге биле учвршћене под правим углом, а сонда је постављана у клизач са кониусом у који се иначе ставља оловка. Помоћу кониуса могао је положај сонде да се подеси са тачношћу од 0,1 *mm*.

Посуде за електролизу биле су различитих облика и димензија и од различитог материјала (поливинил, стакло и емајлирано гвожђе) и при томе није примећен никакав специфичан утицај материјала на расподелу потенцијала у електролиту.

У нашим испитивањима водили смо сонду увек у хоризонталној равни, што значи да се таквим мерењем одређују еквипотенцијалне линије у тој равни, а не у простору и сматрамо да сви закључци изведени за појаве у равни вреде и у простору, јер је утицај треће димензије избегнут на тај начин, што су радне електроде, изолатори, зидови суда и други проводници увек постављани вертикално тако, да заузимају целу висину електролита. Тиме је постигнуто да све хоризонталне равни буду паралелне оној у којој се налази оса симетрије идеалног система, што оправдава замену мерења идеалног система у простору мерењима у равни.

У циљу отклањања евентуалног утицаја површине електролита и дна суда, налазио се пресек сонде увек на половини дубине електролита која никад није била мања од 15 *mm*.

Сва мерења извођена су без мешања електролита, 20 до 30 минута по укључењу струје, што се експерименталним проверавањем показало довољним за успостављање равнотежа у расподели струје и потенцијала у електролиту.

Експериментално испитивање појединих сонди у погледу њихове подобности за мерење месних потенцијала извршено је у повратном систему (+) *Ag/AgNO*<sub>3</sub>, *H*<sub>2</sub>*O/Ag* (—) за који су употребљени лим и жица од сребра фирме The Coleman & Bell Co. Norwood, *O.* и нитрат сребра с. р. Merck & Co. Ltd., Montreal, растворен у два пута дестилисаном води.

#### *Успостављање потенцијала сонде*

Мерења месног потенцијала извођена су на тај начин што је пантограф употребљаван као координатни систем са полугом по којој се кретала сонда са вертикалним пресеком, управним на електроду или међуелектроду. Сонда је кретала према електроди или обратно и при сваком померању за 3 или 4 *mm* мерен је њен потенцијал према некој од електрода, једном од наведених метода.

За утврђивање распореда еквипотенцијалних линија статичким мерењем месног потенцијала изабраним *MK*- и *MI*-сондама од нарочитог је значаја време успостављања потенцијала и са тим у вези репродуктивност мерења. Ово је испитивано на тај начин што је при статичком мерењу сонда кретала у електролиту по линији управној на електроду и после додира са њом враћена у почетни положај. При компензационо мерењу правац мерења потенцијала је био обратан. При кретању је сонда увек заустављана на истим местима да би се измерио потенцијал. После сваког завршеног хода у трајању од 3 до 4 минута до електроде и натраг или обратно сонда је остављана за исто време на полазном месту. Извршена мерења су показала да ово време није довољно за успостављање равнотежа у расподели потенцијала у електролиту.

на истим местима за време једног целог хода и између независних узастопних мерења. Поред тога многа експериментална одређивања, од којих се наводе само неки примери, показују да постоја разлика у понашању ове две врсте сонди, а исто тако да на репродуктивност мерења истом сондом имају утицаја и примењене методе мерења.

У таблица 1 приказани су као пример резултати мерења *MI*-сондом статичком методом.

Таблица 1 *Tabelle*

mm	I mV	d I—II	II mV	d II—III	III mV	d III—IV	IV mV	d IV—V	V mV	d V—VI	VI mV
0,0	688,0	-0,8	687,2	+0,6	687,8	± 0,0	687,8	± 0,0	687,8	- 0,8	687,0
5,0	670,0	-0,7	669,3	+1,2	670,5	- 0,7	669,8	+ 1,0	670,8	- 2,0	668,8
8,0	659,0	-1,3	657,7	+2,1	659,8	- 1,9	657,9	+ 2,0	659,9	- 3,3	656,6
10,0	650,8	-1,6	649,2	+2,5	651,7	- 3,2	648,5	+ 3,2	651,7	- 3,7	648,0
12,0	651,9	-2,1	639,8	+2,5	642,3	- 3,2	638,5	+ 4,3	642,8	- 5,0	637,8
14,0	631,8	-4,0	637,8	+4,2	632,0	- 5,0	627,0	+ 5,0	632,0	- 6,0	626,0
16,0	620,2	-8,9	611,3	+9,7	621,0	-11,0	610,0	+11,0	621,0	-10,0	611,0
16,4	594,0				594,0				594,0		

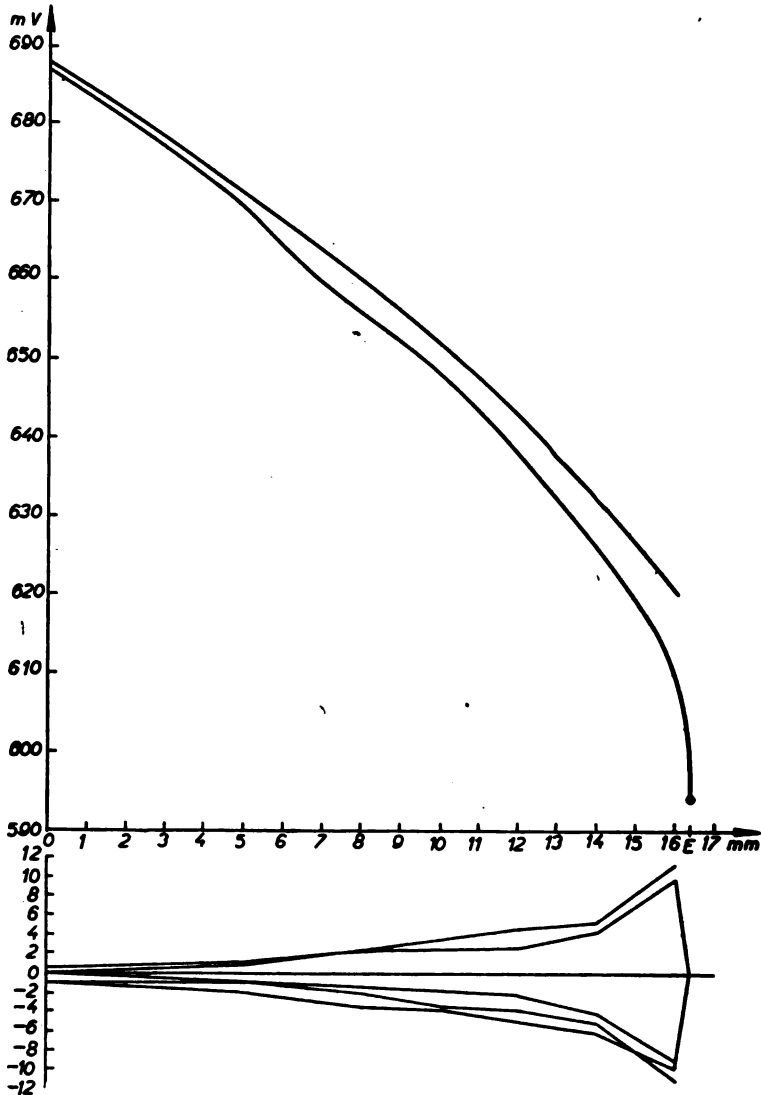
Разлике *d* (таблица 1) између потенцијала колона I и II, II и III итд. показују да сонда у повратку од електроде која има најнегативнији потенцијал мери на истим местима негативније потенцијале, него ли у одласку ка електроди. Међутим, при следећем приближавању електроди потенцијали су позитивнији него при претходном удаљавању од ње. При укључивању отпора од 15  $M\Omega$  у коло струје у коме се налази сонда, разлике *d* добијене компензационим мерењем су мање, него при мерењу без великог отпора. Резултати мерења приказани су графички (сл. 4 и 5) и дају само граничне криве које показују да се *MI*-сонда понаша слично при примени обе методе мерења, при чему статичка метода пружа већу сигурност.

Мерења капиларном сондом при статичком мерењу (сл. 6) знатно су несигурнија од мерења другим сондама, а потенцијал електроде мерен додиром њене површине капиларним врхом знатно је позитивнији од потенцијала који се добија додиром *MI*-сондом. Исто показују и резултати на сл. 7 са знатно негативнијим потенцијалима од анодног при компензационом мерењу. Међутим, капиларна сонда при компензационом мерењу месног потенцијала даље од електроде даје резултате који се најбоље репродукују.

Ако се при статичком мерењу месног потенцијала *MI*-сондом, за разлику од других мерења, при ходу сонде кроз електролит

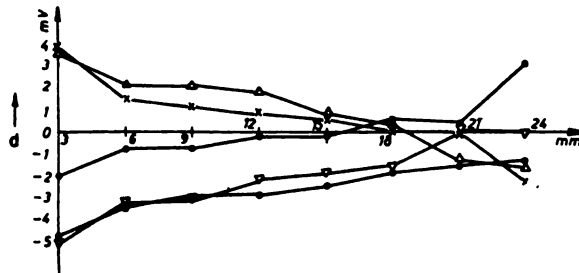
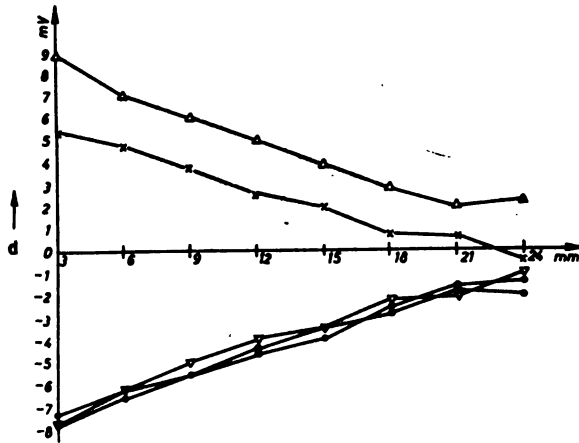
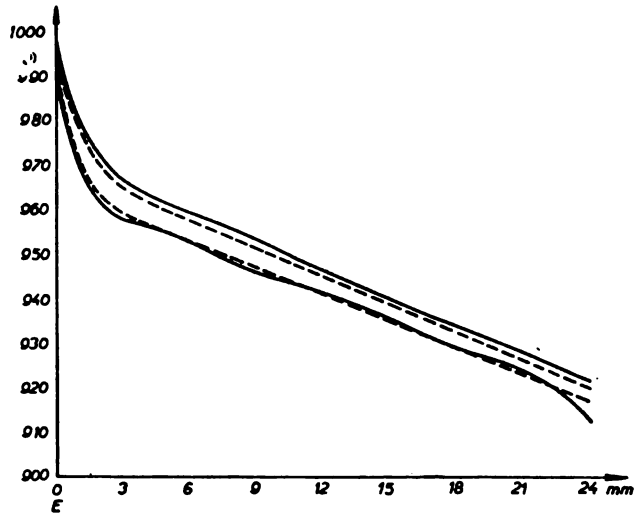
### Механички утицај сонде

Присуство сонде у електричном пољу у електролиту изазива поремећај у распореду струјних линија и еквипотенцијала. Изолатор којим је обавијена сонда у ужем смислу размиче струјне



Слика 4 Abb.

линије и оне га заобилазе да би сачувале свој континуитет, због чега се еквипотенцијале које су управне до струјне линије завршавају

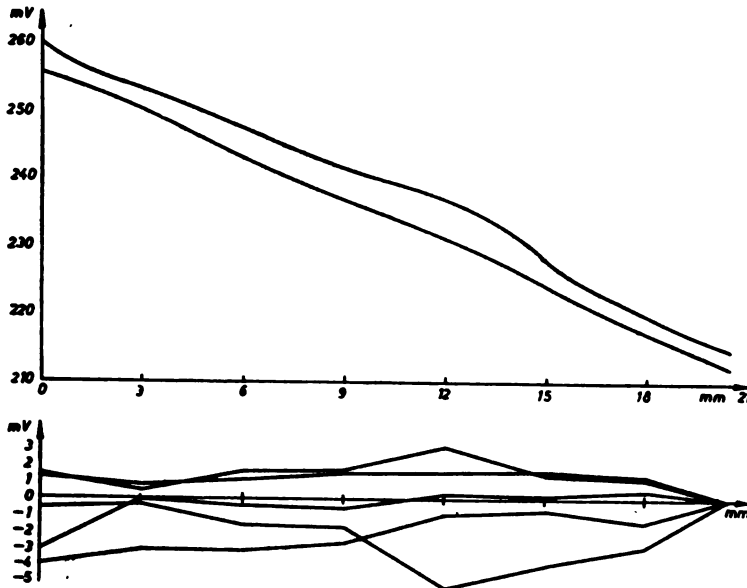


Слика 5 Abb.

У циљу бољег упознавања овог утицаја сонде при статичком мерењу потенцијала направљен је увећан

залепљеног за дно суда, на чијој се горњој кружној површини пречника  $24\text{ mm}$  налазила затопљена кружна плочица од сребра, пречника  $15\text{ mm}$ . Однос на ова два пречника одговарао је односу пречника  $0,8$  и  $0,5\text{ mm}$  употребљаване сонде и жице у њој. У  $0,01\text{ M}$  раствору сребронитрата, у коме су вршена сва испитивања, успостављено је хомогено електрично поље у погледу густине струје.

Распоред и облик еквипотенцијала сниман је  $MI$ -сондама са хоризонталним пресеком. Сонда је кретана у равни  $0,1\text{ mm}$  изнад површине модела сонде.



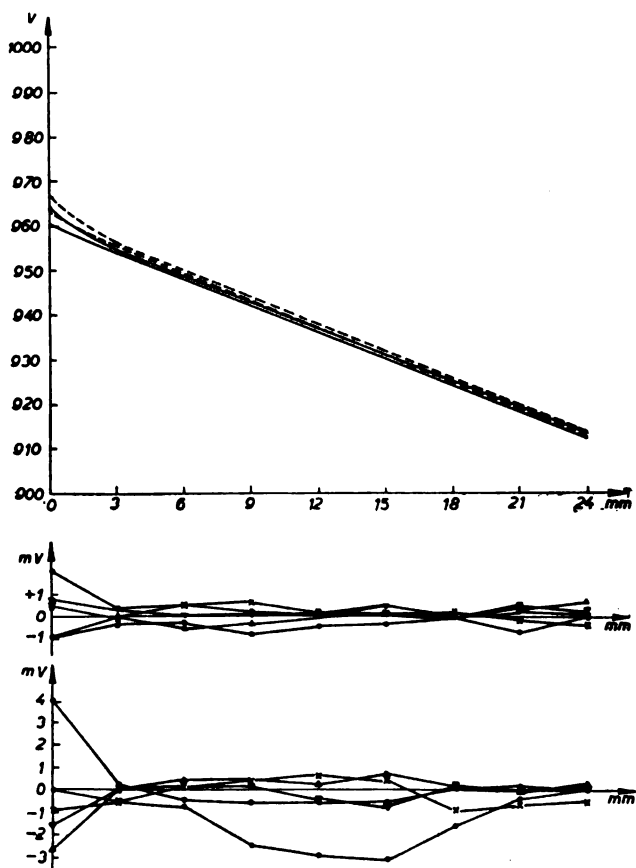
Слика 6 Abb.

На сл. 9 је приказан распоред експериментално одређених еквипотенцијала и конструисаних струјних линија из чега се види да се појављује мало симетрично прикупљање еквипотенцијала, односно размицање струјних линија. Потенцијал плочице од сребра, мерен додиром сонде, једнак је потенцијалу еквипотенцијале која пролази преко средине плочице, што значи да мали симетрични поремећај не учиче на тачност мерења. Пошто је у овом случају градијент потенцијала износио  $2\text{ mV/mm}$ , то се може закључити да грешка која се појављује при употреби сонде пречника  $0,8\text{ mm}$  лежи испод границе осетљивости методе мерења.

Утицај сонде са вертикалним пресеком на распоред еквипотенцијала показује сл. 10. Модел сонде је био у облику паралелограма чија је страна, ширине  $24\text{ mm}$ , била паралелна електродама и на њој се налазила причвршћена плочица од сребра, ширине  $15\text{ mm}$ , која је претстављала пресек сонде. Висина модела зачи-



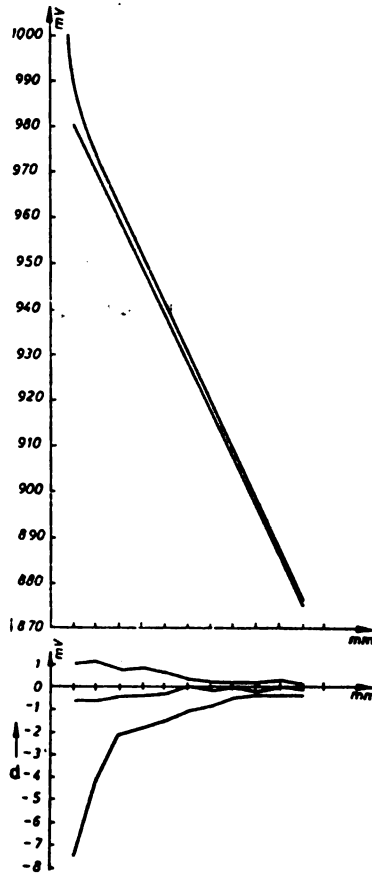
струјне линије обилазе око сонде која не проводи струју и да се због тога даље еквипотенцијале приближавају површини сонде. Потенцијал пљочице од сребра, мерен додиром сонде, позитивнији је од еквипотенцијали на којој лежи модел окренут према аноди и одговара еквипотенцијали која додирује пљочицу од сребра у средини ( $530 \text{ mV}$  наместо  $500 \text{ mV}$ ). Из овога произлази да сонда са вертикалним пресеком мери потенцијал удаљен од њене слободне површине. Пошто димензије мерне сонде могу бити око 30 пута мање од димензија испитаног модела дозвољена је претпоставка да је грешка практично довољно мала да се и ова врста сонде може корисно употребљавати.



Слика 7 Abb.

Сл. 11 претставља модел капиларе која по *Haber-Luggin*-у служи за мерење потенцијала електроде, употребљене у статичком мерењу. Спољна ширина модела је  $24 \text{ mm}$ , а састављен је од стаклених плоча дебљине  $2 \text{ mm}$  заштитних за дно суда. Еквипотенци-

отвор капиларе јер она не проводи струју и зато се њеном отвору приближава удаљена еквипотенцијала и саопштава целом електролиту у њој свој потенцијал од  $797\text{ mV}$ , што показује да се капиларна сонда понаша као MI-сонда са вертикалним пресеком.

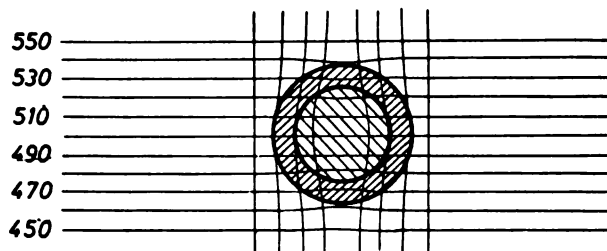


Слика 8 Abb.

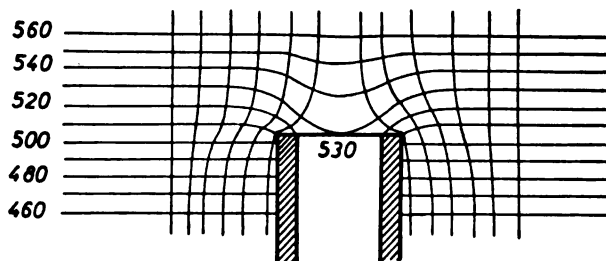
### Дискусија резултата

Као што показују систематска испитивања, поред поларизације сонде која може у извесној мери да измени вредност мерених потенцијала, знатну улогу при мерењу месног потенцијала игра инертност успостављања потенцијала на њој. Ако се сонда доведе брзо са места позитивнијег потенцијала на место негативнијег потенцијала у електролиту, измериће се на томе месту позитивнији потенцијал од стварног и обратно. Остане ли сонда у новом положају на миру 15 до 30 минута, у зависности од услова, мења се њен потенцијал постепено док не достигне вредност која

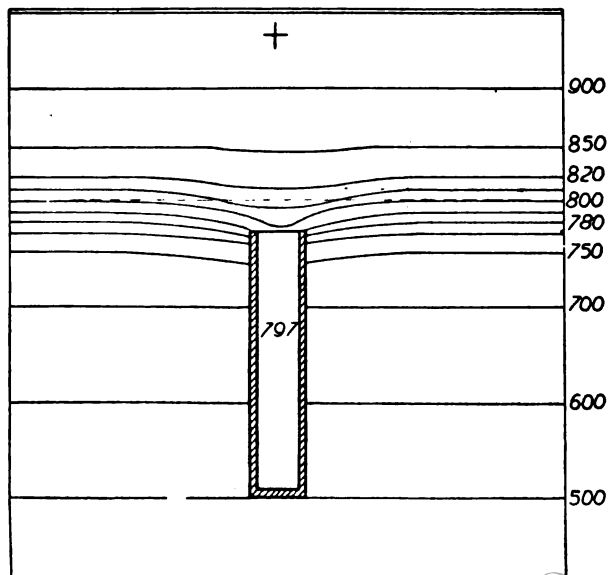
»повлачи« потенцијал са претходног места. Померањем сонде разара се електрични двојни слој који се образовао на испитиваном месту да би се на другом месту образовао нов измењени двојни



Слика 9 Abb.



Слика 10 Abb.



слој. Овај процес разарања успостављене равнотеже на металној површини сонде и успостављања нове равнотеже показује извесну инертност, због чега треба да прође дуже или краће време да би сонда добила свој коначни потенцијал на одређеном месту у електролиту. Сонда се између електрода понаша као кондензатор који се на одређени начин пуни и мења своје наелектрисање при померању с једног места на друго. Ова изразита особина сонде ограничава брзину кретања сонде при мерењу месног потенцијала и условљава тачност мерења месног потенцијала.

У прилог овом мишљењу да узрок »повлачењу« потенцијала није само поларизација која се може мењати од места до места, говори опажање да се »повлачење« потенцијала изразито појављује и при статичком мерењу потенцијала.

Грешка у мерењу месног потенцијала која потиче од његовог »повлачења« је, међутим, без обзира на брзину кретања сонде кроз електролит занемарљиво мала када се сонда креће по екви-потенцијали, што је од нарочитог значаја за испитивање електричног поља сила у електролиту под различитим условима.

Присуство сонде обавијене изолатором у електролиту у електричном пољу сила, нарочито при статичком мерењу, изазива поремећај у распореду струјних и екви-потенцијалних линија размичући струјне линије, што изазива као последицу то, да се екви-потенцијале завршавају управно на површини изолатора. При мерењу сондом са хоризонталним пресеком овај утицај сонде не уноси грешку у резултате мерења, зато што се поремећај струјних линија не преноси у знатнијој мери на хоризонталну површину електроде у којој се налази хоризонтална слободна површина метала. При употреби сонде са вертикалном слободном површином метала, пак, поремећај екви-потенцијалних линија може знатно да утиче на резултат мерења. Пошто ова сонда, као што је показано, увек прима потенцијал екви-потенцијале удаљене од њене површине, то грешка мерења не зависи само од њених димензија, већ и од градијента потенцијала. Због знатно већег градијента потенцијала у непосредној околини електроде од градијента у електролиту, мора при мерењу сондом са вертикалним пресеком у близини електрода овај фактор као извор грешке да буде у сваком случају узет у обзир.

Функцију капиларе по *Haber-Luggin*-у, прислоњене управно или под углом на површину електроде чији се потенцијал мери, испитивали су, поред других, и *Piontelli* са сарадницима на увећаном моделу (5—11). Наша испитивања на моделу показују да она никад не мери потенцијал електроде, већ увек месни потенцијал у електролиту који се налази даље или ближе површини електроде. Колико ће се дубоко ући у дифузиони слој електроде зависи од положаја капиларе, али ова испитивања показују да капилари саопштава потенцијал једна од удаљенијих екви-потенцијала која може бити и из дифузионог слоја. Једино у случају када се капилара залепи за површину електроде, тако да не постоји слободна површина

## И з в о г

Извршено је испитивање капиларне сонде и двеју варијанти металне сонде, као и *Haber-Luggin*-ове капиларе у погледу њихове употребљивости за мерење месног потенцијала и утврђивање распореда еквипотенцијалних линија у електролиту и електричном пољу сила. У вези са тим теориски је разматран месни потенцијал и анализиране су поларизације и теориски могуће појаве потенцијала при мерењу месног потенцијала разним сондама статичком и компензационом методом мерења.

Теориска анализа и експериментална мерења су показала да метална сонда у изолатору, са слободним пресеком у електролиту, има предност над осталим сондама зато што при примени статичке методе мери месни потенцијал у датој тачки уз услов да су сонда, радне електроде и катјон у раствору од истог метала. Сонда са хоризонталним пресеком има предност над сондом са вертикалним пресеком зато што ова друга уноси у мерење малу грешку, јер мери потенцијал који је даљи од места на коме се она налази.

Капиларна сонда са хоризонталним пресеком и жицом од истог метала од кога су и радне електроде може да се употреби са довољном тачношћу у статичком мерењу, водећи рачуна о споријем успостављању равнотеже између ње и електролита. Иста сонда са вертикалним пресеком није за препоруку, јер помоћу ње није могуће мерити стварни потенцијал електроде, ни при непосредном додиру са електродом, јер она увек мери месни потенцијал у електролиту у близини површине електроде.

*Haber-Luggin*-ова метода мерења потенцијала електроде помоћу прислоњене капиларе уз њену површину даје само приближну вредност потенцијала. Грешку коју уноси капилара није могуће оценити, јер она зависи од градијента потенцијала у слоју уз электроду, од величине и облика капиларе и њеног положаја према површини електроде.

У свима случајевима опажен је феномен »повлачења потенцијала« при покретању сонде у електролиту, уколико између два застопања мерења не прође толико времена колико је потребно за потпуно успостављање равнотеже на сонди.

Тачност мерења и репродуктивност су обрнуто сразмерни брзини кретања сонде и градијенту потенцијала.

Грешка мерења је, без обзира на брзину кретања сонде, занемарљиво мала када се сонда креће по еквипотенцијали, што је од нарочитог значаја за испитивање електричног поља сила у електролиту под разним условима.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Bestimmung der Ortspotentiale im Elektrolyten

von

Panta S. Tutundžić und Ivan Bajalović

Es wurde die Untersuchung der Kapillarsonde und zwei Varianten der Metallsonde, sowie der Haber-Luggin'schen Kapillare in Bezug auf ihre Anwendungsmöglichkeit für die Messung der Ortspotentiale und Bestimmung der Verteilung der Äquipotentiallinien im Elektrolyten im elektrischen Stromfeld ausgeführt. Dabei wurde auch das Ortspotential theoretisch begründet und es wurden auch die Polarisationen und theoretisch möglichen Potentiale beim Messen der Ortspotentiale mittels verschiedener Sonden, sei es durch statische, sei es durch Kompensations-Messmethode, besprochen.

Die theoretische Analyse und experimentellen Messungen haben gezeigt, dass eine Metallsonde in einem Isolator, mit freier Schnittfläche im Elektrolyten, einen Vorteil vor anderen Sonden hat, weil sie bei Anwendung der statischen Methode wahres Ortspotential an gewünschter Stelle im Elektrolyten misst, unter der Bedingung, dass die Sonde, die Arbeitselektroden und das Kation im Elektrolyten vom gleichen Metall sind. Eine Sonde mit horizontaler Schnittfläche hat den Vorteil vor einer Sonde mit vertikaler Schnittfläche, weil diese einen kleinen Fehler verursacht, indem sie ein entfernteres Potential von dem Ort, an dem sie sich befindet, misst.

Die Kapillarsonde mit horizontaler Schnittfläche und einem Metalldraht aus dem gleichen Metall aus dem auch die Arbeitselektroden sind, kann bei statischer Messung auch mit genügender Genauigkeit gebraucht werden, wobei eine trägere Gleichgewichtseinstellung im Elektrolyten in Betracht gezogen werden muss. Dieselbe Sonde mit vertikaler Schnittfläche ist nicht zu empfehlen, da sie kein wahres Potential der Elektrode auch bei unmittelbarer Berührung angibt, weil sie immer das Ortspotential im Elektrolyten in der Nähe der Elektrodenoberfläche misst.

Die Haber-Luggin'sche Kapillare gibt nur den ungefähren Potentialwert der Elektrode an. Der Fehler ist schwer abzuschätzen, da er vom Potentialgradienten in der Schicht an der Elektrode, von der Grösse und der Form der Kapillare und ihrer Lage an der Elektrodenoberfläche abhängt.

In allen Fällen wurde ein Phänomen des „Mitziehens“ des Potentials bei der Bewegung der Sonde im Elektrolyten beobachtet, soweit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen nicht soviel Zeit vergeht, wieviel für die Einstellung des Gleichgewichtes an der Sonde nötig ist.

Die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ortspotentiale

Der Messfehler ist vernachlässigbar, ungeachtet der Bewegungsschnelligkeit der Sonde, im Falle, dass sich die Sonde längs einer Äquipotentiale bewegt, was eine besondere Bedeutung für die Untersuchung eines elektrischen Feldes im Elektrolyten unter verschiedenen Bedingungen hat.

Technologische Fakultät  
 Institut für Physikalische Chemie  
 und Elektrochemie  
 Pharmazeutische Fakultät  
 Institut für Physikalische Chemie  
 Beograd

Eingegangen den 1. August 1956.

#### Литература

- 1) *Adams, W. G.*, Proc. Royal Soc., **24**, 1 (1976)
- 2) *Lukens, H.*, J. Electrochem. Soc., **67**, (1935)
- 3) *Reed, C. A., Schriever, W.*, J. Chem. Phys., **17**, 935 (1949)
- 4) *Barnartt, S.*, J. Electrochem. Soc., It., **99**, 549 (1952)
- 5) *Piontelli, R., Bianchi, G.*, Gaz. Chim. **79**, 646 (1949)
- 6) *Piontelli, R., Bianchi, G.*, Gaz. Chim. It., **80**, 581 (1950)
- 7) *Aletti, R., Bertocci, U., Bianchi, G., Guerci, C., Piontelli, R., Poli, G., Seravalle, G.*, CITCE Compt. rend. reunion, **1951**, 30
- 8) *Piontelli, R., Bianchi, G., Aletti, R.*, Z. Elektrochem., **56**, 86 (1952)
- 9) *Piontelli, R., Bertocci, U., Bianchi, G., Guerci, C., Poli, G.*, Z. Elektrochem., **58**, 86 (1954)
- 10) *Piontelli, R., Bianchi, G., Bertocci, U., Guerci, C., Rivolta, B.*, Z. Elektrochem., **58**, 54 (1954)
- 11) *Piontelli, R.*, Rend. Ist. Lombardo, **88**, 51 (1955)
- 12) *Meunier, L., Germain, P.*, CITCE Compt. rend. reunion, **1951**, 263
- 13) *Машовец, В. П.*, Жур. прикл. хим., **23**, 66 (1950)

## ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ РАСПОДЕЛЕ ПОТЕНЦИЈАЛА У ЕЛЕКТРОЛИТУ ЗА ВРЕМЕ ЕЛЕКТРОЛИЗЕ

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и ИВАНА БАЈАЛОВИЋА

Расподела потенцијала и густина струје у електролиту и на електродама за време електролизе студирана је и теориски и практично најчешће с намером да се разјасне извесне неправилности које се јављају при електролитичком таложењу метала на катоди.

Досада је објављен релативно мали број радова који третирају питање расподеле потенцијала у електролиту са теориске тачке гледишта.

Поред експерименталног третирања постављених проблема постоји неколико покушаја да се утврди општа законитост расподеле потенцијала, који нису дали жељене резултате. *W. G. Adams* (1) у врло обимном раду третира геометријским путем велики број случајева који се међу собом разликују. На основу постигнутих резултата *Adams* изводи извесне закључке и показује да се за две линиске електроде које стоје вертикално и заузимају целу висину електролита расподела еквипотенцијалних површина, које су цилиндричне, може приказати изразом:

$$E = C - A (\log r - \log r')$$

где су  $r$  и  $r'$  управна растојања неке тачке у еквипотенцијалној површини од електрода.

*H. Lukens* (2) се служи истом методом као и *Adams* и добија исте дијаграме расподеле потенцијала у разним електролитима са платинским електродама и у танком металном листу.

*Kangro* и *Wagner* (3) испитују важност једначине  $-\frac{dD}{dx} = K.Dx$

за расипање струјних линија у простору ван паралелних равних електрода, и налазе да константа  $K$  није константна.

*Reed* и *Schriever* (4) једини претпостављају да се електролит понаша аналогно разређеном гасу, тј. да постоје зоне у којима преовлађује једно изелектрисање над другим. Помоћу *Poisson*-ове



методом рада они утврђују криволиниску расподелу потенцијала између равних паралелних електрода, чија је површина једнака површини пресека електролита.

*L. Meunier* и *P. Germain* (5) сматрају да је расподела потенцијала у танком слоју угљеног праха иста као и у електролиту, и на тај начин проверавају неке случајеве које третирају *Piontelli* и *Bianchi*.

*В. П. Машовец* и *Форсблом* (6) дају једначину расподеле потенцијала у електролиту, у којој се налазе симболички означене функције које претстављају утицај појединих фактора на расподелу потенцијала. Једначина је само симболичка и има само квалитативно значење.

*Форсблом* (7) разрађује графичку методу за одређивање расподеле потенцијала у било ком случају, али не даје никакву експерименталну потврду своје методе.

*S. Ishizaka* (11) испитује еквипотенцијалне линије и расподелу густине струје у вези са пренапеташћу на електродама, а *S. Ishizaka* и *H. Matsuda* (12, 13) студирају расподелу струјних линија и густину струје на електродама у ћелијама разних облика и утицај пренапетости и омског отпора електрода, дајући и математичку интерпретацију својих мерења.

По нашем мишљењу у неким од ових радова има неадекватно постављених експеримената који су зато дали и нетачне резултате који не могу да задовоље и зато смо приступили изучавању фактора за које сматрамо да имају битан утицај на расподелу потенцијала у електролиту за време електролизе, у намери да упознамо што тачније и потпуније тај утицај физичких фактора и да дођемо до потпуније слике стања у електролиту за време електролизе.

### Експериментални рад

#### Метода мерења

Апаратура и методика мерења и рада детаљно су приказане раније (8). На основу већ извршених испитивања (8) употребили смо за мерење месног потенцијала  $E_m$  у електролиту  $M$ -сонду са жицом од метала чији је јон у раствору и од кога су и радне електроде. Сонде су имале слободан хоризонталан пресек за сва мерења у електролиту, односно слободан вертикалан пресек за мерење у близини површине електроде.

Мерења су вршена само статичком методом, а као потенциометри служили су  $pH$ -метри Radiometer M 3 и M 22.

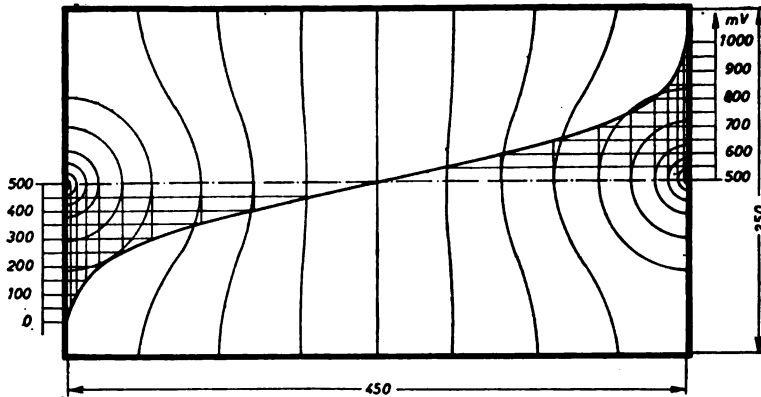
Сва испитивања су изведена на системима  $(^+)M / M^{n+} / M^{(-)}$  са електродама од сребра и бакра у воденим растворима кореспондентних јона.

#### Утицај густине струје у електролиту на расподелу потенцијала

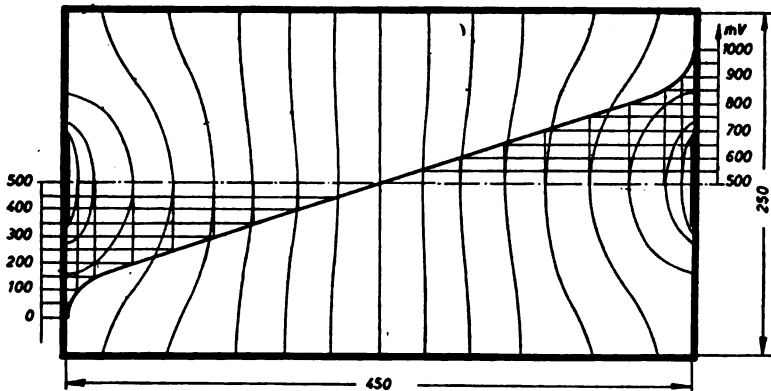
У циљу ближег упознавања утицаја густине струје у електролиту на расподелу потенцијала, изводили смо електролизе 0,01  $M$  раствора  $AgNO_3$  у посуди облика паралелопипеда, висине 15  $mm$ , са електродама разних облика и површина при  $EMS$  између електрода од 1000  $mV$ .

На сл. 1 приказана је расподела потенцијала у електролиту између вертикалних електрода од сребрне жице, постављених на

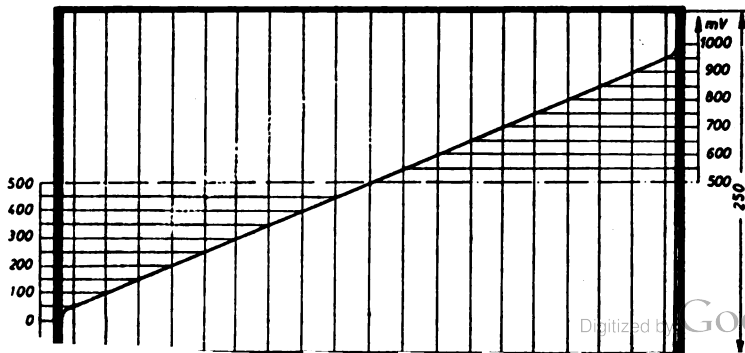
која спаја електроде дата је кривом која има превојну тачку на средине посуде. Ова крива показује да градијент потенцијала расте са приближавањем електродама. Сл. 2 показује расподелу



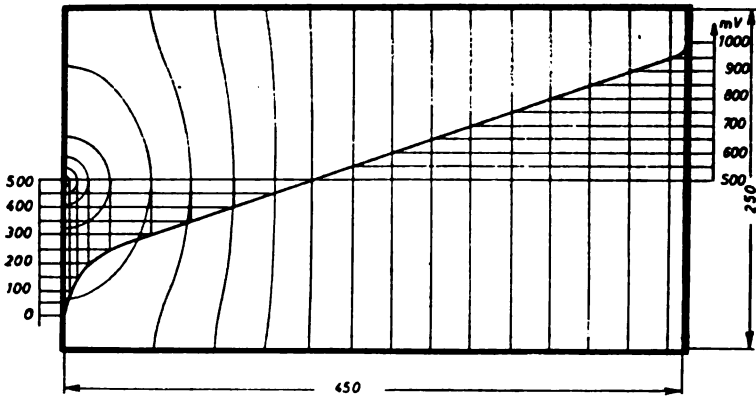
Слика 1 Abb.



Слика 2 Abb.

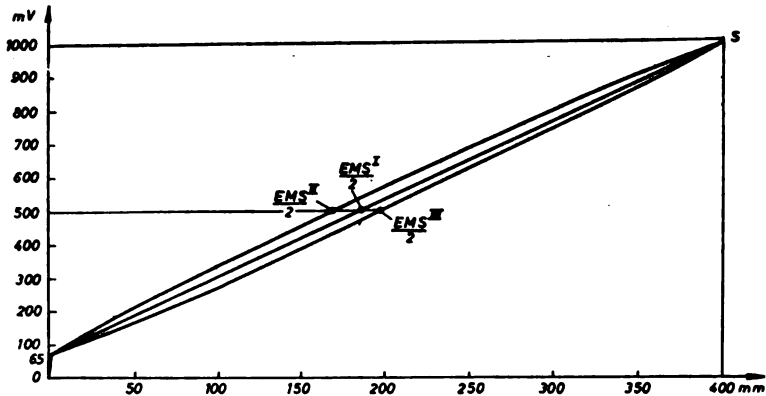


потенцијала у електролиту између електрода од сребрног лима чија је ширина једнака четвртини ширине посуде. Крива потенцијал-растојање, показује да је и у овом случају расподела криволиниска, али само близу електрода, док је у средини скоро права.



Слика 4 Abb.

У случају да електроде покривају целу површину краћих страна посуде расподела потенцијала је потпуно праволиниска све до непосредно уз електроде (сл. 3).



Слика 5 Abb.

Утицај густине струје је нарочито очигледан ако је једна електрода од вертикалне жице а друга покрива потпуно другу страну посуде. Расподела потенцијала према електроди од жице је у томе случају криволиниска, док је у супротном правцу праволиниска (сл. 4).

Утицај густине струје у електролиту опажа се не само при различитим ширинама електрода, већ и при различитим дубинама

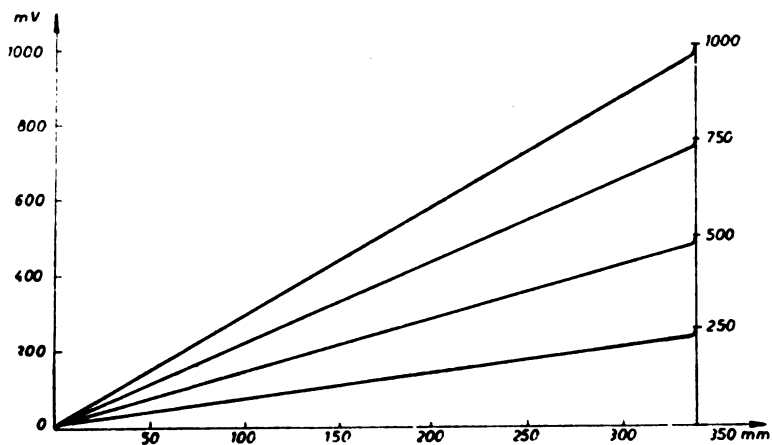
краће стране целом својом дужином покривене електродама. Површина раствора је била 2 *mm* изнад горње ивице електрода, тако да је при нагињању посуде под електролитом остајала увек иста површина електрода. Средња, права линија приказује праволиниску расподелу у случају када је посуда постављена хоризонтално. Ако се посуда нагне на страну аноде за 36' добија се горња, конвексна крива, а при истом нагибу на страну катоде добија се доња, конкавна крива. Тачка  $EMS/2$  у првом случају померена је према катоде која је у плићем делу, а у другом према аноди, која је у том случају у плићем крају. Обе криве и померање тачке  $EMS/2$  показују да је градијент потенцијала у плићем делу већи, јер је ту већа и густина струје у електролиту. Густина струје на електродама у сва три случаја је остала иста, јер се површина електрода није мењала.

#### *Утицај поларизације електрода на расподелу потенцијала*

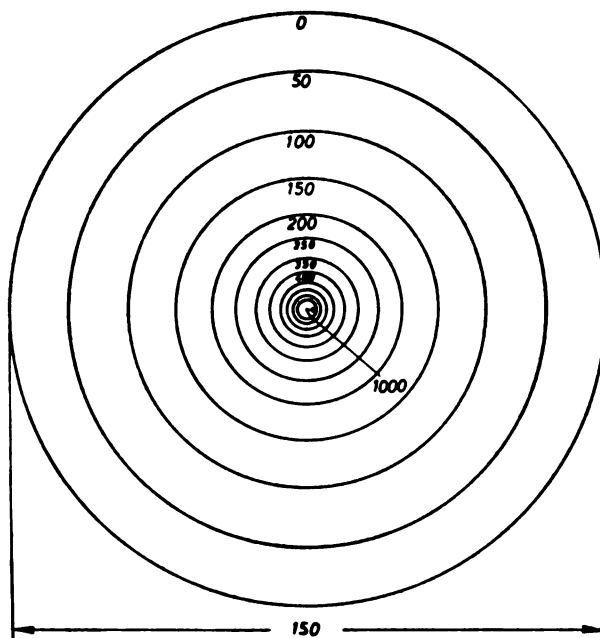
У случајевима када је густина струје у електролиту свуда иста, а тако исто и густина струје на електродама, онда је расподела потенцијала праволиниска (сл. 3 и 5) али није и симетрична, тј.  $EMS/2$  на сл. 5 није на половини растојања од електрода  $L/2$ , већ је померена у правцу катоде, а потенцијал у тачки  $\frac{L}{2}$  је за 30 *mV* позитивнији, него што би било при симетричној расподели. Екстраполацијом праве (сл. 5) до ординате положаја катоде ( $L=0$ ), добија се као поларизациони потенцијал катоде  $E_{pk} = +65 \text{ mV}$ , а екстраполацијом до ординате аноде ( $L=400 \text{ mm}$ ), добија се  $E_{pa} = -5 \text{ mV}$ , као поларизациони потенцијал аноде. Џог различитих вредности поларизационих потенцијала  $E_{pk}$  и  $E_{pa}$ , права је подигнута и сече ординату  $L/2$  на позитивнијем потенцијалу од 500 *mV*. Разлика од +30 *mV* у  $\frac{L}{2}$  добија се као половина збира поларизационих потенцијала обеју електрода:  $\frac{1}{2}(65-5)=30 \text{ mV}$ .

На сл. 6 приказане су расподеле потенцијала у правоугаоној пуди димензија 340×250 *mm* са сребрним електродама које покривају краће стране посуде, у 0,01 *M* раствору  $AgNO_3$ , при  $EMS = 1000, 750, 500$  и 250 *mV*. Све четири праве пружене до  $l=0$  секу ординату положаја катоде на +12,5 *mV* док ординату положаја аноде секу за 21 *mV* негативниј од  $EMS$ , што значи да је  $E_{pk}=12,5$  а  $E_{pa}=-21 \text{ mV}$ . С обзиром на релативно малу промену густине струје на електродама у сва четири случаја, биле су промене поларизација електрода за нас немерљиве и зато су добијени исти поларизациони потенцијали аноде и катоде.

систему  $(+)Cu/Cu^{2+}/Cu^{(-)}$  било померено према катоди. Растојање  $EMS/2$  од  $L/2$  све је веће уколико је  $EMS$  мања, зато што разлика у  $L/2$  остаје иста без обзира на  $EMS$ , јер је једнака половини збира поларизационих потенцијала обеју електрода.

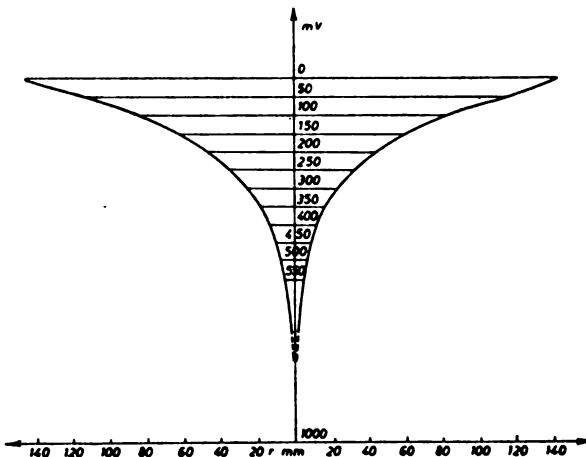


Слика 6 Abb.



Слика 7 Abb.

**Једначина расподеле потенцијала у електролизу.** На основу многобројних изведених експерименталних испитивања под разним условима, од којих наводимо само неке, могли смо да изведемо једначине расподеле потенцијала у електролиту за два специјална случаја, и то за расподелу потенцијала у округлој посуди у којој се катода од сребра налази на унутрашњем кружном ободу, а анода од сребрне жице у центру круга и за хомогену расподелу струје између електрода које захватају цео пресек електролита. На сл. 7 приказана је расподела потенцијала у округлом суду, у 0,01 M раствору  $AgNO_3$  при  $EMS=1000 mV$ . У овом случају су екипотенцијале концентрични кругови чије се растојање смањује ка центру круга. Расподела потенцијала по једном пречнику претстављена је двома гранама равностране хиперболе (сл. 8),



Слика 8 Abb.

али није потпуно симетрична због поларизације електрода и вредност  $EMS/2$  не лежи на осовини хиперболе, него је померена ка аноди. Пошто је овај утицај поларизације релативно мали, то се на овај случај може са довољном тачношћу да примени једначина коју даје теорија поља

$$E_m = A \log r + C$$

иако она не обухвата поларизационе потенцијале електрода. На основу експериментално добивених података (сл. 8) извели смо емпириску једначину

$$E_m = 355,2 \log r - 582,5$$

помоћу које су израчунати потенцијали тачака чији су потенцијали били одређени и експериментално (таблица 1). Добивене вредности

За случај хомогене расподеле струје између електрода које захватају цео пресек електролита, при чему је расподела ван дифузионих слојева електрода праволинска, може она да се изрази једначином

$$E_m = \frac{EMS - E_{pa} - E_{pk}}{L} l + E_{pk}$$

где је  $L$  растојање између електрода, а  $l$  растојање посматране тачке од катоде, чији је термодинамички потенцијал узет као

Таблица 1 *Tabelle*

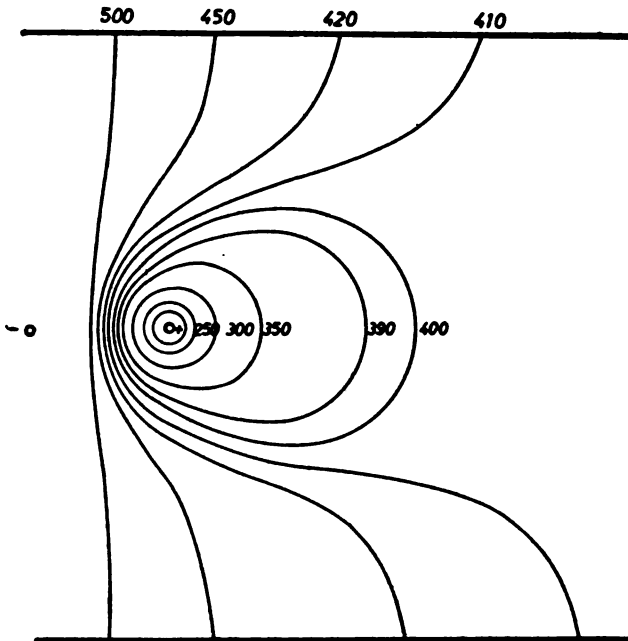
ЕКСПЕР.	РАЧУНСКИ
EXPERIM.	BERECHNET
1000	995,5
979	966,8
952	954,3
923	922,5
883	833,9
832	832,7
753	755,2
693	694,3
596	592,2
302	261,8
237	160,8

релативна нула. Ова једначина даје стварну расподелу потенцијала у електролиту, јер води рачуна и о поларизационим потенцијалима електрода.

### Дискусија резултата

У случају да се две вертикалне електроде од жице налазе на релативно малом растојању, с обзиром на димензије посуде (сл. 9), онда је највећа густина струје у близини праве која спаја електроде, и опада са удаљењем од ње. Еквипотенцијалне линије се налазе и иза аноде, мада је у томе простору градијент потенцијала врло мали, што значи да је цео електролит испуњен струјним линијама. Деформација еквипотенцијала је последица утицаја зидова посуде од изолатора који није постављен по струјној линији и оне у близини зидова у све већој мери узимају правац паралелан њиховој површини, тако да су у граничној површини паралелне зидовима посуде. Због тога се еквипотенцијале завршавају управно на зидовима посуде. Када се електроде налазе уз зид округле посуде (сл. 10), онда он не ремети расподелу потенцијала, јер се у томе случају налази на кружној струјној линији која пролази кроз обе електроде и има центар на половини растојања између

јер у оба случаја могу оне да се третирају као да се продужавају у бесконачност. Закључак до кога смо на основу ових испитивања дошли, да исецање из бесконачног простора проводником постављеним по екипотенцијали не изазива промене у пољу, вреди стриктно једино у случају ако може да се сматра да су електроде неполаризоване.



Слика 9 Abb.

*Adams* (1) и *Lukens* (2) сматрају да је идеализована расподела потенцијала приказана на сл. 10, која одговара расподели потенцијала на металном листу, исто таква и у електролиту када се вертикалне електроде од жице налазе уз унутрашњи зид посуде. Међутим, наша испитивања расподеле потенцијала у електролиту под истим геометриским условима показују да је уствари расподела потенцијала несиметрична и да је напр. екипотенцијала  $\frac{EMS}{2}$

померена према аноди или катоди зависно од врсте система и услова рада, као што је показано на сл. 5 и 6. Из тога разлога екипотенцијала  $\frac{EMS}{2}$  неће бити права, већ лук конкаван према

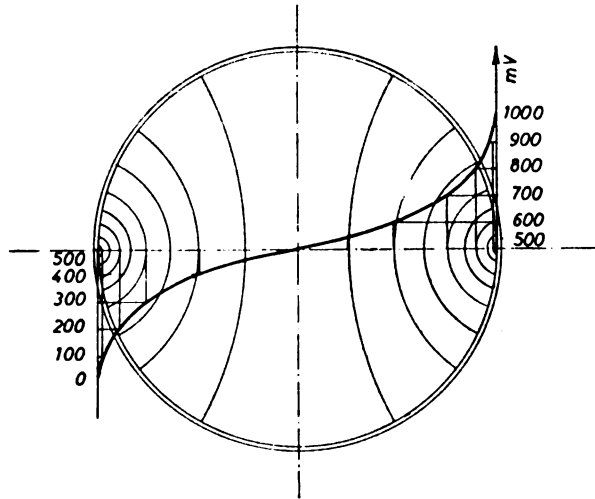
једној или другој електроди. Та несиметричност која постоји и у повратним системима типа  $(+)M/M^{n+}/M^{(-)}$  је разлог зашто не може

ла се на електролите примени позната једначина  $E = C + A \log \frac{r_2}{r_1}$

симетрична расподела потенцијала

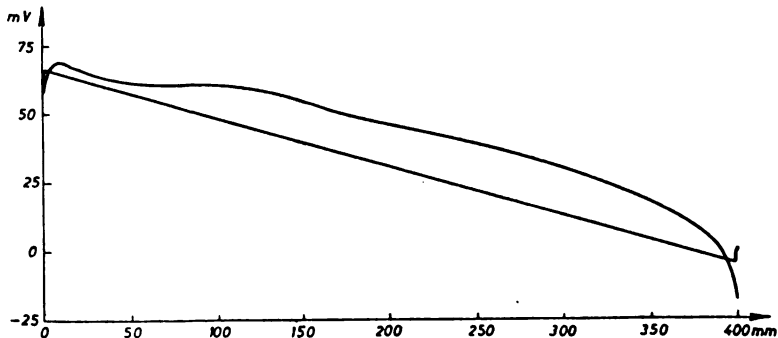


могућност поларизације електрода. Због поларизације електрода и у повратним системима су отстапања врло знатна и утолико већа, уколико је *EMS* мања, док у неповратним системима једначина не омогућује ни грубу приближност.



Слика 10 Abb.

Све ово јасно показује да се испитивања на металном листу (1, 2), угљеном праху (5) или у електролиту уз примену наизменичне струје у циљу отклањања поларизације (9), не могу преносити по аналогији на системе са електролитом, пошто ни у једном од наведених случајева не долази до изражаја утицај поларизационих потенцијала електрода на расподелу потенцијала у електролиту.



Слика 11 Abb.

При нашим испитивањима нисмо имали потребе да претпоставимо постојање »просторног наелектрисања« (space charge) као *Reed* и *Schriever* (4). Према нашим теориским разматрањима

густине струје мора расподела потенцијала да буде линеарна. Ови аутори, мада раде у паралелопипедној посуди са електродама које потпуно покривају краће стране, добијају криволиниску расподелу потенцијала, што сматрамо неисправним. На ову неисправност су указали и *Mac Innes* и сарадници (10), чије смо експерименте проверили, који су као и ми (сл. 5, 6) радили под аналогним околностима под којима су радили и *Reed* и *Schriever*. Разлог зашто *Reed* и *Schriever* добијају криволиниску расподелу потенцијала лежи, по нашем мишљењу у томе, што они месне потенцијале појединих тачака не мере по успостављању равнотеже у расподели потенцијала, већ у неком сасвим произвољно изабраном тренутку. На сл. 11 уцртани су наши резултати, приказани већ на сл. 5, на начин *Reed* и *Schriever*-а (права линија) и крива коју они дају за раствор  $CuSO_4$  у свом дијаграму (4). Њихова крива има сасвим нелогичан облик и сигурно не приказује стварно стање у електролиту.

Поред резултата (сл. 1—4) који показују да повећање густине струје у електролиту изазива и повећање градијента потенцијала, ово показују и мерења при разним дубинама електролита (сл. 5) при чему еквипотенцијале остају праве и паралелне електродама, али повећање густине струје у плићем крају исто тако изазива повећање градијента потенцијала.

Концентрација електролита не утиче на расподелу потенцијала и при истим геометријским условима и при истој *EMS* расподела потенцијала је иста.

Расподела потенцијала у електролиту зависи, међутим, осетно од поларизационих потенцијала електрода. Овај фактор условљава основну разлику између електролитичких и електронских проводника у погледу расподеле потенцијала. При датим геометријским условима и датој *EMS* расподела потенцијала у електронским проводницима је независна од врсте метала који служи као проводна средина, а пошто ни код електролита расподела потенцијала не зависи од специфичне проводљивости средине, могло би се очекивати да и код њих расподела буде независна од природе електролита. Међутим, поларизација електрода која је различита за разне метале према сопственим јонима у раствору, чини да се расподеле потенцијала у разним електролитима разликују по својој различитој асиметрији и тиме и од расподеле у електронским проводницима.

Из овога се може закључити да на расподелу потенцијала у електролиту утичу посредно сви они фактори који утичу и на поларизацију електроде. Јасно је онда да и густина струје на електродама утиче посредно на расподелу потенцијала, мењајући поларизационе потенцијале електрода. Ово је разлог зашто придајемо расподели густине струје у електролиту примаран значај, а не густини струје на електродама, мада се најчешће обе мењају заједно.

Пошто је врло тешко постићи потпуну репродуктивност поларизационих потенцијала који зависе и од обраде и структуре површине електрода која се мења током електролизе, то у репродукцији мерења могу да се појаве и већа отступања која смо могли да одржавамо у границама од  $\pm 0,3 mV$ .

За тачно одређивање поларизационих потенцијала, знатне услуге може да учини једначина расподеле потенцијала у хомогеном струјном пољу коју смо извели, нарочито с обзиром на неизбежну несигурност мерења при употреби *Luggin-Haber*-ове капиларе (8). Ако се предузму све потребне мере предострожности, довољно је измерити месне потенцијале за две тачке у електролиту, даље од електрода, где је тачност мерења већа, па помоћу дате једначине израчунати поларизационе потенцијале  $E_{pa}$  и  $E_{pk}$ . Поред тога ова једначина дозвољава да се израчуна и резултујућа поларизација  $E_p$  (8) за било коју тачку у електролиту, одузимајући од ње једначину  $E_v = \frac{EMS}{L} l$ , зато што је  $E_m = E_p + E_v$ , чиме се добија да је

$$E_p - E_{pk} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{L} l$$

Услов да је  $E_m = E_v$ , добија се када се стави да је  $E_p = 0$

$$\frac{l}{L} = \frac{E_{pk}}{E_{pa} + E_{pk}}$$

У томе случају у тачки на растојању  $l$ , месни потенцијал је једнак потенцијалу који би та тачка имала и када не би било поларизације.

### И з в о г

Испитана је расподела потенцијала у електролиту и одређен распоред и ток екипотенцијалних линија у повратним системима  $(+)M/M^{n+}/M^{(-)}$  на примерима сребра и бабра под различитим условима концентрације електролита, густина струје и поларизација електрода при различитим положајима и облицима.

Аналогно појави да се расподела густине струје и потенцијала не мења ако се изолатор постави дуж струјних линија, расподела се не мења ни ако се проводник постави дуж екипотенцијала, уз услов да је под датим околностима занемарљива поларизација електрода.

Расподела потенцијала је праволинска, тј. градијент потенцијала је једна константа изван дифузионих слојева, ако је расподела густине струје у електролиту хомогена. Повећање густине струје у електролиту изазива повећање градијента потенцијала.

Различити поларизациони потенцијали електрода изазивају

Уколико промена концентрације електролита не изазива осетну промену поларизације електрода, она не утиче на расподелу потенцијала.

Због несиметричне расподеле потенцијала не може се за електролите употребити једначина коју даје теорија за електронске проводнике. Ово је разлог зашто није исправно употребити електронске проводнике или наизменичну струју у електролиту за упознавање расподеле потенцијала у електролиту при употреби једносмислене струје.

Изведена је једначина расподеле потенцијала за случај хомогене расподеле струје која води рачуна и о поларизационим потенцијалима електрода. Ова једначина даје могућност да се тачно израчунају поларизациони потенцијали електрода у датом случају, мерењем месног потенцијала у електролиту између поларизованих електрода.

Технолошки факултет  
Завод за физичку хемију и електрохемију  
Фармацеутски факултет  
Институт за физичку хемију  
Београд

Примљено 1 августа 1956

## ZUSAMMENFASSUNG

### Ein Beitrag zur Kenntniss der Potentialverteilung im Elektrolyten während der Elektrolyse

von

Panta S. Tutundžić und Ivan Bajalović

Es wurde die Potentialverteilung im Elektrolyten untersucht und die Lage und der Verlauf der Aequivopotentiallinien in reversiblen Systemen  $(^+)M/M^{n+}/M^{(-)}$ , an Silber und Kupfer, unter verschiedenen Bedingungen der Elektrolytkonzentration, Stromdichte und Elektrodenpolarisation bei verschiedenen Lagen und Formen der Elektroden bestimmt.

Analog der Erscheinung, dass die Verteilung der Stromdichte und der Potentiale nicht geändert wird im Falle, dass ein Isolator längs der Stromlinien im Elektrolyten aufgestellt wird, ändert sich die Verteilung auch nicht beim Aufstellen eines Leiters längs der Aequivopotentiallinien, falls unter den gegebenen Bedingungen die Elektrodenpolarisation vernachlässigbar ist.

Die Potentialverteilung ist linear, d. h. der Potentialgradient hat einen konstanten Wert ausserhalb der Diffusionsschichten, bei homogener Stromdichteverteilung im Elektrolyten. Erhöhung der Stromdichte

Verschiedene Polarisationspotentiale der Elektroden haben eine unsymmetrische Potentialverteilung im Elektrolyten zur Folge.

Auf die Potentialverteilung haben, ausser den geometrischen Faktoren und der Stromdichte im Elektrolyten, alle diejenigen Faktoren einen Einfluss, die auch auf die Polarisierung der Elektroden einen Einfluss ausüben. Falls die Konzentrationsänderung des Elektrolyten keine merkliche Änderung der Elektrodenpolarisation verursacht, übt sie auch keinen Einfluss auf die Potentialverteilung aus.

Wegen der unsymmetrischen Potentialverteilung, kann auf die Elektrolyten nicht die Gleichung, die aus der Theorie der Elektronenleiter hervorgeht, angewandt werden. Das ist auch der Grund weswegen es nach unseren Untersuchungen, nicht zulässig ist auf das Studium der Potentialverteilung im Elektrolyten bei Anwendung von Gleichstrompolarisation, die erhaltenen Resultate an Elektronenleitern oder mit Wechselstrompolarisation anzuwenden.

Es wurde eine Gleichung für die Berechnung von Potentialverteilung im Falle einer homogenen Stromverteilung, die auch die Polarisationspotentiale der Elektroden in Betracht zieht, aufgestellt. Diese Gleichung ermöglicht eine genaue Berechnung der Polarisationspotentiale der Elektroden, unter gegebenen Bedingungen, durch Bestimmung der Ortspotentiale im Elektrolyten zwischen den polarisierten Arbeitselektroden.

Technologische Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie  
Pharmazeutische Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie  
Beograd

Eingegangen den 1. August 1956.

#### Литература

- 1) *Adams, W. G.*, Proc. Royal Soc., **24**, 1 (1876)
- 2) *Lukens, H.*, J. Electrochem. Soc., **1935**, 67
- 3) *Kangro, W., Wagner, K. M.*, Z. Electrochem., **43**, 119 (1937)
- 4) *Reed, C. A., Schriever, W.*, J. Chem. Phys., **17**, 935 (1949)
- 5) *Meunier, L., Germain, P.*, CITCE Compt. rend. reunion, **1951**, 263
- 6) *Машовец, В. П., Форсблом, J. В.*, Ж. физ. хим., **26**, 1389 (1952)
- 7) *Форсблом, J. В.*, Ж. физ. хим., **27**, 321 (1953)
- 8) *Туйунцић, П. С., Бајаловић, И.*, Гласник хем. друштва Београд, (Bull. soc. chim. Beograd), **2.**, 257 (1957)
- 9) *Piontelli, R., Bianchi, G.*, Gaz. Chim. Italiana, **79**, 646 (1949): **80**, 581 (1950)
- 10) *Mac Innes, D. A., Sheldovsky, T., Longworth, L. G.*, J. Chem. Phys., **18**, 233 (1950)
- 11) *Ishizaka, S.*, Rep. Governm. Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, **46**, 341, 364 (1952)
- 12) *Ishizaka S., Matsuda H.* Rep. Governm. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo

## ПОТЕНЦИЈАЛИ МЕЋУЕЛЕКТРОДА И МЕХАНИЗАМ ЊИХОВОГ УСПОСТАВЉАЊА

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и ИВАНА БАЈАЛОВИЋА

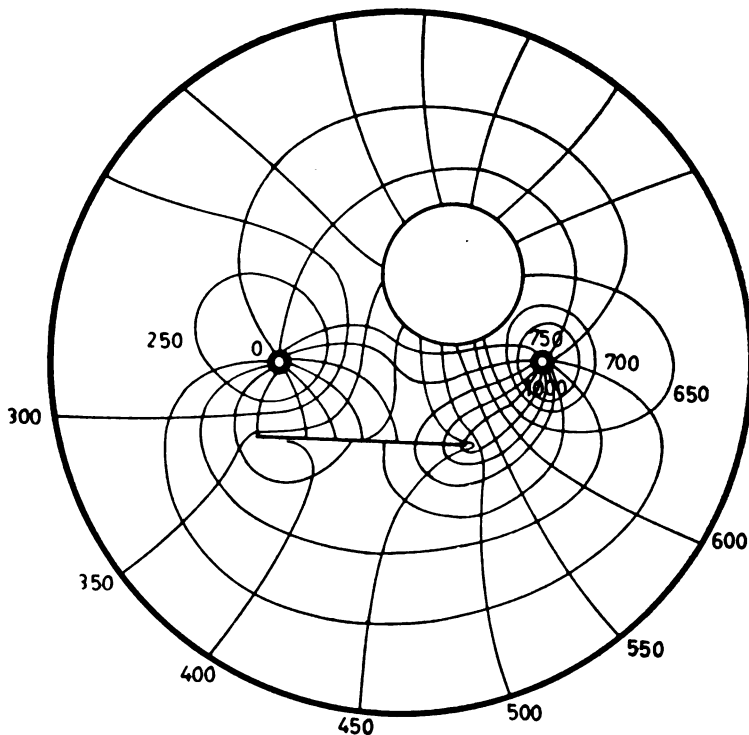
Међуелектроде се већ дуже времена употребљавају у електрохемиској индустрији као напр. за рафинацију бакра по *Heydn*-овом поступку, а нарочито за добивање водоника и кисеоника електролизом алкалних раствора воде. Међутим, у литератури скоро и нема података о теориском и експерименталном испитивању понашања међуелектрода у електролиту у електричном пољу сила. Познато је једино да је *Haring* (1) употребио мрежасту међуелектроду као неполаризовану электроду, да би према њој могао да мери потенцијал радне електроде, али се ни он не бави теориским проучавањем особина ове врсте електрода, нити наводи податке о понашању међуелектроде у електричном пољу сила.

У оквиру наших студија понашања радних електрода под различитим условима испитали смо утицај међуелектроде на расподелу потенцијала и на густину струје у електролиту и утицај електричног поља на међуелектроду, односно механизам успостављања потенцијала на разним врстама међуелектрода, са циљем да упознамо величину њене поларизације и утицаје појединих фактора, као и феномене који се појављују под различитим условима рада.

Испитиване су међуелектроде на којима се успоставља повратни потенцијал према кореспондентним јонима у раствору, т. зв. »повратне међуелектроде«, како смо их ми назвали, и међуелектроде од инертних метала на којима се под радним условима није успостављао повратни потенцијал, назване »неповратне међуелектроде«. Као међуелектроде употребљене су двополне, једнополне и кондензаторске међуелектроде, равне и таласасте и ламеларне међуелектроде, од којих су таласасте, кондензаторске и

### УТИЦАЈ ИЗОЛАТОРА И МЕЋУПРОВОДНИКА НА РАСПОДЕЛУ ПОТЕНЦИЈАЛА У ЕЛЕКТРОЛИТУ

Изолатор или проводник постављени у електрично поље сила у електролиту могу да изазову поремећај расподеле густине струје и потенцијала, зависно од свог облика, места и положаја, а код проводника још и од његових особина. Сл. 1 приказује распо-

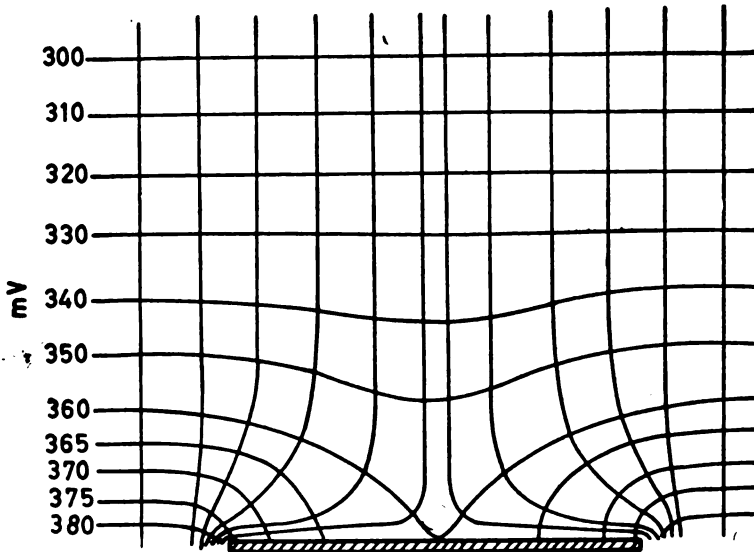


Слика 1 Abb.

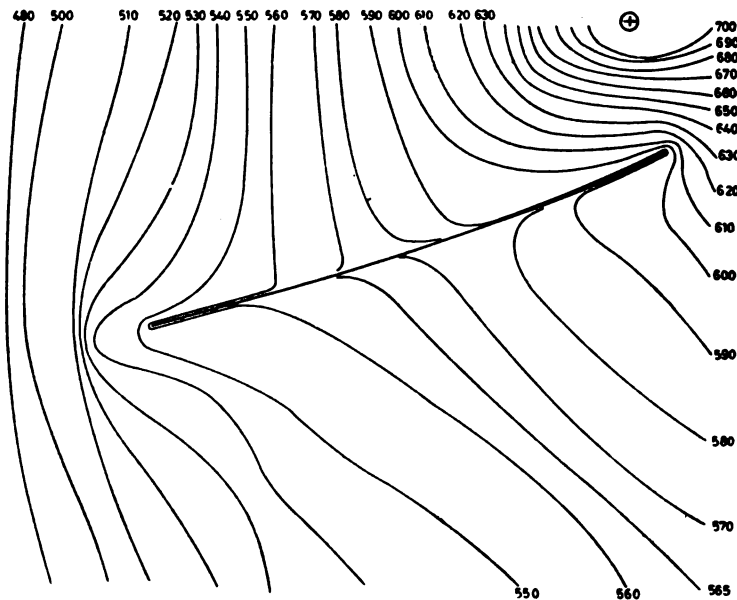
ред еквипотенцијала у систему  $(^+)Ag / Ag^+ / Ag^{(-)}$  са 0,01 *M* или 0,02 *M* раствором сребронитрата који је поремећен присуством стакленог цилиндра и сребрне међуелектроде. Струјне линије обилазе око стакленог цилиндра као непроводника и због тога се еквипотенцијале завршавају управно на његовој површини. Међуелектрода од сребра у овом случају прикупља због своје поларизације већи број струјних линија по јединици пресека, него што је то у електролиту и оне се завршавају управно на њеној површини, због чега еквипотенцијале обилазе непрекинуте око међуелектроде.

У случају када се раван изолатор у електричном пољу хомогеном у погледу расподеле струје постави усправно на правац струјних линија оне обилазе око њега делећи се у два снопа (сл. 2). Због тога се еквипотенцијале савијају према површини изолатора и завршавају усправно на њој изазивајући разређење струјних линија

према средини изолатора, и повећање њихове густине на ивицама, што има за последицу да градијент потенцијала у средини постане најмањи, а на ивицама изолатора највећи.



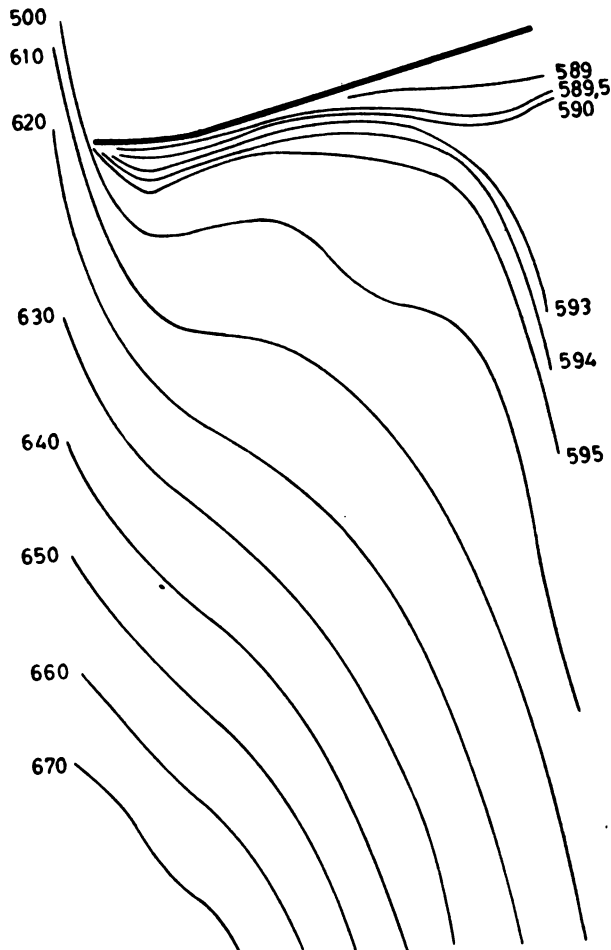
Слика 2 Abb.



Слика 3 Abb.



да сече еквипотенцијале у б близини аноде, утврђено је да еквипотенцијале које су врло близу површине међуелектроде, на растојању око  $0,1 \text{ mm}$ , имају положај паралелан њеној површини (сл. 3). Напр. еквипотенцијала од  $580 \text{ mV}$ , која прилази површини међуелектроде близу њене средине, налази се на растојању од ње мањем од  $0,1 \text{ mm}$  и пошто обиђе око ивице електроде она се опет одваја



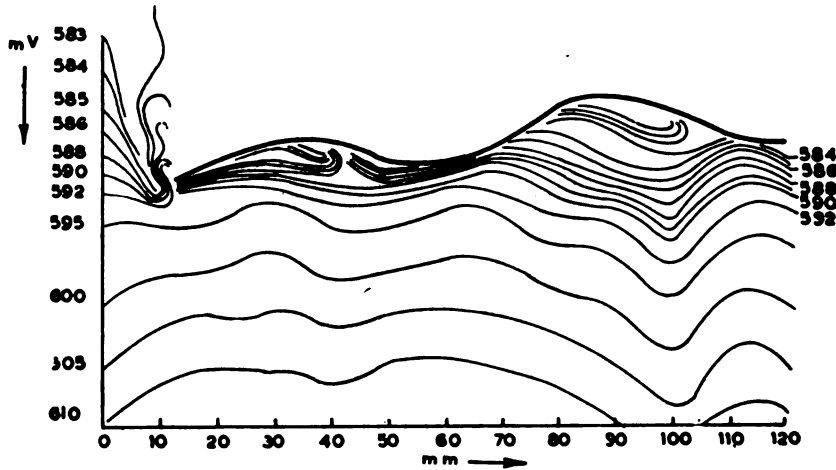
Слика 4 Abb.

од њене површине, настављајући се у приближно истом правцу (сл. 3). Ова еквипотенцијала и све позитивније од ње обилазе међуелектроду око краја ближег аноди, док је еквипотенцијала  $570 \text{ mV}$  и све негативније од ње обилазе око супротне ивице.

На сл. 4. приказана је једна ивица међуелектроде око које еквипотенцијале из које јасно проистичу

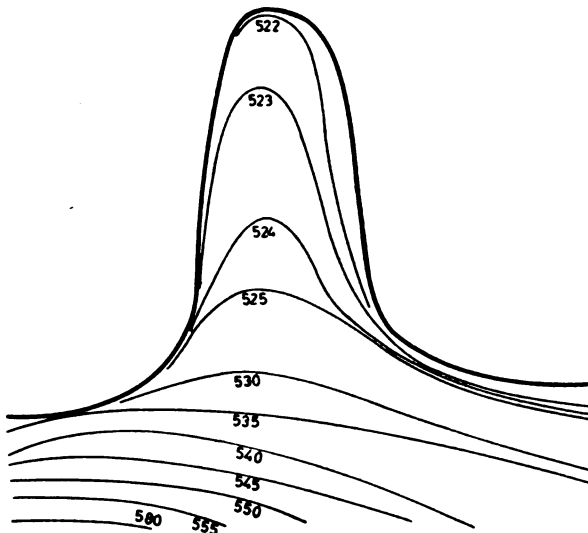
потенцијала међуелектроде од  $586 \text{ mV}$  и  $600 \text{ mV}$ , што значи да је у тој области градијент потенцијала  $140 \text{ mV/mm}$ .

Да бисмо доказали да еквипотенцијале зајста постоје и у тој за нас немерљивој једној десетини милиметра, испитали смо



Слика 5 Abb.

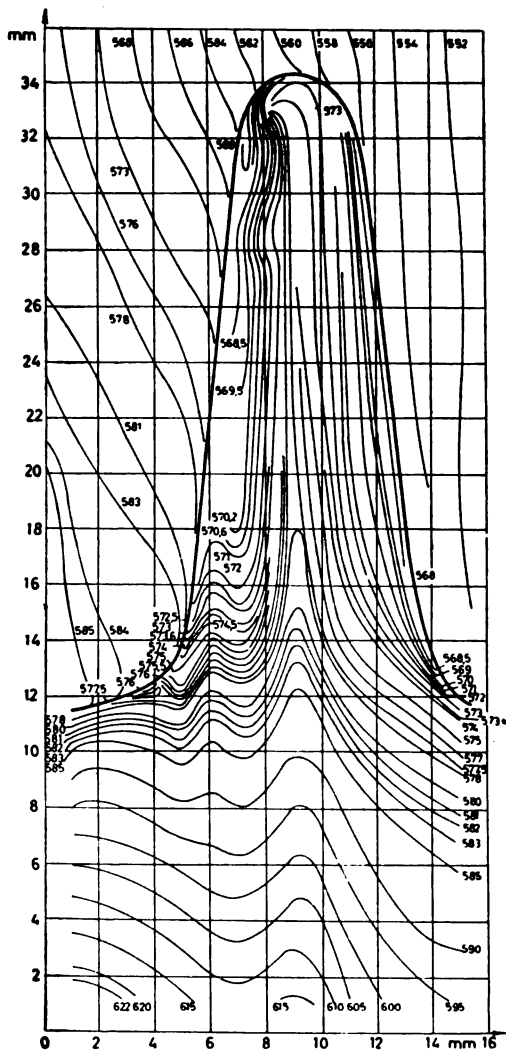
таластасто извијене међуелектроде нарочито у погледу смањења градијента потенцијала у удубљењу. На сл. 5 приказано је понашање међуелектроде са два удубљења од око  $5 \text{ mm}$ . На отстојању



Слика 6 Abb.

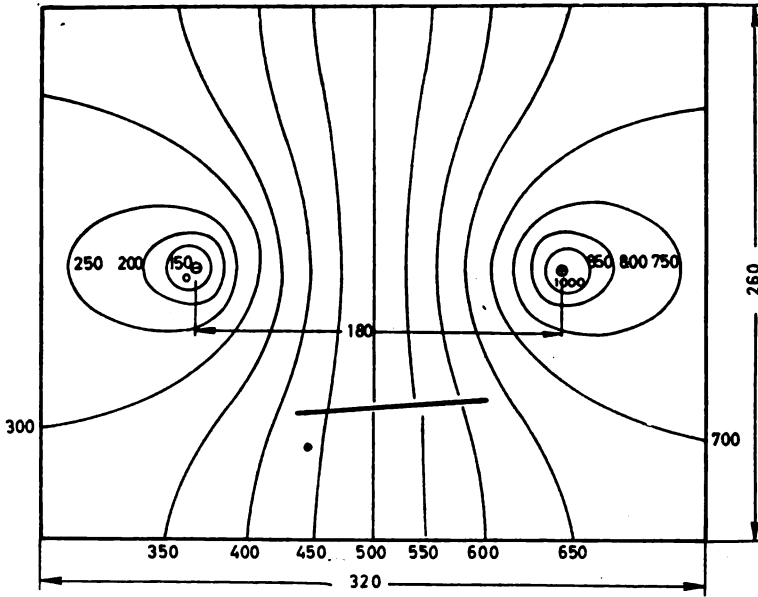
негативније еквипотенцијале, од 586 до 583  $mV$ , што значи да све оне, не секући међуелектроду, пролазе кроз ту једну десетину милиметра на испуцхењу, између њене површине и еквипотенцијале од 587  $mV$ .

На сл. 6 претстављене су еквипотенцијале и струјне линије у близини међуелектроде са удубљењем од 1  $cm$ . У удубљењу

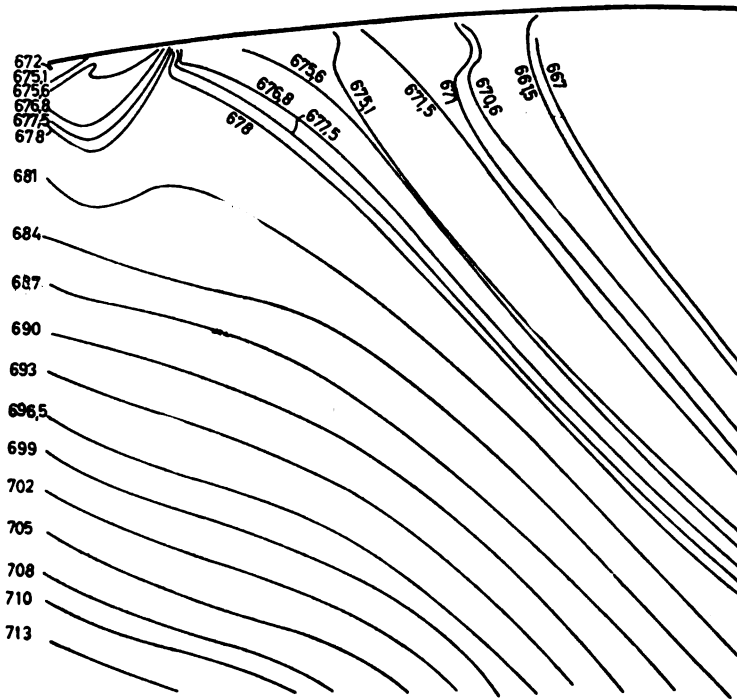


Слика 7 Abb.

су еквипотенцијале толико пазрећене да је у њему градијент потен-  
цијале све еквипотенцијале

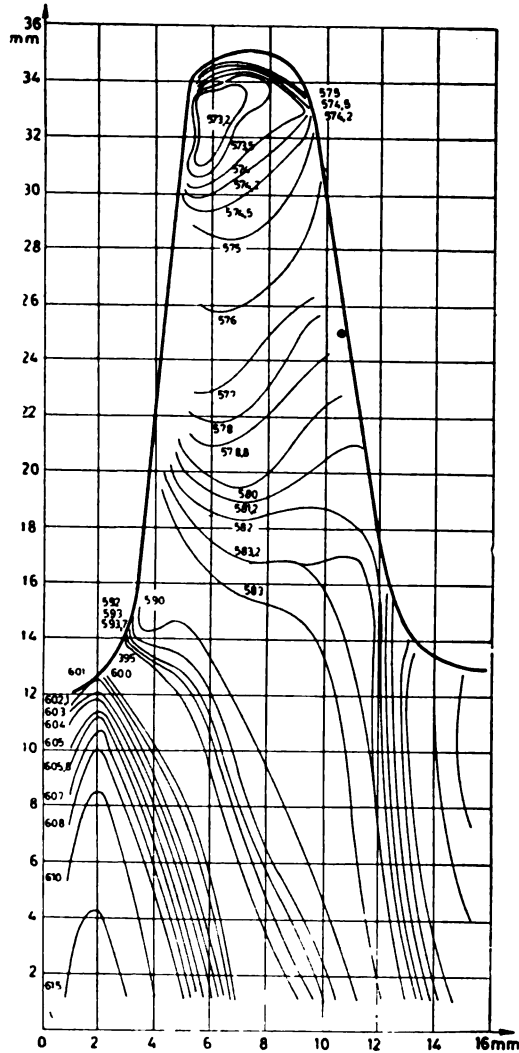


Слика 8 Abb.



Слика 9 Abb.

Ако се, пак, направи на међуелектроди још веће удубљење (2 cm) при истом отвору (сл. 7), не постиже се и веће смањење градијента потенцијала зато што се еквипотенцијале онда увлаче у

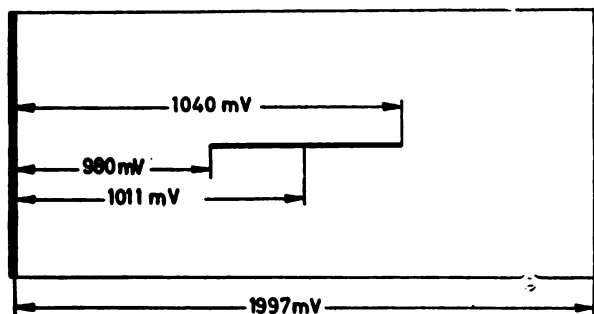


Слика 10 Abb.

удубљење, простирући се приближно паралелно зидовима међуелектроде, због чега је смањење градијента потенцијала релативно мало, што показује значај односа отвора и дубине удубљења за

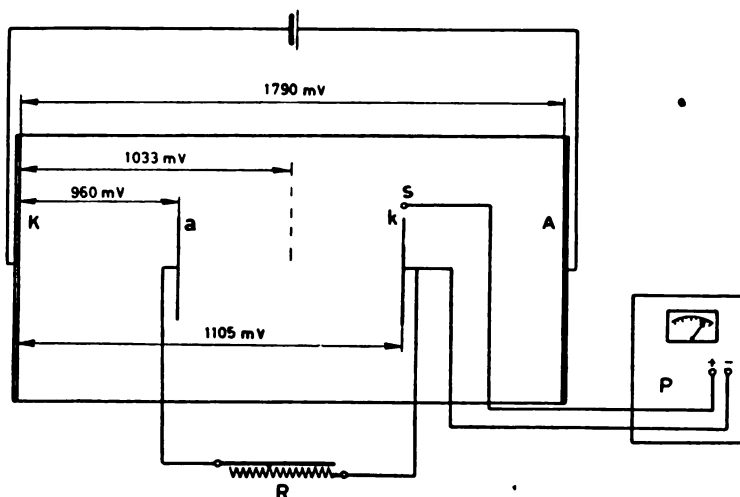
добијају се расподеле потенцијала које се битно разликују од досада приказаних.

Понашање платинске међуелектроде постављене према радним електродама приближно исто као сребрна међуелектрода (сл. 3) приказано је на сл. 8 и 9. Иако је платина проводник са већом



Слика 11 Abb.

специфичном проводљивошћу од употребљеног раствора понаша се она у погледу утицаја на распоред еквипотенцијала као изолатор. Пошто је постављена приближно у правцу струјних линија она их скоро не ремети, и оне је обилазе не пролазећи кроз њу, због чега се еквипотенцијале завршавају управно на површини платинске међуелектроде.

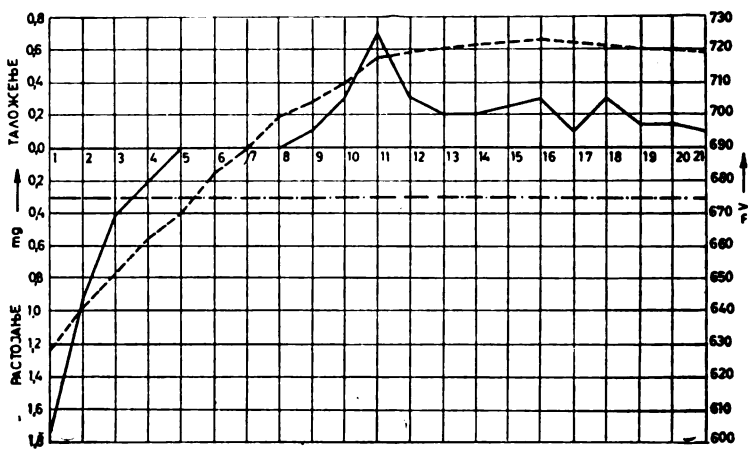


Слика 12 Abb.

Аналогно се понаша и таласасто извијена платинска међуелектрода. И на њој као и на равној платинској међуелектроди (сл. 8 и 9), за разлику од равне (сл. 4) и таласасте међуелектроде

удубљења, а еквипотенцијале се завршавају управно на те површине (сл. 10), као што би био случај код izolatora.

Из ових испитивања произлази да се употребом погодних таласастих међуелектрода могу струјне и еквипотенцијалне линије управљати и размицати, што омогућује детаљно и тачно снимање еквипотенцијала при таквом разређивању, и на основу познатих законитости њиховог тока, пружа доказ о њиховој егзистенцији, вредности, току и величини градијента потенцијала и у врло танким слојевима електролита уз электроду који се иначе не могу објективно експериментално непосредно испитивати.



Слика 13 Abb.

### УТИЦАЈ ЕЛЕКТРИЧНОГ ПОЉА СИЛА НА МЕЃУЕЛЕКТРОДУ

#### *Двойолна међуелектрода*

Експериментална испитивања показују да међуелектрода (као и на сл. 3) има по целој површини исти потенцијал, без обзира на њен положај у електричном пољу сила у електролиту. Ако се међуелектрода постави тако да сече еквипотенцијале хомогеног електричног поља сила, онда је њен потенцијал увек средња вредност потенцијала измерених на подједнаким растојањима од њених вертикалних ивица у електролиту. Као пример може да послужи понашање међуелектроде од сребра у хомогеном пољу у систему  $(^{+})Ag / Ag^{+} / Ag^{(-)}$ , постављене управно на еквипотенцијале (сл. 11). Сондом са вертикалним пресеком измерени потенцијал у електролиту на растојању од 0,1 mm од обе вертикалне ивице, према катоди као релативној нули, уз страну окренуту катоди има вредност од 980 mV, а уз ону окренуту аноди 1040 mV, што даје као средњу вредност 1010 mV — потенцијал међу-

Образовање средњег потенцијала на међуелектроди може да се прикаже на следећи начин. У систему  $(^{+})Ag / Ag^{+} / Ag^{(-)}$  са  $0,01 M$  раствором сребронитрата при  $EMS = 1790 mV$ , (сл. 12) постављене су паралелно еквипотенцијалама две међуелектроде од сребра ( $a$  и  $k$ ) које су споља кратко везане преко променљивог отпора ( $R$ ). Ако је отпор  $R$  бесконачно велики потенцијали међуелектрода  $a$  и  $k$  су једнаки потенцијалима еквипотенцијала на којима се оне налазе и износе  $960$  и  $1105 mV$ . Поред међуелектроде  $k$  фиксирана је сонда  $S$  на истој еквипотенцијали, тако да је потенцијалска разлика између  $S$  и  $k$  једнака нули. Ако се спољни отпор  $R$  смањује, постаје потенцијал међуелектроде  $k$  све негативнији према сонди  $S$  која одржава своју почетну вредност, да би при краткој вези ( $R = 0$ ) достигао најнегативнију вредност од  $72,5 mV$ , једнаку половини почетне потенцијалске разлике између ње и међуелектроде  $a$ . Тада обе међуелектроде имају исти потенцијал од  $960 + 72,5 mV = 1032,5 mV$ , једнак средњој еквипотенцијали између  $960$  и  $1105 mV$ . Експериментално мерени потенцијал кратко везаних међуелектрода износио је  $1033 mV$ , и њега би имала међуелектрода постављена управно на еквипотенцијале између једне и друге међуелектроде. Из овога произлази да се две међуелектроде, споља кратко везане, понашају у пољу сила у електролиту као једна међуелектрода.

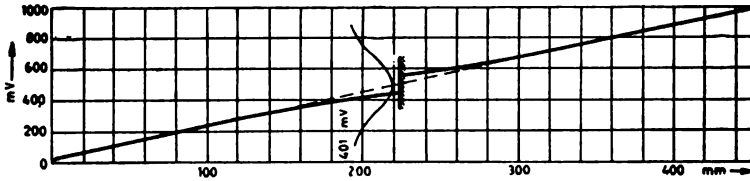
Било да се међуелектрода постави паралелно или управно на правац еквипотенцијала, на њој ће се вршити електролиза. Овакву међуелектроду називамо двополном зато, што се понаша једновремено и као катода и као анода, иако има исти потенцијал по целој површини.

### *Ламеларна електроди*

За дубље упознавање феномена успостављања одређеног потенцијала на међуелектроди применили смо нов тип електроде у облику ламеларне међуелектроде на којој се поједине ламеле у пољу сила у електролиту могу посматрати појединачно у њиховом понашању или све заједно кратко везане. Понашање једне такве ламеларне међуелектроде израђене од  $21$  ламеле од сребра, ширине  $3 mm$ , на растојању од  $0,6 mm$  једне од друге, постављене у електролиту у поље сила као на сл. 3 приказано је на сл. 13. Појединачно измерени потенцијали ламела (испрекидана крива) мењају се скоро једнолично ка позитивнијем потенцијалу, да би у области ближејој аноди десет ламела примиле један исти потенцијал, при чему је разлика потенцијала између прве и последње ламеле износила око  $90 mV$ . При кратком спајању ових ламела имале су оне све један исти потенцијал од  $678 mV$  (хоризонтална испрекидана линија). Овај заједнички потенцијал свих кратко спојених ламела од  $678 mV$  имале су при појединачном мерењу приближно ламеле  $5$  и  $6$  (око тачке  $p$ , сл. 13), на којима све до ламеле  $8$ , поред измерене разлике потенцијала од око  $30 mV$ , није могла да буде утврђена разлика у маси, јер је несумњиво у овој области еквипотенцијала блиској аноди

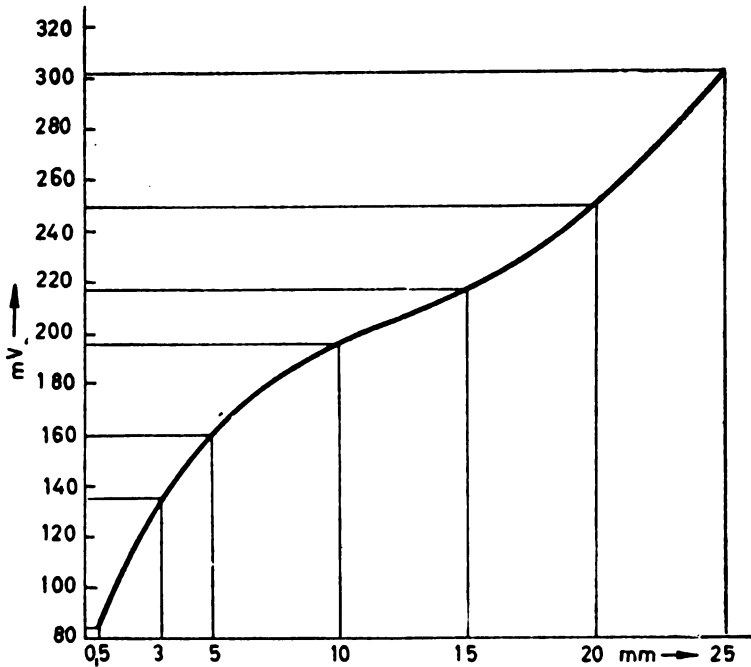


Електролитички процеси на оваквој ламеларној електроди праћени су једновремено и преко промена тежине појединих ламела (пуна крива) и при томе је утврђено да промена масе појединих



Слика 14 Abb.

ламела углавном одговара променама потенцијала, уз јаке отстапање од средње вредности у области таложења сребра због особина талога.

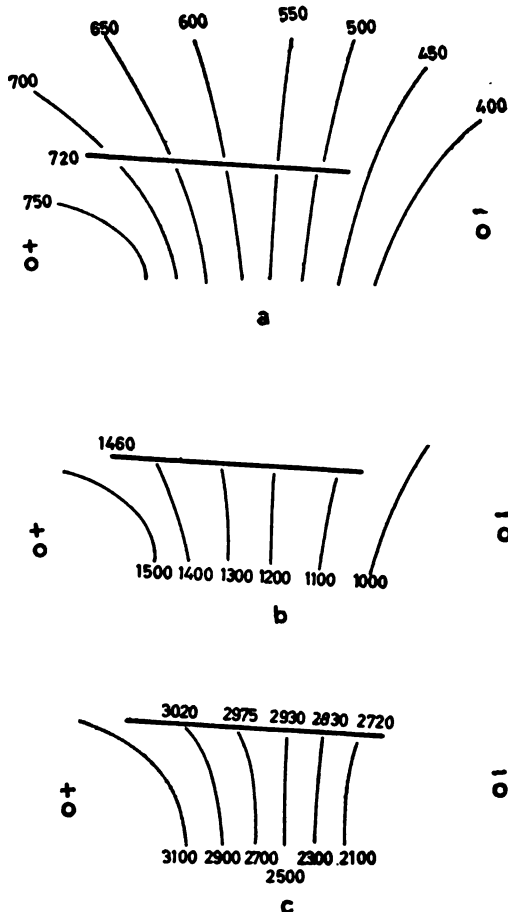


Слика 15 Abb.

### Једнойолна међуелектрода

Као специјални облик међуелектроде посматрали смо међу-

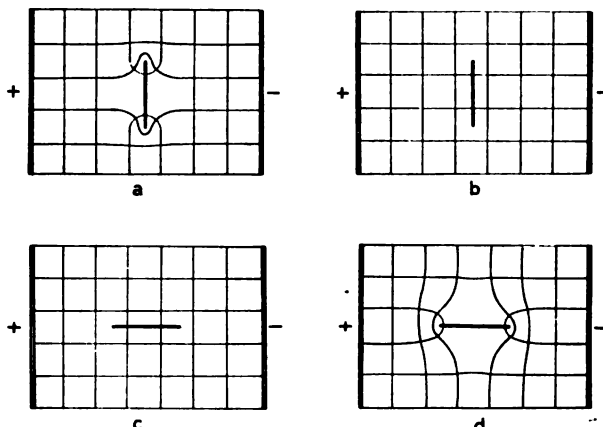
њој нема. Иако је њен потенцијал позитивнији од катодног, а негативнији од анодног потенцијала, она се не понаша као двополна међуелектрода и с тога смо је назвали једнополном међуелектродом. На сл. 14 приказана је расподела потенцијала у електролиту у зависности од растојања од катодне у присуству једне овакве једнополне међуелектроде, чија је страна према аноди изолована.



Слика 16 Abb.

Пуна линија претставља расподелу потенцијала по линији која пролази кроз средину међуелектроде и показује да се градијент потенцијала смањује и са изоловане и са неизоловане стране подједнако. Очигледно је да се обе стране међуелектроде понашају идентично, као да је једнополна међуелектрода изолатор. Разлика између обеју страна једнополне међуелектроде је у томе, што непосредно уз њену неизоловану површину нема карактеристичног повећања градијента потенцијала као уз међуелектроду на којој

линија код изолатора (сл. 2) и код једнополне електроде је најмањи градијент потенцијала у средини, зато што и око ње обилазе струјне линије. Потенцијал једнополне међуелектроде није једнак потенцијалу еквипотенцијале на којој она лежи, већ оне која јој непрекинуто додирује површину у средини. Зато она има потенцијал који је удаљен од њене површине и његова вредност зависи од броја захваћених струјних линија.



Слика 17 Abb.

Ако се оваква једнополна међуелектрода постави тако да сече еквипотенцијале, онда ће се њена неизолована страна понашати као двополна међуелектрода, чији ће се крај ближи катода понашати као анода и обратно.

### Кондензаторска међуелектрода

Две једнополне међуелектроде, састављене својим изолованим странама, претстављају електрични кондензатор који смо испитали као кондензаторску међуелектроду у електричном пољу у електролиту. На оваквој кондензаторској електроди постављеној паралелно еквипотенцијалама не наступа процес електролизе као ни на једнополној међуелектроди. Потенцијална разлика између кондензаторских плоча од сребра већа је од разлике потенцијала места на којима се оне налазе, зато што оне примају потенцијале удаљенијих еквипотенцијала и зависи од броја пресечених струјних линија, растојања плоча и од поларизације радних електрода. На сл. 15 приказана је криволиниска промена потенцијала са променом растојања плоча у нехомогеном електричном пољу.

При одређеним геометријским условима потенцијална разлика

Таблица 1 *Tabelle*

$V$	$E_{exp}$ $mV$	$E$ $mV$	%
500	79	79,3	- 0,38
750	120	119,0	+ 0,84
1000	159	158,6	+ 0,25
1250	198	198,3	- 0,15
1500	238	—	—
1750	277	277,8	- 0,29
2000	316	317,2	- 0,38

Коефицијент правца у овој једначини зависи од геометриских односа.

Кондензаторска међуелектрода постављена управно на еквипотенцијале у хомогеном електричном пољу има исти потенцијал на обема плочама, једнак средњој еквипотенцијали, као и двополна међуелектрода.

#### *Међуелектрода од инертиног метала*

Међуелектрода од инертног метала у повратном систему  $(+)Ag/Ag^+/Ag^{(-)}$  при потенцијалној разлици између радних електрода до  $4V$  понаша се као изолатор. Ако се таква међуелектрода постави паралелно еквипотенцијалама онда је расподела потенцијала иста као на сл. 2 или сл. 14, јер ни на њој нема електролизе. Ако се она, пак, постави дуж струјних линија да сече еквипотенцијале, она не ремети расподелу потенцијала, као ни изолатор у истом случају. Потенцијал међуелектроде, у овом случају, једнак је потенцијалу најпозитивније еквипотенцијале коју она захвата, као што показују сл. 16а и 16b, при потенцијалним разликама између радних електрода од 1000 и 2000  $mV$ . При потенцијалној разлици од 4000  $mV$  платинска међуелектрода нема исти потенцијал по целој својој површини (сл. 16c), а свака еквипотенцијала која се завршава на њеној површини има позитивнији потенцијал. У свим овим случајевима није пређен напон разлагања на њој и због тога и нема електролизе.

#### ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Дејство изолатора и неповратне међуелектроде на којој нема електролизе и повратне међуелектроде на расподелу густине струје и потенцијала у електролиту, може да се уопштено прикаже као на сл. 17. Када се изолатор или неповратна међуелектрода поставе паралелно хоризонталним струјним линијама (сл. 17c), оне неће бити поремећене.

струјних линија које се прекидају на њеној површини, док је управне еквипотенцијале обилазе непрекинуте. Сл. 17а приказује изолатор одн. неповратну међуелектроду, постављене управно на хоризонталне струјне линије које они као непроводници размичу, док се еквипотенцијале прикупљају и завршавају управно на њиховој површини. Повратна међуелектрода у истом положају (сл. 17b) не изазива поремећај у пољу, зато што струјне линије пролазе кроз њу проузрокујући електролизу. Као што непроводник не ремети електрично поље када је постављен дуж струјних линија (сл. 17c), тако га не ремети ни проводник, ако је постављен дуж еквипотенцијала. Ако се, пак, непроводник постави управно на правац струјних линија, оне ће га обилазити, а еквипотенцијале ће се скупљати (сл. 17c), као што ће се скупљати струјне линије на површини проводника постављеног управно на правац еквипотенцијала, које га непрекинуте обилазе (сл. 17d). Непроводник не може да прекине струјне линије, ма како да је постављен, док се еквипотенцијале увек завршавају управно на његовој површини. Проводник увек прекида струјне линије и оне се завршавају управно на његовој површини, док га еквипотенцијале обилазе непрекинуте, ма како да је постављен у електролиту. Величина поремећаја струјних линија, а тиме и еквипотенцијала неповратном, једнополном и кондензаторском међуелектродом или изолатором постављеним управно на струјне линије, зависи од броја захваћених струјних линија површином препреке.

Из експерименталне чињенице да повратна електрода не прекида еквипотенцијале може се закључити да она мора да има по целој својој површини исти потенцијал, зато што гранични слој електролита уз электроду има свуда исти потенцијал. Тај потенцијал једнак је потенцијалу оне еквипотенцијале која дели све еквипотенцијале на два снопа (сл. 3 и сл. 13).

Од овог начина примања потенцијала разликује се онај у случају приказаном на сл. 12. Овде постоји изједначење два различита потенцијала због занемарљивог отпора у краткој вези, који постају једнаки потенцијалу еквипотенцијале која је геометријска средина између еквипотенцијала на којима се налазе међуелектроде.

Једнополна или кондензаторска електрода примају потенцијал само оне еквипотенцијале која додирује непрекинута средину њихове површине. Остале еквипотенцијале се прекидају на површини међуелектроде, што значи да струјне линије пролазе уз површину непрекинуте, обилазећи око њених ивица (као на сл. 2).

Две међуелектроде на сл. 12 такође претстављају један тип кондензаторске међуелектроде, само се у овом случају између плоча налази електролит. Уколико се спољни отпор између електрода смањује, потенцијали плоча постају све приближнији, чиме се губи карактер кондензаторске међуелектроде.

Потенцијал платинске међуелектроде која се налази ма у коме положају увек је једнак ма

латини. У нашим експериментима, у којима је постојала електролитичка веза око платинске међуелектроде, нисмо прелазили напон разлагања и зато на њој није било електролизе. Из тога разлога су је струјне линије обилазиле и она се као међуелектрода на којој нема електролизе понашала као изолатор (сл. 2).

Да би на међуелектроди дошло до електролизе потребно је да се у дифузионом слоју достигне напон разлагања, што се увек постиже ако је међуелектрода постављена паралелно еквипотенцијалама. На тако постављеној међуелектроди цела страна према катоди је анода и обратно, т. ј. на једној страни се метал раствара, а на другој таложи.

На међуелектроди која је постављена управно на еквипотенцијале такође се успоставља дифузиони слој са довољном потенцијалном разликом да се омогући електролиза. Али у овом случају обе стране краја међуелектроде који је ближи катоди, претстављају аноду, а супротни крај катоду, док у средини међуелектроде постоји област у којој нема електролизе. Та област се налази око оног места на коме међуелектроди прилази еквипотенцијала чији потенцијал она прима. У том делу не може да се успостави потенцијална разлика између електроде и електролита која би омогућила електролизу, т. ј. катодни део међуелектроде одвојен је од анодног простором на коме нема електролизе. Као што је показано на сл. 13 на ламелама 5, 6, 7 и 8 нема електролизе, зато што су њихови потенцијали блиски потенцијалима еквипотенцијала уз површину међуелектрода.

Свака међуелектрода у повратном систему при довољној електромоторној сили, било како да је постављена, имаће потенцијал исти по целој површини, позитивнији од анодног а негативнији од анодног. Пошто се на њој успоставља дифузиони слој са довољном потенцијалном разликом, она ће бити двополна међуелектрода на којој једновремено постоје оба електролитичка ефекта иако има свуда практично исти потенцијал. Уствари електролиза се врши на основу потенцијалне разлике која је једнака раду преношења јона сребра са анодног краја кроз електролит на катодни крај.

Правац кретања електрона је у истом смеру као и у спољном електричном колу од аноде према катоди, а супротно кретању позитивног јона. Пошто на једном крају атом који је прешао у раствор као јон, оставља свој електрон који на другом крају међуелектроде прима јон који се редукује, јасно је да међуелектрода мора да задржи константну тежину, јер су оба електролитичка ефекта једнака.

Било да је међуелектрода паралелна еквипотенцијалама или да је управна на њима, највећи електролитички ефекат је на њеним ивицама, зато што су ту градијент потенцијала и густина струје највећи, јер се еквипотенцијале, обилазећи око ивице, савијају, повећавајући на тај начин градијент потенцијала (сл. 3 и 4). Ово

Јасно је да на једнополној, кондензаторској и инертној међу-електроди нема електролизе, зато што се не успоставља дифузиони слој уз њихову површину, јер их струјне линије обилазе.

### И з в о г

Испитан је утицај међуелектрода, повратних и неповратних, равних и таласастих, двополних, једнополних, кондензаторских и ламеларних на расподелу потенцијала и густину струје у електролиту и утицај електричног поља на међуелектроде, односно механизам успостављања потенцијала на њима.

Технолошки факултет  
Завод за физичку хемију и електрохемију  
Београд

Примљено 1 августа 1956

Фармацеутски факултет  
Институт за физичку хемију  
Београд

## ZUSAMMENFASSUNG

### Potentiale von Mittelelektroden und ihr Einstellungsvermögen

von

Panta S. Tutundžić und Ivan Bajalović

Es wurde der Einfluss von Mittelelektroden, reversiblen und irreversiblen, geraden und gewellten, unipolaren und bipolaren, lamellaren, sowie von Kondensatormittelelektroden auf die Verteilung der Potentiale und der Stromdichten im Elektrolyten, sowie der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Mittelelektroden als auch, der Mechanismus der Potentialeinstellung an ihnen, untersucht.

Die Aequipotentialen verlaufen, in einer Lösung korrespondenter Ionen, ununterbrochen um die Mittelelektrode, die so aufgestellt ist, dass sie die Aequipotentialen schneidet. An den Rändern der Mittelelektroden kann der Potentialgradient, auch bei kleinen Polarisationen der Arbeitselektroden, Werte von etwa 140 mV/mm erreichen.

Eine inerte Platinelektrode im selben System der Arbeitselektroden, verhält sich wie ein Isolator und unterbricht die Stromlinien nicht, weswegen die Aequipotentialen auf ihrer Oberfläche senkrecht edenn.

An gewellten Mittelelektroden mit verschiedenen Vertiefungen wurde der Verlauf der Aequipotentialen studiert und die Abhängigkeit der Aequipotentialendichte und des Potentialgradienten von der Tiefe der Vertiefungen und von dem Verhältnis der Tiefe zu der Grösse der Oeffnung ermittelt.

Durch Anwendung geeigneter, gewellter Mittelelektroden kann man die Strom- und Aequipotentiallinien steuern und auseinanderziehen, wodurch die eingehende und genaue Messung

die sonst nicht objektiv experimentell unmittelbar bestimmt werden können, ermöglicht wird.

Die Mittelelektroden haben auf der ganzen Oberfläche dasselbe Potential, ungeachtet ihrer Lage im elektrischen Felde im Elektrolyten.

Zwei Mittelelektroden aussen kurzgeschlossen, verhalten sich im Kräftefeld im Elektrolyten wie eine einzige Mittelelektrode, und bei unendlichem Aussenwiderstand, im Falle, dass sie den Aequipotentialen parallel verlaufen, nehmen sie die Potentiale der Aequipotentialen an denen sie sich befinden, an.

An einer lamellaren Mittelelektrode sind die Potentiale einzelner Lamellen verschieden und ändern sich bei einer logarithmischen Verteilung logarithmisch von einem Ende der Elektrode zum anderen, um beim Kurzschliessen alle einen gemeinsamen Mittelwert anzunehmen.

An einer Mittelelektrode, deren eine Seite isoliert ist, an unipolarer Mittelelektrode, parallel den Aequipotentialen aufgestellt, finden keine elektrolytischen Effekte statt, obwohl sich an der nicht-isolierten Seite ein bestimmtes Potential einstellt. Beide Seiten der unipolaren Mittelelektrode verhalten sich identisch, als ob eine solche unipolare Elektrode ein Isolator wäre. Sie nimmt das Potential derjenigen Aequipotentiale an, die ihre Oberfläche unmittelbar in der Mitte berührt. Beim Schneiden der Aequipotentialen verhält sich die nicht isolierte Seite wie eine bipolare Mittelelektrode.

An zwei unipolaren Mittelelektroden, die mit ihren isolierten Seiten aneinandergesetzt sind, an sogenannter Kondensatormittelektrode, die den Aequipotentialen parallel aufgestellt ist, findet keine Elektrolyse statt, genau so wie an einer unipolaren Elektrode. Unter gegebenen geometrischen Bedingungen wächst die Potentialdifferenz der Kondensatorplatten linear mit der Potentialdifferenz an den Arbeitselektroden. Die Kondensatorelektrode, senkrecht zu den Aequipotentialen im homogenen elektrischen Feld aufgestellt, hat dasselbe Potential an beiden Platten, das der mittleren Aequipotentiale, wie bei einer bipolaren Mittelelektrode, gleich ist.

Technologische Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie  
Beograd

Eingegangen den 1. August 1956.

Pharmazeutische Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie  
Beograd

#### Литература

- 1) *Haring, E.*, Trans. Electrochem. Soc., 49, 417 (1926)
- 2) *Туйунцић, П. С., Бајаловић, И.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 22, 257 (1957)
- 3) *Туйунцић, П. С., Бајаловић, И.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull.





## The Basicities of the Pyridine-monocarboxylic Acid Ethyl Esters and the Equilibrium between Dipolar Ions and Uncharged Molecules in Solution of these Acids\*

by

Velimir D. Canić and Radmila Dj. Djordjević

The basicity of esters of pyridine monocarboxylic acids is approximately the same as the base strengths of the hydrazides and amides of these acids. By analogy with amides and hydrazides the  $\gamma$ -isomer is the strongest and  $\alpha$ -isomer the weakest base of the esters of these acids.

The ratio between dipolar ions and uncharged molecules in solution of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids has been determined from the comparison of the base strengths of these acids with those of their esters. This ratio shows that dipolar ions predominate, representing about 92—97% of the equilibrium mixture (dipolar ions  $\rightleftharpoons$  uncharged molecules).

The constants of pyridine monocarboxylic acids have been discussed in terms of the corresponding constants of glycine and aminobenzoic acids.

*Jellinek* (1) and his collaborators were the first who determined the basic dissociation constant of nicotinic acid, and on the basis of certain comparisons they assumed that the acid did not exist in solution in the form of dipolar ions. Somewhat later the value of the basicity constant of this acid and the basic constants of its isomeric acids were determined (2—4), but the problem of the equilibrium between dipolar ions and uncharged molecules remained unsettled until recently so that only assumptions were possible in this respect.

Continuing our former investigation of pyridine monocarboxylic acids and their derivatives we are presenting our results of the determination of the dissociation constants of the ethyl esters of these acids. These constants enabled us to determine the ratio between dipolar

ions and uncharged molecules of these acids in an aqueous solution before we discovered the publications of the two authors who came to a similar conclusion.

In a recent investigation on isonicotinic acid methyl betaine *Black* (5) concluded that isonicotinic acid is present as dipolar ion in solution and by analogy he assumed that the picolinic and nicotinic acids must have the same form. Applying the *Hammett* equation *Jaffé* (6) came to the same conclusion investigating the tautomeric equilibrium of nicotinic and isonicotinic acids, i. e., that both acids exist in aqueous solutions predominantly in the form of dipolar ions, and that the quantity of the uncharged form is about 5% of the equilibrium mixture.

*Experimental. Determination of the ratio between dipolar ions and uncharged molecules of these acids.*

The esters of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids have been prepared according to a method described by *Camps* (7), and the resulting substances were twice redistilled. The boiling points obtained were 240—241°, 223—224° and 216—217° respectively.

The dissociation constants have been determined by potentiometric titration and the *pH* measurements were carried out at 25° with a Radiometer *pH*-meter with an accuracy of 0,01 — 0,02 *pH*.

Thermodynamic dissociation constants of pyridine monocarboxylic acid aethyl esters are given in table 1.

Table 1

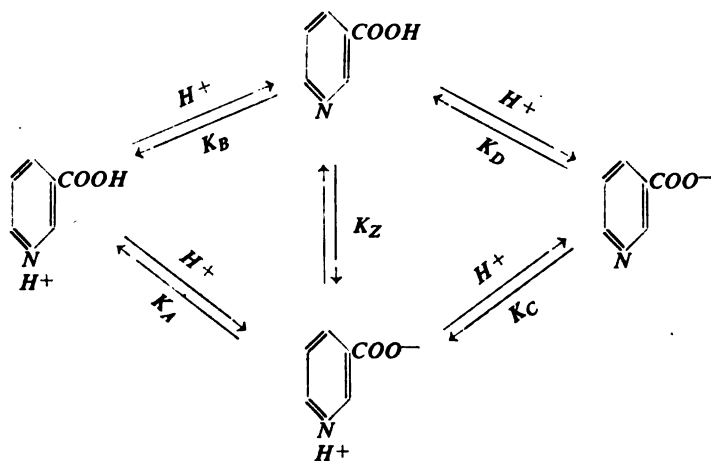
	<i>pK</i>
Picolinic acid ethyl ester	2,53
Nicotinic acid ethyl ester	3,33
Isonicotinic acid ethyl ester	3,57

The investigation of the equilibrium between dipolar ions and uncharged molecules was carried out according to a procedure outlined by *Ebert* (8) and *Edsall* and *Blanchard* (9).

The ratio of activities of dipolar ions to uncharged molecules of pyridine monocarboxylic acids may be denoted by  $K_Z$

$$K_Z = \frac{(H^+NR\text{COO}^-)}{(NR\text{COOH})} \quad (1)$$

The  $H^+NR\text{COOH}$ -ion may produce a hydrogen ion either from



From these equilibria

$$K_Z = \frac{K_A \cdot K_D}{K_B \cdot K_C} \quad (2)$$

The constant  $K_1$  determined potentiometrically with a strong acid involves both types of the dissociation of the  $H^+NRCOOH$  ion

$$K_1 = K_A + K_B \quad (3)$$

From the titration of the amino-acid with a strong base the constant  $K_2$  can be determined and this includes the ionization of uncharged molecules and dipolar ions.

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D} \quad (4)$$

If the value of one of the four constants  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $K_C$  and  $K_D$  is known the values of the other three can be determined using equations 2, 3 and 4. The constant  $K_B$  can be determined as the dissociation constant of the methyl- or ethyl-ester of the pyridine monocarboxylic acid since it can be assumed that the  $COOH$  group exerts an identical influence as the  $COOCH_3$  or  $COOC_2H_5$  group on the dissociation of a neighbouring group. In this case it can be taken that

$$K_B = K_E$$

From equations 2 and 3 it follows

$$K_Z = \frac{K_1}{K_E} - 1$$

and from equations 2, 3 and 4

$$K_A = K_1 - K_E, K_C = K_1 \cdot K_2 / (K_1 - K_E), K_D = K_1 \cdot K_2 / K_B$$

As the constants  $K_1$  and  $K_2$  have been determined it is possible to determine the other three constants.

Table 2  
(Determined in water at 22–25°)

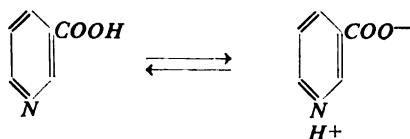
	$pK_1$	$pK_2$	$pK_E$	$\log K_Z$	$pK_D$
1. Picolinic Acid	1,08 (3) 1,10 (2) 1,60 (4)	5,32 (3) 5,36 (2) 5,40 (4)	2,53	1,43	3,87
2. Nicotinic Acid	2,09 (3) 2,02 (2) 3,55 (1)	4,75 (3) 4,81 (2) 4,95 (1)	3,33	1,21	3,51
3. Isonicotinic Acid	1,82 (3) 1,82 (2) 1,70 (4) 1,70 (5) 1,80 (6)	4,78 (3) 4,92 (2) 4,95 (4) 4,95 (5) 4,90 (6)	3,57	1,74	3,07
4. Glycine	2,31	9,72	7,73	5,42	4,30
5. <i>o</i> -Aminobenzoic Acid	2,03	4,98	2,09	-0,70	4,92
6. <i>m</i> -Aminobenzoic Acid	3,04	4,79	3,56	+0,36	4,27
7. <i>p</i> -Aminobenzoic Acid	2,32	4,92	2,38	-0,87	4,86

calculate the values of  $K_A$ ,  $K_C$ ,  $K_D$  and  $K_Z$ . The constants  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_E$ ,  $K_Z$  and  $K_D$  are given in table 2. The table contains for comparison the respective values for glycine and *o*-, *m*- and *p*-amino benzoic acids as found in the literature (10). The constants  $K_1$  and  $K_2$  obtained by *Evans, Herington and Kynaston* (3) were taken to calculate  $K_Z$  and  $K_D$ .

### Discussion

Taking into consideration  $pK_E$  a conclusion can be deduced that in esters the  $COOC_2H_5$  decreases the basicity of the pyridine ring and depending on the position of the group it is 60 to 700 times smaller than that of pyridine. The esters of pyridine monocarboxylic acids are considerably stronger bases than the corresponding acids, considered as bases, whilst the esters of aminobenzoic acids are only slightly stronger bases than the corresponding aminoacids considered as bases.

The  $K_Z$  values for pyridine monocarboxylic acids vary between 15 and 50 which can be considered as a proof that dipolar ions are predominant in aqueous solutions. The equilibrium

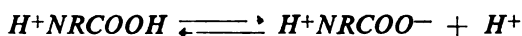


is strongly shifted to the right so that the quantity of uncharged molecules ranges between 2% and 10% for the acids and 1% for the esters.

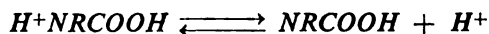
glycine is about 250,000 which obviously indicates that the dipolar ions are overwhelmingly predominant in aqueous solutions. But in the case of aminobenzoic acids the ortho- and para-form exist predominantly as uncharged molecules whilst the metha-form exists predominantly as dipolar ions.

The pyridine ring increases the acidity of the carboxyl group as  $pK_D$  for pyridine monocarboxylic acids has a value of 3,1 to 3,9 compared with the value of 4,2 for  $pK$  of benzoic acid. A similar observation can be made for glycine whose  $pK_D$  value of 4,3 compared with  $pK$  4,8 for acetic acid shows that the amino group increases the dissociation of the neighboring carboxylic group, contrary to the behaviour of aminobenzoic acids where such an effect has not been noticed.

An analysis of the constants  $K_1$ ,  $K_A$ ,  $K_B$  and  $K_E$  shows that  $K_1$  can primarily be ascribed to the dissociation of the  $COOH$  group (if  $K_B$  is neglected in comparison with  $K_A$ ), and  $K_2$  ascribed to the dissociation of the  $H^+NR$ -group. Therefore the dissociation of  $H^+NRCOOH$  ions should primarily take place according to the following equilibrium



whereas the dissociation



would take place only to a slight extent.

From table 3 it can be noticed that the amide, hydraside and ester of glycine on one side and the amides, hydrasides and esters of pyridine monocarboxylic acids on the other side approximately have the same value of the constants. As in the case of amides and hydrasides  $\gamma$ -isomer is the strongest and  $\alpha$ -isomer the weakest base of the

Table 3

(Determined in water at 20—25°)

	$pK$ (amide)	$pK$ (hydraside)	$pK$ (ethyl-ester)
1. Glycine	7,93 (10)	7,68 (11)	7,73 (10)
2. Picolinic acid	1,88 (12) 2,10 (4)	2,80 (12)	2,53
3. Nicotinic acid	3,30 (12) 3,35 (13) 3,33 (14)	3,33 (12)	3,33
4. Isonicotinic acid	3,48 (12)	3,55 (12)	3,57

esters of pyridine monocarboxylic acids. Among the esters of amino-benzoic acids the *m*-derivative is the strongest base, whilst the *o*-derivative is the weakest base. For amino pyridines and picolines the  $\beta$ -derivative is the weakest base, whilst the  $\gamma$ -derivative is the strongest base. For the amino pyridines this can be ascribed to an additional ionic resonance (17) whereas for the picolines to the hyperconjugative effect of the methyl-group in the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -position (18).

Faculty of Medicine  
Institute of Chemistry  
Beograd

Received Mai 11, 1957

### И з в о г

## БАЗИЧНОСТ ЕСТАРА ПИРИДИНМОНОКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА И РАВНОТЕЖА ИЗМЕЂУ ДВОПОЛНИХ ЈОНА И НЕНАЕЛЕКТРИСАНИХ МОЛЕКУЛА У РАСТВОРИМА ОВИХ КИСЕЛИНА

од

ВЕЛИМИРА Д. ЦАНИЋА и РАДМИЛЕ Ђ. БОРЂЕВИЋ

Етилестри пиридинмонокарбонских киселина као базе приближне су јачине као и хидразиди и амиди ових киселина. И код естара ових киселина аналого амидима и хидразидима  $\gamma$ -изомер је најјача, док је  $\alpha$ -изомер најслабија база. Код естара аминокиселина је *m*-дериват најјача база, док је *o*-дериват најслабија база.

Одређен је однос двополних јона и ненаелектрисаних молекула у воденим растворима пиколинске, никотинске и изоникотинске киселине упоређујући базичност ових киселина са базичношћу њихових естара. Овај однос показује да у знатној мери преовлађују двополни јони, приближно 92—97% од равнотежне смеше (двополни јони  $\rightleftharpoons$  ненаелектрисани молекули). Дискутоване су вредности константи пиридинмонокарбонских киселина упоређујући ове са одговарајућим вредностима за гликокол и аминокиселине.

Медицински факултет  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 11 маја 1957

## References

- 1) *Hughes, E. B., Jellinek, H. H. G., Ambrose, B. A.*, J. Physic. Colloid. Chem., **53**, 414 (1949)
- 2) *Canic, V. D.*, Bull. soc. chim. Beograd, **17**, 257 (1952); **18**, 221 (1953); **18**, 227 (1953); Thesis, june 1954. The values of the constants in the thesis differ to some extent from those quoted in the papers and the former are used here.
- 3) *Evans, R. F., Herington, E. F. G., Kynaston, W.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 1284 (1953)
- 4) *Jellinek, H. H. G., Urvin, J. R.*, J. Phys. Chem., **58**, 548 (1954)
- 5) *Black, M. L.*, J. Phys. Chem., **59**, 670 (1955)
- 6) *Jaffé, H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4445 (1955)
- 7) *Camps, R.*, Arch. Pharm., 345 (1902)
- 8) *Ebert, L.*, Z. physik. Chem., **121**, 385 (1926)
- 9) *Edsall, J. T., Blanchard, M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2337 (1933)
- 10) *Cohn, E. J., Edsall, J. T.*, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., New York, 1943, p. 84 and 99
- 11) *Lindgren, C. R., Niemann, C.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1504 (1949)
- 12) *Canic, V. D.*, Bull. soc. chim. Beograd, **20**, 85 (1955)
- 13) *Jellinek, H. H. G., Vayne, M. G.*, J. Physic. Colloid. Chem., **55**, 173 (1951)
- 14) *Willi, A. V.*, Helv. Chim. Acta, **37**, 602 (1954)
- 15) *Fallab, S.*, Helv. Chim. Acta, **36**, 3 (1953)
- 16) *Cingolani, E., Gaudiano, A.*, Rend. Ist. super. Sanità Roma, **17**, 601 (1954)
- 17) *Albert, A., Goldacre, R., Phillips, J.*, J. Chem. Soc., **1948**, 2240
- 18) *Brown, H., Barbaras, G.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1137 (1947)





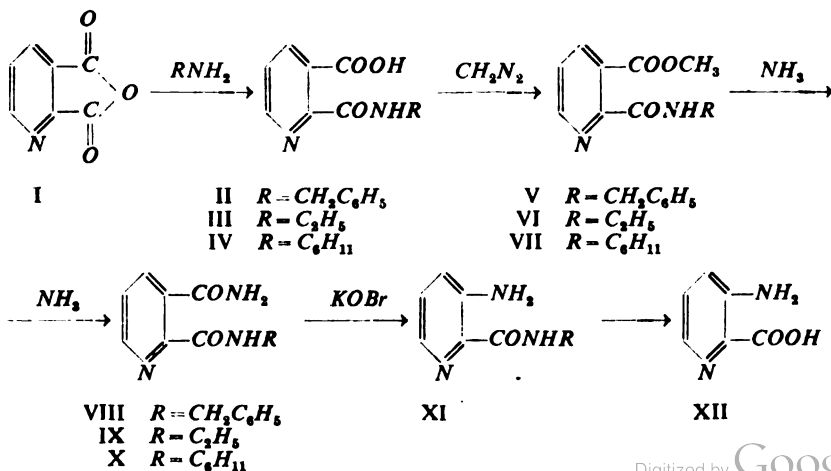
# О НЕКИМ РЕАКЦИЈАМА $\alpha$ -*N*-СУПСТИТУИСАНИХ ХИНОЛИНАМИНСКИХ КИСЕЛИНА И ЊИХОВИХ ДЕРИВАТА. СИНТЕЗА ДЕРИВАТА ПИРИДИНО-ПИРИМИДИНА\*

од

БОРБА М. ДИМИТРИЈЕВИЋА и ЖИВОРАДА Д. ТАДИЋА

У једном нашем ранијем раду (1) смо показали, да се дејством бензиламина, етиламина и циклохексиламина на анхидрид хинолинске киселине (I) добивају одговарајуће  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине (II, III и IV). Доказивање положаја *N*-супституисане амидне групе у добивеним хинолинаминским киселинама смо извршили индиректно на тај начин, што смо доказали да се исте киселине добивају и дејством одговарајућих амина на  $\alpha$ -моно-метилестар хинолинске киселине.

При покушају да овај доказ конституције потврдимо и директно и то тако да добивене  $\alpha$ -*N*-супституисане хинолинаминске киселине (II, III и IV) метилујемо са диазометаном и добивене метилестре (V, VI и VII) дејством амонијака преведемо у одговарајуће  $\alpha$ -*N*-супституисане амиде хинолинске киселине (VIII, IX и X) и да затим из ових амида *Hofmann*-овом реакцијом добијемо одговарајуће *N*-супституисане амиде 3-аминопиколинске киселине (XI), односно енергичном хидролизом ових амида и саму 3-аминопиколинску киселину (XII), дошли смо до резултата за које сматрамо да су од интереса да се изнесу као засебна целина.

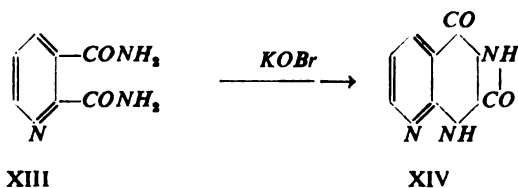


\* Делимично саопштено на IV Саветовању хемичара НР Србије.

Полазећи од метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V), — који смо добили дејством диазометана на  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминску киселину (II), добивену дејством бензиламина на анхидрид хинолинске киселине (I) (1) — и третирајући га концентрованим воденим раствором амонијака добили смо једињење т. т. 188°, које је, с обзиром на нађену бруто формулу  $C_{14}H_{13}O_2N_3$  и претпостављени ток реакције, требало да буде  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинамид (VIII).

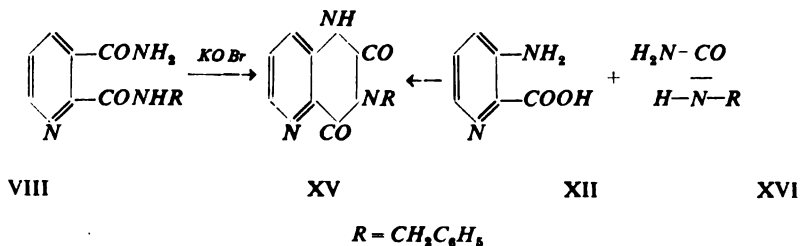
Међутим из овог једињења *Hofmann*-овом реакцијом није добивен очекивани *N*-бензиламид 3-аминопикололинске киселине (XI,  $R = CH_2C_6H_5$ ), већ једно врло постојано једињење бруто формуле  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ , т. т. 255°, које се није дало хидролизovati чак ни загревањем са конц. *HCl* у затопљеној цеви на температури од 140—150° у току од 48 часова.

Како је међутим било познато (2) да приликом *Hofmann*-ове реакције хинолинамида (XIII) може да дође до циклизације интермедијарно формираног изоцијаната и стварања 2,6-дихидроксипи-



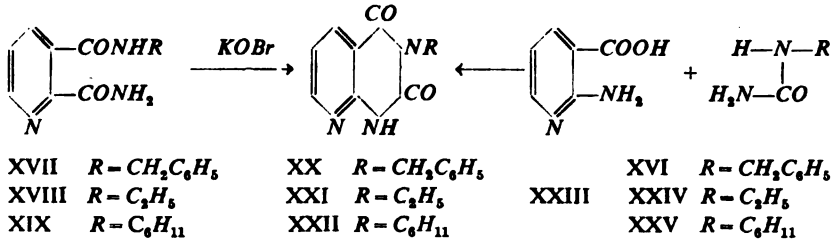
ридино-(2',3'-4,5)-пиримидина (XIV), то смо претпоставили да се аналогна реакција одиграва и у нашем случају с тим што се *Hofmann*-ова реакција премештања извршила на  $\beta$ -карбамоилној групи, тако да је добивен 2,6-дикето-1-бензил-1, 2, 3, 6-тетрахидропиридино-(3',2'-4,5)-пиримидин (XV), чија бруто формула одговара нађеној бруто формули нашег једињења.

За доказ ове претпоставке требало је да послужи синтеза овог једињења из 3-аминопикололинске киселине (XII) и *N*-бензилкарбамида (XVI), аналогно синтези 2,4-диокситетрахидрохиназолина из антралинске киселине и карбамида (3)



Међутим показало се сасвим неочекивано, да се наше једињење т. т. 255° добива реакцијом између 2-аминоникотинске киселине (XXIII) и *N*-бензилкарбамида (XVI). То значи да наше једињење није 2,6-дикето-1-бензил-1,2.3.6-тетрахидропиридино-(3'.2'-4.5)-

(XV) него - (2',3'-4,5)-пиримидин (XX) односно да је амид из кога је ово једињење добијено у ствари  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамид (XVII)

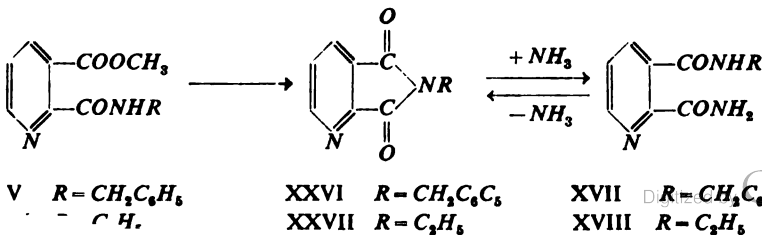


Из овог би се могао извести даљи закључак да је једињење, из којег је амид XVII добијен, у ствари метилестар  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамине киселине, односно да је дејством бензиламина на анхидрид хинолинске киселине добијена  $\beta$ -*N*-бензилхинолинаминска киселина.

Како је међутим раније (1) било са сигурношћу доказано, како за *N*-бензилхинолинаминску киселину (II), добијену дејством бензиламина на анхидрид хинолинске киселине (I), тако и за њен метилестар (V) добијен метиловањем ове киселине са диазометаном, да се код оба ова једињења *N*-бензиламинска група налази у  $\alpha$ -положају, то значи да се приликом реакције поменутог естра V са амонијаком морала одиграти још нека реакција, која је измакла нашем запажању а која је довела до тога, да је уместо  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинамида (VIII) добијен његов  $\beta$ -изомер (XVII).

И доиста детаљније испитивање ове реакције показало је, да се она одвија у два ступња: најпре долази уз издвајање алкохола до затварања имидног прстена који се затим под дејством амонијака поново отвара, при чему се раскида веза између азотовог атома и угљениковог атома  $\alpha$ -карбонилне групе, тако да настаје  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамид (XVII),

Ово је доказано на тај начин, што је свака од ове две реакције изведена и засебно: метилестар  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинамине киселине (V) суспендован у води уз додатак једне капи воденог раствора амонијака прешао је после дужег стајања у *N*-бензилхинолинимид (XXVI), из кога је дејством амонијака у апсолутном алкохолу добијен  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамид (XVII). Имид XXVI настаје и загревањем амида XVII на  $200^\circ$  уз издвајање амонијака.



Сасвим аналогно понашање констатовано је и приликом реакције метилестра  $\alpha$ -*N*-етилхинолинаминске киселине (VI) и метилестра  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминске киселине (VII) са амонијаком.

Ови су естри добивени дејством диазометана на  $\alpha$ -*N*-етил-(III) односно на  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминску киселину (IV); конституција ових киселина била је утврђена раније (1).

Међутим овде треба истаћи да су се оба ова естра (VI и VII) могла добити само при веома брижљивом лаганом додавању хладног старског раствора диазометана хладном ацетонском раствору одговарајућих киселина III и IV уз стално интензивно мешање реакционе смесе. У случају мало бржег додавања диазометана односно мало мање интензивног хлађења добивен је, уместо одговарајућег естра, *N*-етил-(XXVII) односно *N*-циклохексилхинолинимид (XXVIII).

Као што је горе напоменуто естри VI и VII реаговали су са амонијаком на исти начин као и естар V. Уместо очекиваног  $\alpha$ -*N*-етилхинолинамида (IX) односно  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинамида (X) добивени су одговарајући  $\beta$ -изомери XVIII и XIX. Конституција амида XVIII и XIX утврђена је *Hofmann*-овом реакцијом на исти начин као и амида XVII. И код ова два амида деловањем са хипобромитом добивена су циклизацијом интермедиарно формираних изоцијаната одговарајући деривати пиридинопиримидина: 2,6-дикето-1-етил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидин (XXI) односно 2,6-дикето-1-циклохексил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидин (XXII).

Конституција једињења XXI и XXII доказана је њиховом директном синтезом из 2-аминоникотинске киселине (XXIII) и *N*-етил-(XXIV) односно *N*-циклохексилкарбамида (XXV).

Појава, да је деловањем амонијака на метилестар  $\alpha$ -*N*-етил-(VI) односно  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолинаминске киселине (VII) добивен  $\beta$ -*N*-етил-(XVIII) односно  $\beta$ -*N*-циклохексилхинолинимид (XIX), објашњава се по аналогiji са реакцијом између амонијака и метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V). Други ступањ ове реакције т. ј. отварање имидног прстена уз формирање одговарајућих  $\beta$ -*N*-супституисаних хинолинамида доказан је и у овим примерима експериментално: деловањем амонијака у апсолутном алкохолу на имиде XXVII и XXVIII добивени су амиди XVIII и XIX.

#### Експериментални део

##### 1. $\beta$ -*N*-бензилхинолинимид (XVII)

а) Добивање из метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V).  
0,5 g метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V) суспендовано је у 25 ml концентрованог раствора амонијака. Реакциона маса је за кратко време прешла у густ кристалан талог, који је после стајања преко ноћи оцеђен и опран водом. Добивено је 0,4 g продукта који је, прекристалисан из алкохола, имао тачку топљења 100°C.

б) Добивање из *N*-бензилхинолинимида (XXVI).

0,5 g *N*-бензилхинолинимида (XXVI) суспендовано је у 30 ml апсолутног алкохола. У ову суспензију увођена је на хладно струја сувог амонијака при чему се супстанца најпре растворила а затим се издвојно густ кристалан талог, који је оцеђен и опран са мало алкохола. Добивено је 0,4 g продукта који је прекристалисан из алкохола. Т. т. 188° уз разлагање. Супстанца помешана са једињењем добивеним у претходном огледу није дала депресију тачке топљења. За анализу сушено изнад  $P_2O_5$  3 часа на 110° у вакуму водене пумпе.

3,034 mg супстанце дало је 0,447 ml  $N_2$  (24°, 749 mm Hg).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$  Израчунато: N 16,46 %.

Нађено: N 16,69 %.

2. *N*-бензилахиолинимид (XXVI)

а) Добивање из метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V).

0,5 g метилестра  $\alpha$ -*N*-бензилхинолинаминске киселине (V) суспендовано је у 10 ml воде и у суспензију је додата једна кап раствора амонијака. После стајања од 3 дана добивени кристали су оцеђени и прекристалисани из  $CCl_4$ . Добивено је 0,35 g супстанце која се топи на 164°, а помешана са *N*-бензилхинолинимидом који је добивен и описан раније (1) не показује депресију тачке топљења.

б) Добивање из  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамида (XVII).

0,5 g  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамида (XVII) загрејано је у парафинском купатилу на 200° и на овој температури држано је све док су се издвајали мехури. Остатак, прекристалисан из бензола, имао је т. т. 164°. Супстанца помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу није дала депресију тачке топљења.

3. 2,6-Дикејо-1-бензил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-йиримидин (XX)

а) Добивање из  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамида (XVII) Hofmann-овом реакцијом.

0,5 g  $\beta$ -*N*-бензилхинолинамида (XVII) суспендовано је у 20 ml 10%-ног раствора KOH. Овом раствору, претходно охлађеном на 0°, постепено је додаван уз мешање раствор 0,8 g  $Br_2$  и 2 g NaOH у 100 ml воде. Реакциона смеша е извесно време држана у смеси леда и соли а потом је загрејана до собне температуре, при чему се изистрила. После загревања на воденом купатилу, закиселено је сирћетном киселином, а издвојени бели талог је оцеђен, опран водом и сушен. Добивено је 0,4 g сировог продукта који је прекристалисан из пропилалкохола. Плочасти кристали у облику ромбова топе се на 255°. За анализу сушено 4 часа изнад  $P_2O_5$  на 110° у вакуму водене пумпе.

24,81 mg супстанце дало је 60,11 mg  $CO_2$  и 9,85 mg  $H_2O$ .

22,40 mg супстанце дало је 3,23 ml  $N_2$  (23°, 758 mm Hg).

$C_{14}H_{11}O_2N_3$  Израчунато: C 66,39 %, H 4,38 %, N 16,59 %.

Нађено: C 66,12 %, H 4,48 %, N 16,59 %.

б) Добивање из  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) и бензилкарбамида (XVI) (4).

0,7 g  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) добро је измешано са 0,75 g бензилкарбамида и у малом балону загрејано у парафинском купатилу лагано до 230°. На овој температури је реакциона маса загревана све док није престало издвајање мехура. По охлађењу је тамно мрка маса више пута третирана врућим 25%-ним раствором калцијумхидроксида, алкални екстракти су спојени и закисељени сирћетном киселином, при чему се јавио бео талог који је оцеђен, опран водом и сушен. Добивено је 0,9 g супстанце која је, прекристалисана из пропилалкохола, имала т. т. 255°; помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу није показала депресију тачке топљења. За анализу сушено 4 часа на 110° изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

20,4 mg супстанце дало је 3,07 ml  $N_2$  (23°, 758 mm Hg).

4. Покушај хидролизе 2,6-дикето-1-бензил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидина (XX)

0,3 g 2,6-дикето-1-бензил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидина (XX) растворено је у 20 ml конц. HCl и загревано у затопљеној стакленој цеви на 140—150° за време од 48 часова. По охлађењу раствор је разблажен водом и неутрализован амонијаком. Талог који се појавио оцеђен је и опран водом. Добивено је 0,27 g продукта који се топи на 255°. Помешан са полазном супстанцом није показао депресију тачке топљења.

5. Метилестар  $\alpha$ -N-етилхинолинаминске киселине (VI)

1 g  $\alpha$ -N-етилхинолинаминске киселине (III) растворен је у 60 ml сувог ацетона и овом раствору, претходно добро охлађеном до —5° у смеси за хлађење, додат је постепено уз добро мешање у току 45 минута старски раствор диазометана. Потом је реакциона смеша остављена да стоји 15 минута на ниској температури а затим је растварач брзо испарен у вакуму уз хлађење. Добивено је 1,1 g смоласте супстанце која је била мрко обојена. Преочишћена је растварањем у већој количини петролетра уз додавак активног угља. Филтрат је по отпаривању петролетра у вакуму дао безбојну смоласту супстанцу. За анализу сушено 12 часова над  $P_2O_5$  на 35° у вакуму (1 mm Hg).

21,51 mg супстанце дало је 44,99 mg  $CO_2$  и 11,24 mg  $H_2O$ .

6,87 mg супстанце дало је 0,843 ml  $N_2$  (24°, 740 mm Hg).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$  Израчунато: C 57,68 %, H 5,81 %, N 13,46 %.

Нађено: C 57,08 %, H 5,71 %, N 13,72 %.

6. N-етилхинолинимид (XXVII)

0,9 g  $\alpha$ -N-етилхинолинаминске киселине (III) растворено је у 50 ml сувог ацетона. Овом раствору, претходно охлађеном, додаван је старски раствор диазометана све док се при додавању примећивало издвајање мехура. Затим је остављено да испари растварач. Добивено је 0,7 g сировог продукта који је, прекристалисан из петролетра, дао безбојне игличасте кристале који се топе на 110°. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на 100° у вакуму водене пумпе.

17,68 mg супстанце дало је 39,61 mg  $CO_2$  и 6,80 mg  $H_2O$ .

25,76 mg супстанце дало је 3,72 ml  $N_2$  (29°, 748 mm Hg).

$C_9H_8O_2N_2$  Израчунато: C 61,36 %, H 4,58 %, N 15,90 %.

Нађено: C 61,14 %, H 4,30 %, N 16,07 %.

7.  $\beta$ -N-етилхинолинимид (XVIII)

а) Добивање из метилестра  $\alpha$ -N-етилхинолинаминске киселине (VI).

1,5 g метилестра VI третирано је са 30 ml апсолутног алкохола, који је претходно био на хладно засићен сувим гасовитим амонијаком. Смоласта супстанца се најпре растворила а одмах затим издвојили су се кристали, који су после краћег стајања оцеђени и опрани са мало апсолутног алкохола. Добивено је 0,5 g супстанце која је прекристалисана из бензола; добивени су седифасти кристали у облику плочица које се топе на 175° уз разлагање. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

16,28 mg супстанце дало је 33,55 mg  $CO_2$  и 8,00 mg  $H_2O$ .

17,16 mg супстанце дало је 3,385 ml  $N_2$  (28°, 746 mm Hg).

$C_9H_{11}O_2N_3$  Израчунато: C 55,95 %, H 5,74 %, N 21,75 %.

Нађено: C 56,24 %, H 5,50 %, N 21,96 %.

б) Добивање из N-етилхинолинимида (XXVII).

1 g N-етилхинолинимида (XXVII) третирано је са 30 ml апсолутног алкохола који је претходно био на хладно засићен сувим гасовитим амонијаком. При томе се супстанца растворила а одмах затим јавили су се кристали који су преостали са мало апсолутног алкохола. Добивено је 0,5 g кристали који се топе на 175° уз разлагање. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

уз разлагање, и која, помешана са супстанцом добивеном у претходном огледу, није показала депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на  $100^\circ$  у вакуму водене пумпе.

3,14 mg супстанце дало је 0,614 ml  $N_2$  ( $25^\circ$ , 746 mm Hg).

$C_9H_{11}O_2N_3$  Израчунато: N 21,75 %.  
Нађено: N 21,99 %.

8. 2,6-Дикейто-1-етил-1,2,3,6,-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидин (XXI)

а) Добивање из  $\beta$ -N-етилхинолинамида (XVIII), Hofmann-овом реакцијом.

1 g  $\beta$ -N-етилхинолинамида (XVIII) суспендовано је у претходно охлађеном хипобромитном раствору 2 g NaOH и 0,8 g  $Br_2$  у 100 ml  $H_2O$ . Овој суспензији је додато још 20 ml 10%-ног натријумхидроксида. Реакциона смеша је држана у смеси за хлађење уз интензивно мешање док се све није растворило, потом је кратко време загревано на воденом купатилу, охлађено и закисељено сирћетном киселином. Издвојени бели талог је оцеђен и сушен. Добивено је 0,75 g сировог продукта који је прецишћен сублимацијом. Т. т. 215-216°. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

19,82 mg супстанце дало је 40,87 mg  $CO_2$  и 8,92 mg  $H_2O$ .

19,20 mg супстанце дало је 3,70 ml  $N_2$  ( $23^\circ$ , 748 mm Hg).

$C_9H_9O_2N_3$  Израчунато: C 56,54 % H 4,75 % N 21,98 %.  
Нађено: C 56,27 % H 5,04 % N 21,87 %.

б) Добивање из  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) и етилкарбамида (XXIV) (5).

0,8 g  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) добро је спрашено и помешано са 1,5 g етилкарбамида (XXIV) и загревано на  $175^\circ$ . Реакциона смеша је држана на овој температури све док није престало издвајање мехура. По охлађењу супстанца је прецишћена сублимацијом. Добивено је 0,51 g продукта који се топи на  $215-216^\circ$  и који, помешан са супстанцом добивеном у претходном огледу, није дао депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 часа изнад  $P_2O_5$  на  $100^\circ$  у вакуму водене пумпе.

12,19 mg супстанце дало је 2,34 ml  $N_2$  ( $26^\circ$ , 752 mm Hg).

$C_9H_9O_2N_3$  Израчунато: N 21,98 %.  
Нађено: N 21,68 %.

9. Метилестар  $\alpha$ -N-циклохексилхинолинаминске киселине (VII)

1,2 g  $\alpha$ -N-циклохексилхинолинаминске киселине (IV) растворено је у 40 ml сувог ацетона. Овом раствору, претходно добро охлађеном до  $-5^\circ$ , додат је постепено уз добро мешање у току 3/4 часа раствор 2 g диазометана у 80 ml етра. После стајања од 1/4 часа на  $-5^\circ$  растварач је брзо испарен у вакуму уз хлађење, а заостала смоласта супстанца је прекристалисана из петролетра уз додатак активног угља. Добивено је 0,8 g чистог продукта који кристалише у облику дугих густо збијених кристала који се топе на  $68,5^\circ$ . Супстанца се лако раствара у већини органских растварача, док се у лакшим фракцијама бензина раствара тек уз загревање. За анализу сушено 4 часа на  $35^\circ$  изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

13,75 mg супстанце дало је 32,236 mg  $CO_2$  и 8,486 mg  $H_2O$ .

3,224 mg супстанце дало је 0,304 ml  $N_2$  ( $23^\circ$ , 753 mm Hg).

$C_{14}H_{18}O_3N_2$  Израчунато: C 64,10 % H 6,92 % N<sub>8</sub> 10,68 %.  
Нађено: C 63,98 % H 6,91 % N 10,77 %.

10. N-циклохексилхинолинимид (XXVIII)

1 g  $\alpha$ -N-циклохексилхинолинаминске киселине (IV) растворено је у 40 ml сувог ацетона и томе раствору, охлађеном на  $0^\circ$ , додан је етарски раствор



испарен је растварач а заостала кристална маса прекристалисана је из алкохола уз додатак воде. Добивени кристали топили су се на 191—192° а помешани са *N*-циклохексилхинолинимидом добивеним раније (1) нису показивали депресију тачке топљења.

11.  $\beta$ -*N*-циклохексилхинолинамид (XIX)

а) Добивање из метилестра  $\alpha$ -*N*-циклохексилхинолиламинске киселине (VII).

1,5 g метилестра VII суспендовано је у 20 ml 25%-ног раствора амонијака и остављено да стоји 20 минута. Добивени талог је оцеђен, опран са мало воде и сушен. Добивено је 1,7 g сировог продукта. Пречишћено је растварањем у хлороформу и поновним таложењем са петролетром, при чему су добивени кристали у облику танких, ромбичних љуспица које се топе на 178—179°. За анализу сушено 3 часа на 110° изнад  $P_2O_5$  у вакуму водене пумпе.

15,536 mg супстанце дало је 35,75 mg  $CO_2$  и 9,71 mg  $H_2O$ .

2,970 mg супстанце дало је 0,433 ml  $N_2$  (20°, 754 mm Hg).

$C_{13}H_{17}O_2N_3$  Израчунато: C 63,14 % H 6,93 % N 16,99 %.

Нађено: C 62,80 % H 6,99 % N 16,85 %.

б) Добивање из *N*-циклохексилимида хинолинске киселине (XXVIII).

0,5 g *N*-циклохексилимида хинолинске киселине (XXVIII) суспендовано је у 30 ml сувог алкохола. У ову суспензију увођен је на хладно суви амонијак, при чему се све растворило. По испаравању растварача остатак је растворен у мало хлороформа и таложен додатком петролетра. Добивени су танки ромбични кристали који се топе на 178—179°. Добивено је 0,51 g сировог продукта. Супстанца помешана са супстанцом добивеном у огледу под а) није показала депресију тачке топљења. За анализу сушено 3 часа на 110° у вакуму водене пумпе.

2,864 mg супстанце дало је 0,428 ml  $N_2$  (23°, 750 mm Hg).

$C_{13}H_{17}O_2N_3$  Израчунато: N 16,99 %

Нађено: N 17,01 %

12. 2,6-Дикейо-1-циклохексил-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиридин (XXII)

а) Добивање из  $\beta$ -*N*-циклохексилхинолинамида (XIX) Hofmann-овом реакцијом.

0,5 g спрашеног  $\beta$ -*N*-циклохексилхинолинамида (XIX) суспендовано је уз интензивно мешање и хлађење у 25 ml раствора 2 g NaOH и 0,8 g  $Br_2$  у 100 ml воде. После краћег времена додато још 25 ml истог раствора и 10 ml 10%-ног раствора натријумхидроксида. На крају је додато још 25 ml раствора и смеша интензивно мешана док се сав талог није растворио. Потом је загрејано до собне температуре а затим је 10 минута загревано на воденом купатилу на 95°, после чега је охлађено у леду. Густ бео талог који се појавио при хлађењу оцеђен је и загреван са 5 ml пропилалкохола док се није растворио. Овај раствор је разблажен водом и закисељен сирћетном киселином. Издвојени талог је по охлађењу оцеђен и осушен. Добивено је 0,41 g супстанце која је прекристалисана из пропилалкохола, сушена дуже времена на 120° а затим пола часа на 190°, после чега је имала т. т. 255°.

5,538 mg супстанце дало је 12,88 mg  $CO_2$  и 2,98 mg  $H_2O$ .

2,702 mg супстанце дало је 0,402 ml  $N_2$  (23°, 749 mm Hg).

$C_{13}H_{15}O_2N_3$  Израчунато: C 63,65 % H 6,17 % N 17,13 %.

Нађено: C 63,47 % H 6,02 % N 16,91 %.

б) Добивање из  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) и циклохексилкарбамида (XXV) (6).

1 g  $\alpha$ -аминоникотинске киселине (XXIII) добро је спрашено и помешано са 1,5 g карбамида (XXV) (6). За анализу сушено 3 часа на 110° у вакуму водене пумпе један

уз загревање у 100 ml пропилалкохола и прокувана са активним угљем. После филтрирања издвојени талог је оцеђен. Добивено је 0,65 g супстанце која је, прекристалисана из пропилалкохола, имала т. т. 255°, а помешана са супстанцом добивеном у огледу под а) није давала депресију тачке топљења. За анализу сушено пола часа на 180°.

2,199 mg супстанце дало је 0,338 ml N<sub>2</sub> (25°, 750 mm Hg).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Израчунато: N 17,13 %.  
Нађено: N 17,38 %.

Све анализе наведене у овом раду израдио је ing. М. Пилејић на чему му захваљујемо.

### И з в о г

Утврђено је да се деловањем амонијака на метилестре α-N-бензил-, α-N-етил- и α-N-циклохексилхинолинаминске киселине добивају одговарајући β-N-супституисани хинолинамиди. Овакав неочекиван исход реакције разјашњен је тако, што је доказано да при овој реакцији најпре долази до затварања имидног прстена, који се затим под дејством амонијака поново отвара уз раскидање везе између азотовог и α-карбонилног угљениковог атома. Конституција добивених β-N-супституисаних хинолинамида утврђена је Hofmann-овом реакцијом, којом су добивени одговарајући деривати 2,6-дикето-1,2,3,6-тетрахидропиридино-(2',3'-4,5)-пиримидина, чија је конституција утврђена на основу њихове синтезе из 2-аминоникотинске киселине и одговарајућих N-супституисаних карбамида. Константовано је још и да α-N-етил-, односно α-N-циклохексилхинолинаминска киселина приликом естерификације са диазометаном лако прелазе у N-етил-, односно N-циклохексилхинолинимид.

Технолошки факултет

Завод за Органску хемију  
Београд

Примљено 15 априла 1957

### ZUSAMMENFASSUNG

Über einige Reaktionen der α-N-substituierten Chinolinaminsäuren und ihrer Derivate. - Synthese von Pyridinopyrimidinderivaten

von

Djordje M. Dimitrijević und Živorad D. Tadić

Es wurde festgestellt, dass bei der Umsetzung des α-N-Benzyl-(V), α-N-Äthyl-(VI) und α-N-Cyclohexylchinolinaminsäure-methyl-esters mit Ammoniak die entsprechenden β-N-substituierten Chinolinamide (VII-VIII-IX) gebildet werden. Die Aufklärung dieses un-

Reaktion in zwei aufeinanderfolgenden Stufen verläuft. Zuerst wird unter Imidringschluss das N-Benzylchinolinimid (XXVI) gebildet, anschliessend erfolgt die Umsetzung mit Ammoniak unter Auflösung der Imidstickstoff- $\alpha$ -Carbonylkohlenstoff-Bindung und Bildung des  $\beta$ -N-Benzylchinolinamids (XVII). Es konnte weiter gezeigt werden, dass ebenso aus N-Äthyl-(XXVII) und N-Cyclohexylchinolinimid (XXVIII) durch Ammoniakwirkung das  $\beta$ -N-Äthyl-(XVIII), bzw. das  $\beta$ -N-Cyclohexylchinolinamid (XIX) gebildet wird. Der Konstitutionsbeweis der Amide XVII, XVIII und XIX wurde mit Hilfe der Hofmann'schen Reaktion durchgeführt. Es wurden dabei, durch Cyclisation der intermediär gebildeten Isocyanate, die entsprechenden Pyridino-pyrimidinderivate erhalten und zwar: das 2,6-Diketo-1-benzyl- (XX), das 2,6-Diketo-1-äthyl- (XXI) und das 2,6-Diketo-1-cyclohexyl-1,2,3,6-tetrahydropyridino-(2',3'-4,5)-pyrimidin (XXII). Die Konstitution von XX, XXI und XXII wurde auf Grund ihrer Synthese aus 2-Aminonicotinsäure und den entsprechenden N-substituierten Harnstoffen nachgewiesen. Schliesslich wurde noch festgestellt, dass bei der Methylierung der Säuren III und IV mit Diazomethan, unter gewissen Bedingungen, statt der Methylester die entsprechenden Imide XXVII und XXVIII entstehen.

Technologische Fakultät  
Institut für Organische Chemie  
Beograd

Eingegangen den 15. April 1957

#### Литература

- 1) Димитријевић, Б. М., Тадић Ж. Д., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 22, 207 (1957)
- 2) Mc Lean, A. C., Spring, F. S., J. Chem. Soc., 1949, 2582
- 3) Griess, P., J. prakt. Chem., [2] 5, 371 (1872); Abt, W., J. prakt. Chem., [2] 39, 141 (1889)
- 4) Cannizzaro, S., Gazz. Chim. ital., 1, 41 (1871)
- 5) Billmann, E., Klit, A., Ber., 63, 2205 (1930)
- 6) Wallach, O., Ann. 343, 46 (1905)

## ХИДРОЛИЗА ЈЕДИЊЕЊА СА ЛАКТАМСКИМ ПРСТЕНОМ НАСТАЛИХ КОНДЕНЗАЦИЈОМ АРОМАТСКИХ ДВОБАЗНИХ КИСЕЛИНА СА *o*-ДИАМИНИМА

Од

БОРИВОЈА Л. БАСТИЋА и ВАСИЛИЈА Б. ГОЛУБОВИЋА

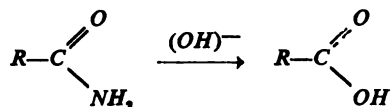
Кондензацијом ароматских двобазних киселина односно њихових деривата са ароматским *o*-диаминима, настају кондензациони производи који у своме склопу садрже и прстен унутрашњег амида, тј. лактамски прстен (1, 2, 3, 4).

Овај се прстен код лактама бензоилен-бензимидазола, лактама 2-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3), лактама 4-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) и лактама 2-[(5 или 6)метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) могао отворити третирањем алкалијама, концентрованим амонијаком, анилином, фенилхидразином и метилалкохолном уз стварање одговарајућих *o*-пиридинкарбонских киселина, односно њихових деривата — амида, анилида, фенилхидразида и естара.

У случају одговарајућег продукта насталог кондензацијом анхидрида хинолинске киселине и 2-3-нафталиндиамина (5) показало се, да је хидролиза лактамског прстена могућа само при третирању истог једињења концентрованом хлороводоничном киселином или раствором калијумхидроксида, док се према молекулским реакцијама, при третирању анилином, амонијаком или метилалкохолном веза *C* — *N* лактамског прстена показала стабилном у погледу хидролизе.

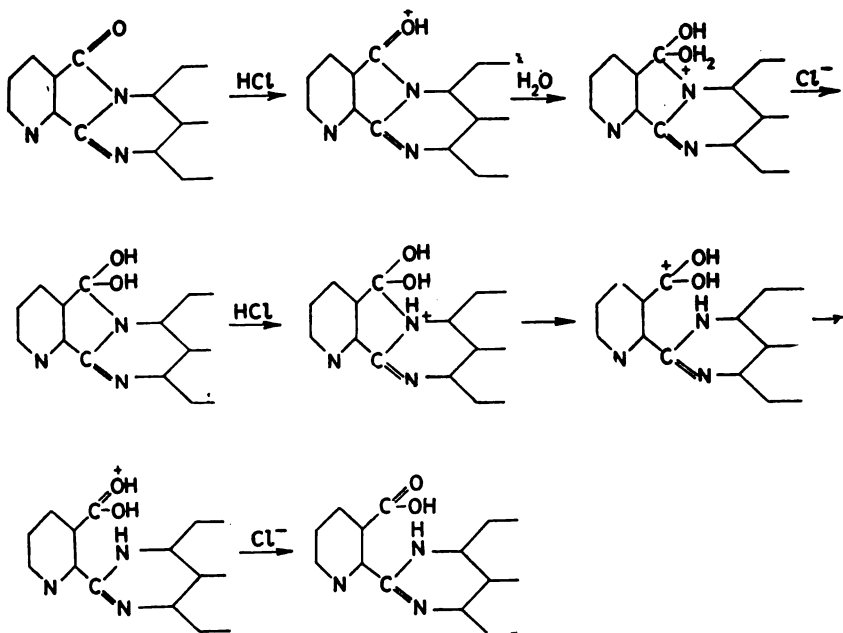
Лактамски прстен лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3, 6) није могао бити отворен третирањем поменутог једињења алкохолном, концентрованим амонијаком, анилином па скоро ни 50%-ним раствором калијумхидроксида као што су овим агенсима били отворени лактамски прстенови горе поменутих једињења. Међутим, приликом загревања

Механизам хидролизе амида у алкалној и киселој средини, као што је познато, различит је. Сматра се да у алкалној средини тече према следећој схеми (7):



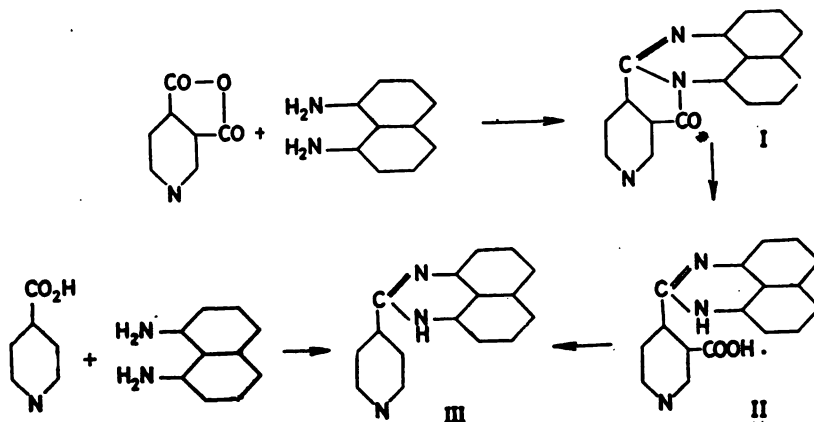
Како се лактамски прстен лактама 2-[перимидил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) према дејству концентрованих алкалија показао отпоран у погледу хидролизе, могло би се претпоставити да је веза C — N лактамског прстена услед присуства пиримидиновог прстена у толикој мери изгубила своју поларност, да директна хидролиза амидне групе хидроксилним јоном није могућа.

Чињеница да се ова хидролиза ипак одиграва у киселој средини могла би се разумети на основу тога, да се она врши по саввим другом механизму (7), адицијом протона на карбонилну групу лактама, уз стварање читавог низа интермедијарних продуката. У нашем случају хидролиза би се одигравала према следећој схеми:



Да би видели да ли је на поларност везе C — N лактамског

то смо најпре њега синтетизовали полазећи од анхидрида цинхомеронске киселине и 1,8-нафталиндиамина. Његову смо конституцију доказали каталитичком декарбоксилацијом одговарајуће киселине (II), при чему настаје 4-[перимидил-(2)]-пиридин (III), исто једињење добијено претходно непосредном кондензацијом изоникотинске киселине и 1,8-нафталиндиамина (в. хинолинска киселина (6)).



И у овом случају показало се да је хидролиза могућа само у киселој средини, па би се и овде, у аналогији са хинолинском киселином могло претпоставити, да разлог оваквом понашању треба тражити у смањењу поларности везе  $C-N$  лактамског прстена услед присуства пиримидиновог прстена, док је положај пиримидиновог прстена у односу на пиридиново језгро без утицаја.

Изгледа нам да овакво различито понашање свих ових кондензационих продуката при хидролизи треба приписати величини диполних момената имидазоловог и пиримидиновог прстена и њиховом индуктивном дејству на везу  $C-N$  лактамског прстена. Ако упоредимо величине диполних момената појединих хетероцикличних једињења са азотом као хетероатомом, видимо да имидазол има највећи диполни моменат,  $\mu = 6,2 D$ , за разлику од пирила код кога је  $\mu = 1,7 D$ , пиридина  $2,23 D$  и пиридазина  $3,9 D$  (8, 9). Иако бензимидазол, услед присуства бензоловог прстена има мањи диполни моменат ( $\mu = 3,93 D$ ) у односу на имидазол, ипак нам се чини да је његов индуктиван утицај на поларизацију везе  $C-N$  лактамског прстена, с обзиром на исти правац дејства диполног момента довољан, да олакша хидролизу лактамског прстена са свим поменутиим агенсима.

У случају хидролизе лактама 2-[нафто-2',3':4,5-имидазил (2)]-пиридинкарбонске киселине (3), индукција везе  $C-N$  лактамског прстена вероватно је још више смањена у односу на бензимидазол

С друге стране, вероватно мали диполни моменат пири-  
мидина врши незнатан индуктиван утицај на поларизацију везе  
C—N лактама, насталих кондензацијом хиолинске и цинхо-  
меронске киселине са 1,8-нафталиндиамином, што се одражава у  
стабилности поменуте везе при третирању ових једињења кон-  
центрираним амонијаком, алкалијама, анилином и метилалкохо-  
лом.

Сматрамо, да би се оваквом интерпретацијом индукованих  
дипола могло објаснити различито понашање при хидролизи  
поменутих једињења са лактамским прстеном.

### И з в о г

Запажено је да се лактамски прстен лактама бензоилен-  
бензимидазола, 2-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине  
(3), 4-[бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) и лактама  
2-[(5 или 6) метил-бензимидазил-(2)]-пиридинкарбонске киселине  
(3) може да отвори третирањем алкалијама, концентрованим  
амонијаком, анилином, фенилхидразином и метилалкохолем уз  
стварање одговарајућих о-пиридинкарбонских киселина односно  
њихових деривата.

Лактамски прстен лактама (2-[нафто-2',3':4,5-имидазил-(2)]-  
-пиридинкарбонске киселине (3) може да се отвори само при  
третирању концентрованом хлороводоничном киселином или кали-  
јумхидроксидом, док се лактамски прстен лактама 2- и 4-[перими-  
дил-(2)]-пиридинкарбонске киселине (3) могао отворити само  
концентрованом хлороводоничном киселином.

На основу механизма хидролизе амида у алкалној и киселој  
средини и на основу утицаја диполних момената хетероцикличних  
прстенова (имидазола и пиримидина) на поларизацију везе C—N  
лактама, покушано је да се објасни ово различито понашање  
поменутих лактама при хидролизи.

Технолошки факултет  
Завод за органску хемију  
Београд

Примљено 24 јула 1957

### S U M M A R Y

**Hydrolysis of the Compounds with Lactam Ring, Obtained by Conden-  
sation of Aromatic Dicarboxylic Acids with o-Diamines**

by

**Borivoje L. Bastić and Vasilije B. Golubović**

It was observed that lactam ring of benzoylebenzimidazol,  
2-benzimidazolyl-(2)-pyridine-carboxylic acid (3), 4-benzimidazolyl-(2)-

alkali, conc. ammonia, aniline, phenylhydrazine and methyl-alcohol. The corresponding acids, respectively its derivatives are formed.

Lactam ring of lactam 2-[naphto-2',3':4,5-imidazyl-(2)]-pyridine-carboxylic acid (3) may be open only by action of conc. hydrochloric acid or conc. alkali, but lactam ring of the lactam 2-and 4-[perimidyl-(2)]-pyridine-carboxylic acid (3) may be open only by means of conc. hydrochloric acid.

On the grounds of mechanism of hydrolysis of amides into alkali and acid medium and on the grounds of influence of dipol moments of heterocyclic rings (imidazoles and pyrimidines) in the polarisation of the bond C—N of lactam, it has been tried to explain this different behavior of lactams, mentioned above, by hydrolysis.

Faculty of Technology  
Institute of Organic Chemistry  
Beograd

Received June 24, 1957

#### Литература

- 1) *Leko, A.*, Dis., 18, 1921
- 2) *Bistrzycki, A., Leko, A.*, Helv. Chim. Acta, IV, 431 (1921)
- 3) *Лeko, A., Басiйић, Б. Л.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 16, 175 (1951)
- 4) *Басiйић, Б. Л., Голубовић, В. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 21, 95 (1956)
- 5) *Басiйић, Б. Л., Голубовић, В. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 18, 235 (1953)
- 6) *Басiйић, Б. Л., Голубовић, В. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 20, 317 (1955)
- 7) *Noller, C. R.*, Chemistry of Organic Compounds, 241, 1952
- 8) *Smyth, C. P.*, Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, Part II, 1614, 1949





## ПРИЛОГ ПИТАЊУ СУЛФОНОВАЊА УГЉА\*

од

СЛАВКА Н. РАШАЈСКОГ и ДИМИТРИЈА ЦОКИЋА

Особине сулфонованог угља зависе од врсте угља, услова сулфоновања [види напр. (1), (2), (3)] и од накнадне обраде сулфонованог угља, загревањем под притиском у растворима натријум-хидросулфита, третирањем солима алуминијума и хрома и др. (4). При третирању угља сумпорном киселином дешавају се разне реакције: оксидација уз развијање угљендиоксида и сумпордиоксида, сулфоновање, сулфатовање, које се састоји у стварању естара сумпорне киселине, кондензација уз издвајање воде и евентуално карбонизовање, што све има за последицу делимично растварање и распадање органске супстанце угља. Паралелно са овим реакцијама тече и делимично растварање пепела угља. Услед тога се добија порозан производ, често механички веома мало отпоран, а један део угља отпада као »муљ«, који се састоји од ситнијих зрнаца и фино диспергованих измењених честица угља. Удео појединих реакција и механичко распадање угља зависе од врсте угља, концентрације сумпорне киселине и температуре реакције, као и од њеног трајања. Начини на које се угаљ третира јесу различити: загревање са сумпорном киселином разних концентрација, као и загревање са олеумом разног садржаја  $SO_3$ , уз евентуално присуство оксидационих средстава (5) или катализатора, обрада угља гасовитим  $SO_3$  или смешом  $SO_3$  и ваздуха и, најзад, евентуална накнадна обрада сулфонованог производа. Оксидациона средства додата сумпорној киселини и ваздух, у смеси са  $SO_3$  или сам, имају задатак да уклоне лако реактивне супстанце, чиме се постиже смањење растворљивости сулфонованог угља у алкалним растворима.

Наводи патентне литературе да се као сировина могу употребити лигнит, мрки угаљ, камени угаљ и антрацит и да се најбољи сулфоновани производ добија при дужем сулфоновању на ниским температурама, испод  $60^\circ$  (2) или са олеумом на  $-10^\circ$  до  $-15^\circ$  (6), као и чињеница да постоји већи број патентних захтева и радова о постигању добријих

на температурама преко 100°, навели су нас да испитамо особине неких врста домаћих угљева сулфонованих на температурама од 25° до 150°, у току ширег распона времена, да бисмо уочили утицај само та два фактора, времена и температуре.

### Експериментални рад

За сулфонување смо одабрали један лигнит (из рудника Велење), један мрки угаљ (из рудника Трбовље) и један камени угаљ (из рудника Добра Срећа), који се знатно разликују по калоричној вредности, т. ј. према хемиском саставу своје органске супстанце (7). Из самлевених узорака ових угљева издвојене су фракције DIN — 3 + 5, које су при анализи показале следеће резултате:

Таблица 1 Tabelle

	Рудник		
	Велење Velenje	Трбовље Trbovlje	Добра Срећа Dobra Sreca
1. пепео — Asche	9,32 %	12,05 %	22,90 %
2. укупни сумпор Gesamtschwefel	2,61 %	2,47 %	8,50 %
3. везани сумпор gebund. Schwefel	1,30 %	0,59 %	1,50 %
4. коксна проба Koksprobe	52,0 %	55,4 %	—
5. С-везан С-fix	42,3 %	45,1 %	65,80 %

Припремљени узорци угља су сушени у вакуму на 40°, јер би се иначе заједно са угљем уносила и променљива количина воде која би смањивала концентрацију сумпорне киселине. За сулфонување је коришћена сумпорна киселина чија је концентрација варирала од 99,8—100,8 %, приправљена од техничке сумпорне киселине и олеума. Како се сумпорна киселина троши за оксидовање органске супстанце угља, за растварање пепела као и за дехидратовање и сулфонување, то однос тежине угља и сумпорне киселине утиче на резултат сулфонувања. Због тога смо увек 1 g угља сулфоновали са 10 ml 100%-не сумпорне киселине (тежински однос приближно 1:18,5). На температурама до 75° угаљ је сулфонован у ерленмајерима са затварачем са сумпорном киселином и у термостату; на вишим температурама угаљ је сулфонован, због краћег времена сулфонувања, у пехару зароненом у купатило са минералним уљем. Како се при убацивању угља сумпорна киселина загревала, теже је било регулисати температуру на почетку сулфонувања, нарочито на вишим температурама. У ту сврху је одмерена количина угља за сулфонување претходно потопљена у малу количину хладне сумпорне киселине а затим је поступно уношена у сумпорну киселину у пехару, загрејану на температуру нешто нижу од оне на којој је сулфоновано. Овакав начин рада омогућио је задовољавајућу репродуктивност резултата, што се види из резултата неких паралелних огледа са угљем из рудника Добра Срећа (табл. 2).

Угаљ за време сулфонувања плива по сумпорној киселини па се реакциона смеша мора повремено мешати, што на нижим температурама чини доста тешкоће, јер зрна угља бубне и пуцају при мешању са сумпорном киселином. По...

Таблица 2 Tabelle

Температура Temperatur	Трајање Dauer	Садржај Gehalt	
сулфонувања der Sulfonierung		сумпора, % Schwefel	пепела, % Asche
55°	1 час – St.	11,49; 11,85	15,56; 15,70
85°	1 час „	12,52; 12,97	10,70; 9,70
95°	1 час „	13,55; 13,10	10,45; 9,62
95°	3 часа „	14,10; 14,76	9,27; 8,82

сумпорну киселину (30%—50%), уз стално мешање. На тај начин је, уз евентуално краткотрајно загревање, реакција прекидана. Због тога угаљ није могао бити квантитативно пренет из суда за сулфонување, а осим тога је и заостајао и онај део угља који се у току сулфонувања распао на ситне честице које се нису могле филтровањем да одвоје. Одвојени сулфоновани угаљ је у пехару, декантовањем, испран водом а затим и 4%-ним раствором натријумбикарбоната и на крају дестилованом водом. Овако испран угаљ је стављен у стаклену колону и наизменично испран 4%-ном соном киселином и 4%-ним раствором натријумхлорида. При испирању овим растворима, угаљ се скупио и бубрио, јер су му реактивне групе биле хидратизоване у различитом степену. Промена запремине је највише потицала од присутних  $-COOH$  група, јер оне слабо дисосују у киселим растворима. То је било нарочито очигледно код угља из рудника Велење и Трбовље, сулфонованог на нижим температурама. На крају је угаљ испран 4%-ном соном киселином, дестилованом водом до губитка реакције на  $Cl^-$  и осушен на ваздуху. Тако је добијен сулфонован угаљ у  $H^+$  облику, т. ј. у облику у коме водоник реактивних група није замењен неким катјоном.

Овако су добијени узорци сулфонованог угља и то:

1) угља из рудника Велење, који је сулфонован на 25°, 35°, 45° и 75° у току 8, 12 и 24 часова; на 110°, 130° и 150° у току 30, 60, 90 и 120 минута;

2) угља из рудника Трбовље, који је сулфонован на 25°, 35°, 45° и 75° у току 8, 12 и 24 часова; на 110°, 130° и 150° у току 30, 60 и 90 минута;

3) угља из рудника Добра срећа, који је сулфонован на 35° и 45° у току 1, 2, 3, 8, 12 и 24 часа; на 55° и 65° у току 1, 2, 3, 6, 8 и 12 часова; на 75° у току 1, 2, 3, 4 и 8 часова; на 85° и 95° у току 1, 2 и 3 часа; на 105°, 110°, 115°, 125°, 130° и 150° у току 30, 60 и 90 минута.

Сваком узорку сулфонованог угља је анализом одређен садржај пепела и сумпора као и крива замене јона водоника јонима натријума у области од  $pH$  2 до 10. Сви добијени подаци срачунати су на супстанцу без влаге. Садржај влаге је одређен сушењем у вакуму на 50°; садржај сумпора је одређен у пепелу и у *Eschka*-смеси после загревања са угљем; крива замене јона је одређена статичком методом са смешом раствора 0,1 *n*  $NaCl$  + 0,1 *n*  $HCl$  + 0,1 *n*  $NaOH$  различитог односа (8).

### Дискусија резултата

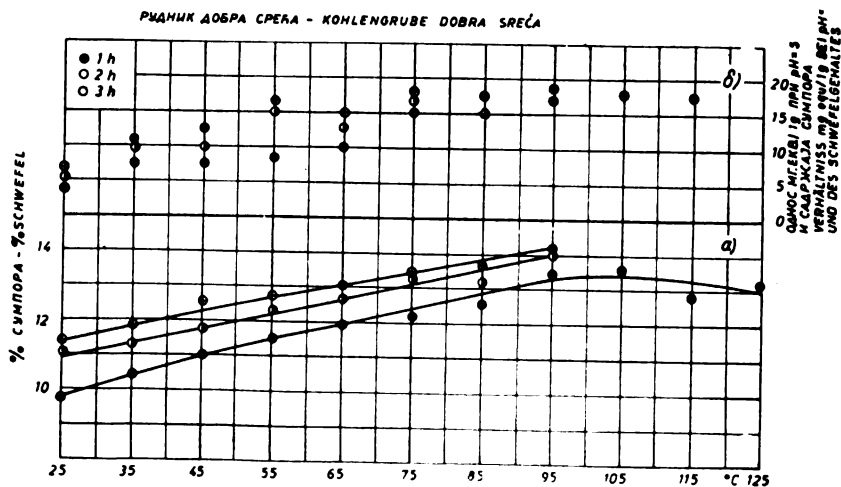
Поређењем садржаја пепела види се да се он неправилно

температуре, јер теку два паралелна процеса различите брзине: оксидовање и разарање органске супстанце и растварање минералних материја. *Б. Божић* (9) је испитивао утицај минералних киселина мањих концентрација на хладно — када не долази до реакције са органском супстанцом угља у осетном обиму — као могућност смањења садржаја pepела и сумпора угљевима за коксовање. Таблица 3 показује један део добијених резултата са угљем из рудника Добра срећа.

Таблица 3 Tabelle

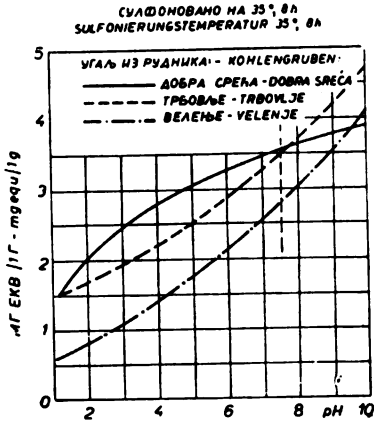
Температура Temperatur	Трајање Dauer	Садржај pepела, % Aschengehalt %
сулфонована — der Sulfonierung		
35°	8 час. - St.	11,18
	12 час. - St.	10,80
	24 час. - St.	9,06
75°	2 час. - St.	10,52
	4 час. - St.	7,07
	8 час. - St.	8,95
150°	30 мин. - Min.	5,56
	60 мин. - Min.	6,92
	90 мин. - Min.	5,92

При одређивању садржаја сумпора сулфонованог угља констатовано је да он не садржи т. зв. везани сумпор већ само сагорљиви (испарљиви), што значи да сулфати и сулфиди pepела

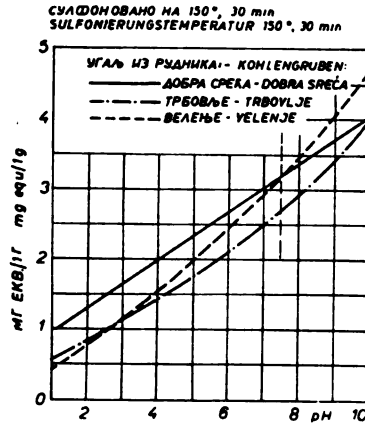


бивају растворени у току третирања сумпорном киселином. Садржај

слици 15 приказан је однос обима замене при  $pH=5$  у  $meq/g$  сувог сулфоновог угља и садржаја сумпора у зависности од температуре сулфоновања. За поређење је узет обим замене водониковог јона јоном  $Na$  при  $pH=5$ , због тога што је замена водоника у сулфатској и сулфатној групи потпуна, док је замена водоника из  $-COOH$

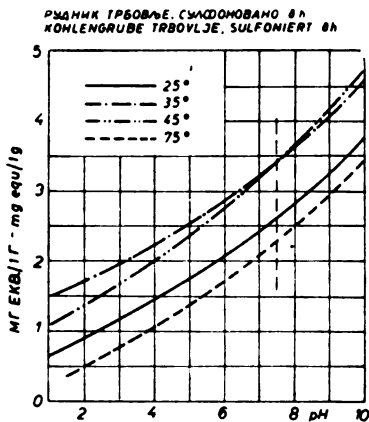


Слика 2 Abb.

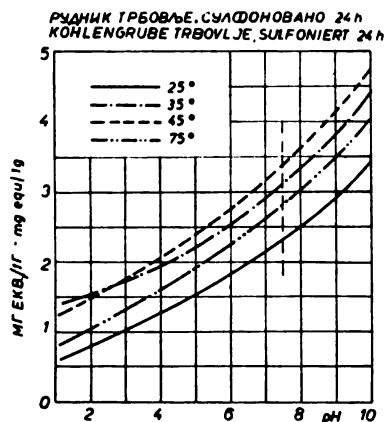


Слика 3 Abb.

група тек почела. Поређењем дијаграма а и б на слици 1 види се да је ход кривих сличан, али не и идентичан. Томе је разлог што не постоји потпуна зависност између садржаја сумпора и способности замене  $H^+$  са  $Na^+$ . И раније је констатовано (10) да не постоји



Слика 4 Abb.

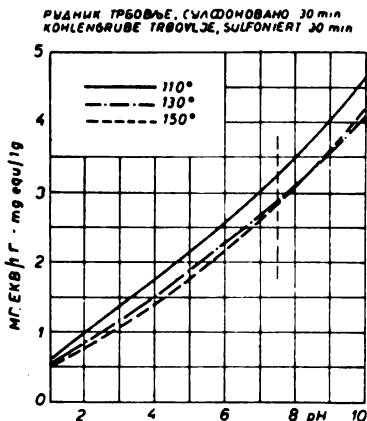


Слика 5 Abb.

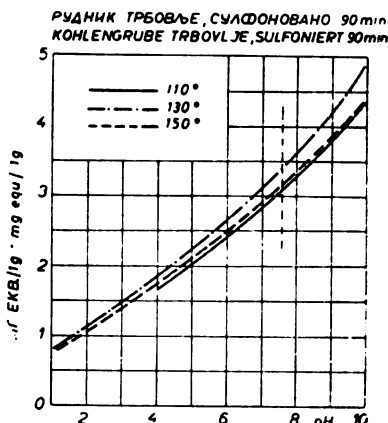
сталан однос између садржаја сумпора у сулфонованом угљу, или најкарактеристичнијих особина угља употребљеног за сулфоновање, и капацитета замене јона.

Облик криве замене водоникових јона јонима натријума зависи од врсте угља и услова сулфоновања као што је то приказано на слици 15.

у току 8 часова и у току 60 минута на  $150^{\circ}$ . Криве замене за угаљ из рудника Велење и Трбовље су конвексне према осовини  $pH$ , док је крива замене за угаљ из рудника Добра Срећа конкавна према истој осовини. Криве замене се исправљају са повишењем температуре и скоро су праве линије за угљеве сулфоноване на

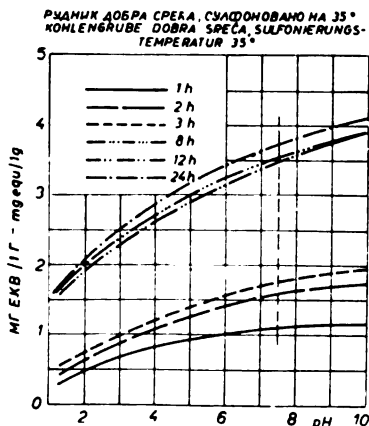


Слика 6 Abb.

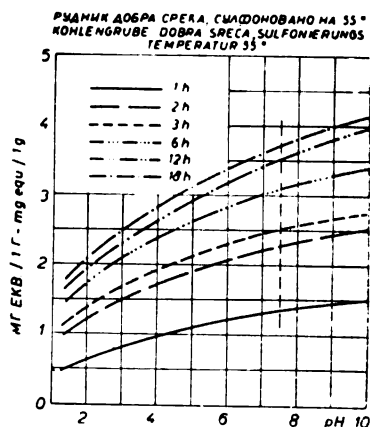


Слика 7 Abb.

температурама вишим од  $100^{\circ}$ , што се види из дијаграма на сликама 4—13. (На свима дијаграмима замене јона повучена је вертикална црта на  $pH=7,5$ , јер се у алкалним растворима сулфоновани производи у већој или мањој мери, или незнатно, растварају,



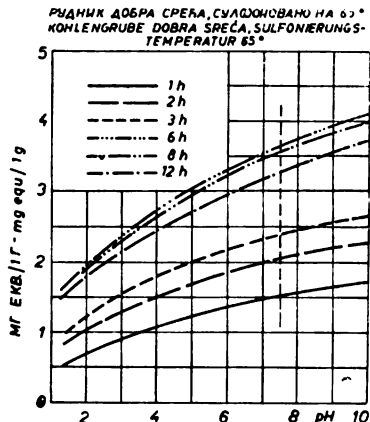
Слика 8 Abb.



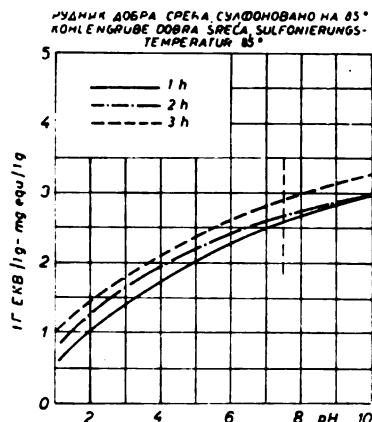
Слика 9 Abb.

рају, па је и одређивање обима замене јона несигурно и недовољно тачно.) Овакво понашање могли би да објаснимо већим садржајем  $-COOH$  и  $-OH$  група код лигнита и мрког угља као и код угљева

органске супстанце угља сумпорном киселином. Како замена водоника —COOH групе почиње у слабо киселој средини (после  $pH=4,5$ ) и веома брзо расте, тако да до  $pH=7$  прореагује већ око 50% —COOH група, то би присуство —COOH група било веома пожељно при омекшавању воде (замена  $Na^+$  са  $Ca^{++}$ )



Слика 10 Abb.

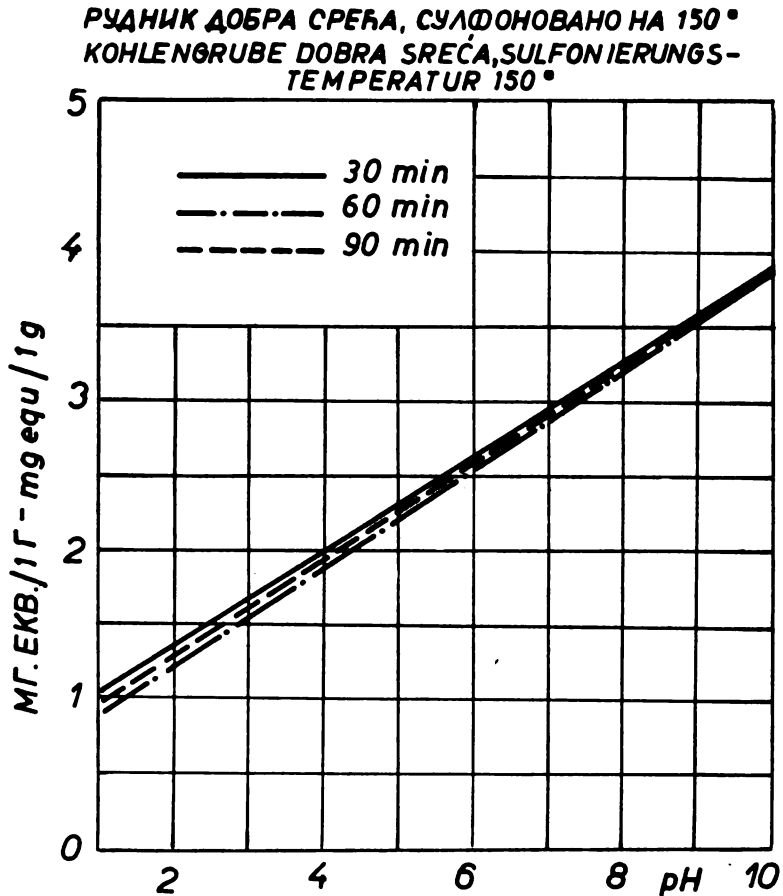


Слика 11 Abb.

да се не троши већа количина средства за регенерисање мењача јона. Поређењем дијаграма замене јона синтетских мењача са —SO<sub>3</sub>H групом, —COOH групом и —OH групом, као и оних са све ове три групе (12), са кривима на сл. 2 и 3 и на осталим види се да криве замене јона сулфонованог угља из рудника Велење и Трбовље у знатној мери личе на криве замене јона мењача са све три наведене активне групе. Разлика у изгледу кривих замене јона везана је за разлику хемиског карактера једињења у органској супстанци угља за коју су везане реактивне групе као и за међусобни однос појединих врста реактивних група. Ове разлике нестају са хемиским променама које се дешавају при дужем сулфовању на вишим температурама. То се види на променама кривих замене јона (слике 4—13) што, вероватно, указује да при сулфовању на вишим температурама у угљу највећим делом преостаје макромолекулска супстанца изграђена од већег броја ароматских прстенова за коју су везане реактивне групе, која се не раствара у алкалним растворима (11). Ова супстанца која преостаје после енергичне обраде сумпорном киселином је стабилна и према слабијим оксидационим средствима, што омогућује ширу примену сулфонованог угља. Због тога се препоручује сулфовање битуминозног угља и других старијих врста угљева и то при оштријим условима, тј. у присуству оксидационих средстава и катализатора на температурама изнад 120°, односно са смешом ваздуха и сумпордиоксида, такође на температурама изнад 120°.

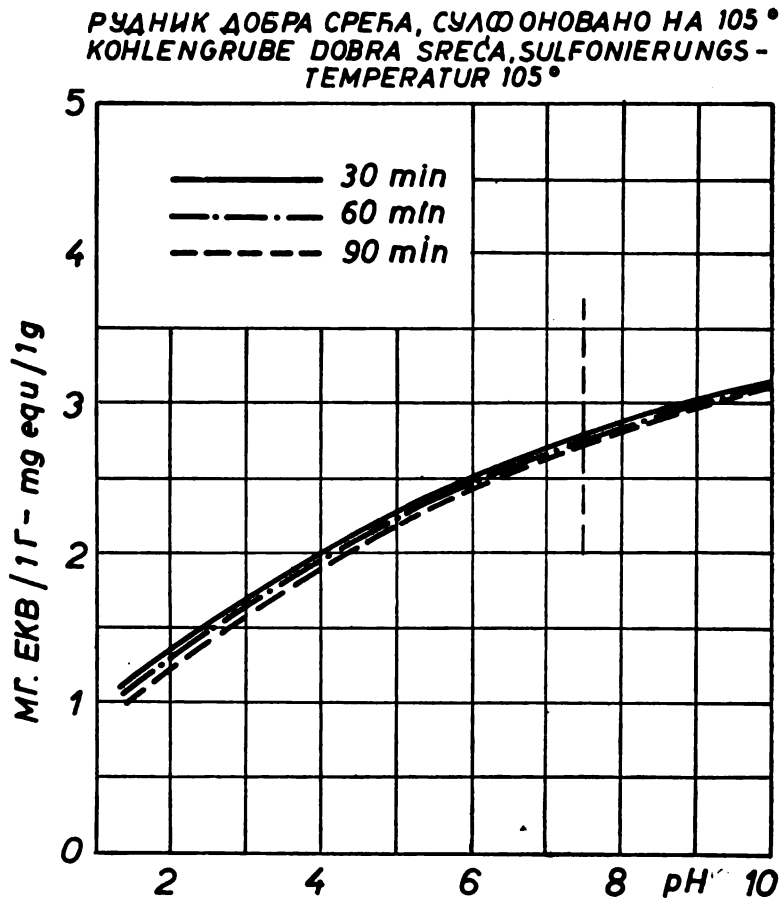


од  $pH$  око 7,5. Растворљивост је утолико мања уколико је температура сулфоновања била виша а сулфоновање дуже трајало. Према дијаграмима замена  $H^+/Na^+$  при  $pH=7,0$ , за угаљ из рудника Добра Срећа обим замене јона је веома велики ако је температура сулфоновања била испод  $65^\circ$  и износи под наведеним условима сулфоновања око  $3,6 \text{ meq/g}$ . При сулфоновању на вишим температурама обим замене опада и на  $150^\circ$  износи око  $2,8 \text{ meq/g}$ , што је још увек знатна вредност. Како је сулфоновани угаљ мање механички отпоран када је сулфонован на нижим температурама,



Слика 12 Abb.

Обзиром на горе изложено, за техничку примену првенствено долазе у обзир камени угљеви и то, према многим подацима, нарочито битуменозни угљеви сулфоновани на температу-



Слика 13 Abb.

турама вишим од 130°, иако имају знатно мањи капацитет замене јона од угљева сулфонованих на нижим температурама.

### И з в о г

Један лигнит (рудник Велење), један мрки угаљ (рудник Трбовље) и један камени угаљ (рудник Добра Срећа) сулфоновани су 100%-ном сумпорном киселином у току различитог времена на температурама од 25° до 150°.

У току сулфоновања се садржај пепела неправилно смањује,

супстанца угља. Садржај сумпора такође зависи од услова сулфоновања и приближно је пропорционалан обиму замене  $H^+/Na^+$  при  $pH=5,0$ .

Криве замене  $H^+/Na^+$  по свом изгледу зависе од температуре сулфоновања и од врсте угља, те добијају изглед праве линије када је угаљ сулфонован на температурама изнад  $120^\circ$ . Способност замене  $H^+/Na^+$  при  $pH=7$  највећа је — при датим условима сулфоновања — за угаљ из рудника Добра Срећа сулфонован на температурама испод  $65^\circ$  и при довољно дугом сулфоновању износи око  $3,6 \text{ meq/g}$ . Овакав производ је недовољно механички отпоран и нестабилан према алкалним растворима. При сулфоновању на вишим температурама способност замене опада и на  $150^\circ$  при  $pH=7$  износи око  $2,8 \text{ meq/g}$ . Овакав угаљ је веома мало растворан у алкалним растворима и механички је знатно отпорнији. Овај угаљ сулфонован на температурама од  $45^\circ$  до  $65^\circ$  био би због свог великог капацитета замене јона погодан за омекшавање воде у домаћинству.

Технолошки факултет

Завод за органску хемиску технологију  
Београд

Примљено 15 априла 1957

## ZUSAMMENFASSUNG

### Beitrag zur Frage der Sulfonierung der Kohlen

von

Slavko N. Rašajski und Dimitrije Džokić

Verschiedene und teilweise widersprechende Angaben über die Kohlenarten und Sulfonierungstemperaturen, die zur Gewinnung der Produkte mit den besten Ionenaustauschigenschaften günstig sind, haben uns bewogen die Wirkung der 100%-igen Schwefelsäure auf einen Lignit (Kohlengrube Velenje), eine Braunkohle (Kohlengrube Trbovlje) und eine Steinkohle (Kohlengrube Dobra Sreća), bei Temperaturen von  $25^\circ$  bis  $150^\circ$  und bei verschiedenen Wirkungszeiten, durchzuprüfen.

Da neben der Sulfonierung auch die Oxidation, die Dehydratation und die Polymerisation der Kohlensubstanz sich abspielen, nimmt der Aschengehalt der Sulfonierungsprodukten mit der Länge der Sulfonierung (1 g Kohle + 10 ml 100%-ige Schwefelsäure) unregelmässig ab. Der Gehalt am flüchtigen Schwefel (der gebundene Schwefel ist ausgelaugt) ist abhängig von den Bedingungen der Sulfonierung und der Ionenaustausch  $H^+/Na^+$  bei  $pH=5$  der genannten Steinkohlen ist dem Schwefelgehalt annähernd proportional (Bild 1a und 1b).

Die Austauschkurve  $H^+/Na^+$  ist von der Kohlenart und Sulfonierungstemperatur abhängig. Die Austauschkurven für das Lignit und

in eine Gerade zu übergehen (Bild 4—13 für die angegebene Braun- und Steinkohle). Das bedeutet, dass, nach der Sulfonierung bei höheren Temperaturen, eine hochkondensierte Substanz ähnlichen Charakters zurückbleibt.

Der Austausch der Wasserstoffionen durch Natriumionen bei  $pH = 7$  hängt von der Temperatur und Dauer der Sulfonierung ab und, für die angegebene Steinkohle, weist die grössten Werte für die Sulfonierungstemperaturen unter  $65^\circ$  auf. Mechanisch stabile und in alkalischen Lösungen beständige Produkte entstehen durch Sulfonierung bei höheren Temperaturen ( $130^\circ$ — $150^\circ$ ), jedoch, bei gewählten Bedingungen, nur mit älteren Kohlsorten.

Technologische Fakultät  
Institut für  
Organische Chemische Technologie  
Beograd

Eingegangen den 15. April 1957.

#### Literatura

- 1) Broderick, S. J., Bogard, D., U. S. Bureau of mines report, No. 3559/1941. — Kunin, R., Myers, R. J., Ion exchange resins, J. Wiley, N. Y., 1950
- 2) Higgins E. B., Brit. Pat. 473.647 — 14.IV и 14.XI.1937
- 3) The Permutit Co., Ltd., Brit. Pat. 559.941 — 13.III.1944
- 4) I. G. Farbenindustrie A. G., Brit. Pat. 492.316 — 19.IX.1938
- 5) Austerweil, G. V., Brit. Pat. 497.708 — 19.XII.1938
- 6) Furness, R., Crasfield, J., Brit. Pat. 486.471 — 3.VI.1938
- 7) Јовановић, П., Збирка анализа угља у Краљ. СХС, Београд, 1925; Јовановић, П., Привреда угља у Краљ. Југославији, Београд, 1931
- 8) Kunin, R., Myers, R. J., Ion exchange resins, J. Wiley, N. Y., 1950
- 9) Божић, Б., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 18, 45 (1953)
- 10) Broderick, S. J., Bogard, D., Ind. Eng. Chem., 33, 1291 (1941)
- 11) Stach, H., Teichmüller, M., Brennstoff-Chem., 34, 275, 333, 337 (1953)
- 12) Torp, N. E., Pepper, K. W., J. Chem. Soc., 1949, 3299.



## ОДВАЈАЊЕ ЕЛЕМЕНАТА II и III АНАЛИТИЧНЕ ГРУПЕ ДВОДИМЕНЗИОНАЛНОМ ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ХАРТИЈИ

од

МИЛЕНКА Б. ВЕЛАПА

Недавно смо (1) дводимензионалну хроматографију на хартији која је дотада била мало примењивана за одвајање неорганских једињења, применили за одвајање елемената IV и V аналитичне групе. Настављајући наша испитивања о могућности шире примене ове методе ми смо покушали да је применимо и за одвајање елемената II односно III аналитичне групе.

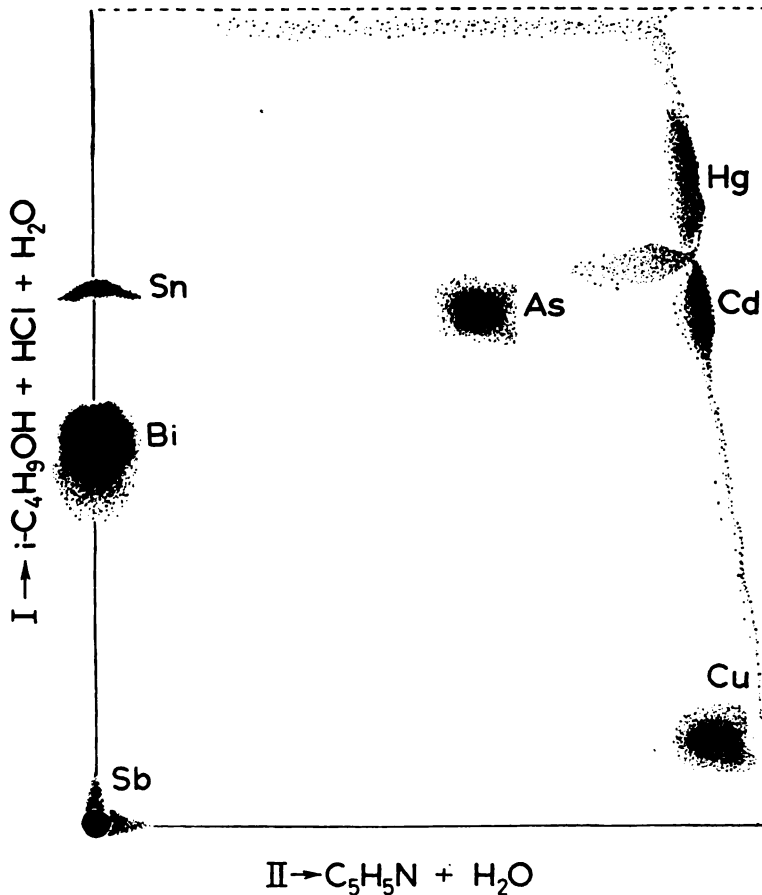
По досада описаним методама за одвајање и доказивање елемената II односно III аналитичне групе помоћу хроматографије на хартији, потребно је претходно извршити одвајање елемената сваке аналитичне групе у мање групе, па затим тек вршити хроматографисање тако добивених смеша. Тако се на пример елементи II аналитичне групе прво растављају на групу базних и групу киселих сулфида, па се тек затим врши хроматографско одвајање и доказивање појединих елемената. Аналого томе, за хроматографисање елемената III аналитичне групе, потребно је прво одвојити *Fe*, *Al* и *Cr* од *Ni*, *Co*, *Mn* и *Zn*, па тек затим приступити хроматографисању сваке од добивених смеша одвојено.

Насупрот томе, ми смо помоћу дводимензионалне хроматографије успели да одвојимо и докажемо све елементе II односно III аналитичне групе без њиховог претходног одвајања на мање групе.

За решење овога задатка било је потребно испитати велики број растварача, после чега су на основу добивених *Rf*-вредности једнодимензионалним хроматографисањем, одабрана за дводимензионално хроматографисање по два растварача за сваку аналитичну групу\*.

Најбоље резултате при дводимензионалном хроматографисању елемената II аналитичне групе односно смеша *Ne*, *Bi*, *Cd*

*Cu*, *As*, *Sb* и *Sn*\* постигли смо вршећи развијање у првом правцу растварачем који се састојао од 82 ml изобутил-алкохола, 3 ml конц. хлороводоничне киселине и 15 ml воде, а као други растварач употребили смо смесу од 60 ml пиридина и 40 ml воде\*\*. При томе долази до потпуног одвајања свих поменутих елемената, а добивене мрље су оштре (сл. 1).



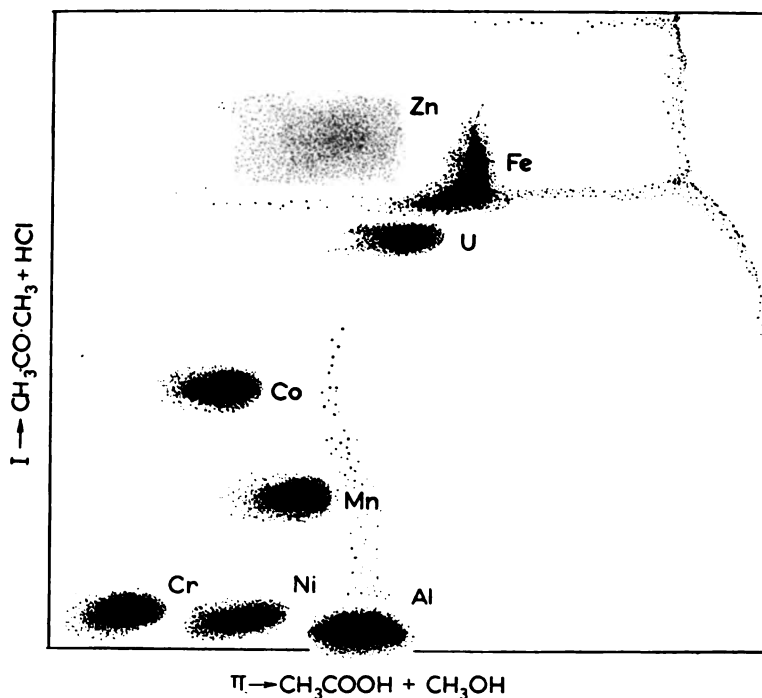
Слика 1 Figure

За хроматографисање елемената III аналитичне групе (*Fe*, *Al*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *Mn*, *Zn* и *U*) показали су се најпогоднијим следећи растварачи: као први растварач смеса од 90 ml ацетона и 10 ml 6 N хлороводоничне киселине, а за хроматографисање у другом

\* Олово се при грађењу раствора за хроматографисање таложи у облику

правцу смеса од 75 ml сирћетне киселине и 25 ml метил-алкохола\*. Из добивеног хроматограма (сл. 2) види се да су сви елементи међусобно одвојени и да граде релативно оштре мрље осим цинка чија је мрља дифузна.

Као што се из изложеног види, дводимензионална хроматографија на хартији може се с успехом применити и за одвајање и доказивање смесе елемената II односно III аналитичне групе, без њиховог претходног одвајања у мање група, чиме је дата нова метода за њихово хроматографско одвајање и доказивање која је у односу на досада описане методе знатно простија.



Слика 2 Figure

### Експериментални гео

#### I. Једнодимензионално хроматографисање

Хроматографисање је вршено у стакленом цилиндру висине 85 cm и пречника 20 cm методом узлазне хроматографије на тракама хартије Whatman No 1 дужине 55 cm и ширине 3 cm. Елементи су хроматографисани појединачно, а раствори су стављени на хартију у виду танке линије удаљене 3 cm од краја траке у количини од око 0,003 ml раствора. За II аналитичну групу употребљен је 0,5 M раствор хлорида у 6 N хлороводоничној киселини, а за III групу наглађен је аналог 0,5 N раствор\*\*. Температура при хроматографисању износила је 21° (± 1°).

\* Ова растварања испитивали су Вусталл и сарадници (2) првим одре



### А. П а н а л и т и ч н а г р у п а

Први растварач справљан је мешањем 82 ml изобутил-алкохола (M & B, т. кљ. 105—110°), 3 ml конц. хлороводоничне киселине и 15 ml воде. Сићење атмосфере у цилиндру износило је пола часа, време развијања 18 часова, а пут растварача око 20 cm. Изазивање бакра, бизмута, живе и кадмијума вршено је потапањем на ваздуху осушених трака у раствор амонијумсулфида. Антимон и калај изазивани су на тај начин, што су осушене траке прскане водом и уношене у атмосферу водониксулфида, а арсен је изазван потапањем осушених трака у 2 N раствор сребронитрата.

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 1 Table

$Sb^{5+}$	0
$Cu^{2+}$	0,07
$Bi^{3+}$	0,55
$Cd^{2+}$	0,62
$AsO_4^{3-}$	0,74
$Sn^{4+}$	0,77
$Hg^{2+}$	0,87

Други растварач састојао се из 60 ml пиридина (Merck puriss.) и 40 ml воде и стављен је у цилиндар пола часа пре почетка развијања. Време развијања износило је 4 часа, за које време растварач пређе пут од око 15 cm. Изазивање је вршено на исти начин као и при хроматографисању првим растварачем.

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 2 Table

$Sb^{5+}$	0
$Bi^{3+}$	0
$Sn^{4+}$	0
$AsO_4^{3-}$	0,85
$Cu^{2+}$	0,93
$Cd^{2+}$	0,98
$Hg^{2+}$	1

### Б. Ш а н а л и т и ч н а г р у п а

Први растварач била је смеша од 90 ml ацетона (Сhemapol р. а., т. кљ. 55,5—57°) и 10 ml 6 N хлороводоничне киселине. За сићење атмосфере у цилиндру растварач је стављен у цилиндар 6 часова пре почетка хроматографисања које је трајало  $4\frac{1}{4}$  часа. Пут растварача износио је око 23 cm. Изазивање гвожђа и урана вршено је потапањем на ваздуху осушених трака у 2 N раствор калијум-фероцијанида. Никал и кобалт изазивани су помоћу раствора амонијумсулфида, а алуминијум и хром прскањем осушених трака засићеним алкохолним раствором ализарина, после чега су траке излагане пари амонијака и загреване. Цинк је изазиван прскањем траке 0,05%-ним раствором дитизона у хлороформу и

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 3 Table

$Al^{3+}$	0,01
$Ni^{2+}$	0,02
$Cr^{3+}$	0,05
$Mn^{2+}$	0,29
$Co^{2+}$	0,54
$UO_2^{2+}$	0,85
$Zn^{2+}$	0,94
$Fe^{3+}$	0,95

Други растварач награђен је мешањем 75 ml сирћетне киселине (Merck p. a., сса. 96%) и 25 ml метил-алкохола (Merck puriss.) и стављан је у цилиндар за развијање непосредно пре стављања трака. Развијање је трајало 10 часова а пут растварача износио је око 25 cm. Елементи су изазвани на исти начин као што је описано у претходном огледу.

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 4 Table

$Cr^{3+}$	0,14
$Ni^{2+}$	0,25
$Co^{2+}$	0,28
$Mn^{2+}$	0,33
$Zn^{2+}$	0,32; 0,57**
$Al^{3+}$	0,48
$UO_2^{2+}$	0,56
$Fe^{3+}$	0,65

## II. Дводимензионално хроматографисање

Одвајање је вршено узлазном методом на табацима хартије Whatman No 1 величине око 30×30 cm ( $\frac{1}{4}$  оригиналног табака). Сваки табак савијен је у цилиндар па затим стављен у растварач који се налази у стакленом цилиндру (описан при једнодимензионалном хроматографисању). Температура за време огледа износила је 20° ( $\pm 1^\circ$ ). Раствор елемената стављан је у виду мрље пречника око 0,5 cm, што одговара количини од око 0,003 ml раствора за анализу, и то на угао табака а на растојању за 3 cm од обе ивице.

### A. II аналитична група

Раствор за анализу справљан је на тај начин што су елементи прво стављени на уобичајен начин водониксулфидом, па су добивени сулфиди растворени у царској води. Добивеном раствору додато је неколико капи конц. сумпорне киселине, па је затим раствор испараван до појаве беле паре сумпорне киселине. После тога је водом разблажен и хладан оцеђен од издвојеног оловосулфата. Додатком потребне количине конц. хлороводоничне киселине добивен је 0,5 m раствор елемената у 6 N хлороводоничној киселини, који је стављен на хартију у виду мрље 10 минута пре почетка развијања.

\* Свеће вредности од 6 одређивања.

Као први растварач употребљена је смеша од 82 ml изобутил-алкохола, 3 ml конц. хлороводоничне киселине и 15 ml воде, па је стављена у суд за хроматографисање пола часа пре уношења хартије са полазном мрљом. Време развијања износило је 18 часова, при чему растварач пређе пут око 20 cm.

Хартија је затим сушена у сушници 1 час на 50—60°, после чега је вршено развијање у другом правцу растварачем који се састојао од 60 ml пиридина и 40 ml воде и који је стављен у цилиндар пола часа раније. Време хроматографисања износило је 4 часа а пут растварача око 18 cm.

После сушења хроматограма на ваздуху, изазивање је вршено прскањем хартије водом и уношењем у атмосферу водониксулфида. При томе се јављају различито обојене мрље антимоана (наранџаста), бизмута (мрка), калаја (жута), бакра (мрка), кадмијума (жута), живе (црна) и арсена (бледожута). Да би се повећала осетљивост изазивања, што је нарочито важно за арсен, тако добивени и осушени хроматограм накнадно се потапа у 2N раствор сребронитрата при чему се мрље награђених сулфида претварају у постојане црне мрље сребросулфида, а на месту арсена појављује се мрка мрља услед грађења среброарсенијата. Вишак сребронитрата изапере се затим дестилованом водом.

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 5 Table

	$R_f$ -вредности — $R_f$ -values	
	$i-C_4H_9OH-HCl-H_2O$	$C_3H_5N-H_2O$
<i>Sb</i>	0	0
<i>Cu</i>	0,10	0,92
<i>Bi</i>	0,50	0
<i>As</i>	0,62	0,65
<i>Cd</i>	0,64	0,99
<i>Sn</i>	0,67	0
<i>Hg</i>	0,79	0,99

### Б. Ш аналитична група

Раствор за анализу награђен је растварањем добивеног талога елемената Ш аналитичне групе помоћу амонијумсулфида у конц. хлороводоничној киселини с додатком мале количине конц. азотне киселине. Дс датком воде добивен је 0,5 N раствор елемената у 6 N хлороводоничној киселини. Полазна мрља сушена је на ваздуху 10 минута.

Први растварач награђен је мешањем 90 ml ацетона и 10 ml 6 N хлороводоничне киселине и затим стављен у цилиндар за хроматографисање 6 часова пре почетка развијања које траје  $4\frac{1}{2}$  часа. За то време растварач пређе пут од око 25 cm.

После сушења хартије на ваздуху, што траје око 1 час, припреми се растварач за развијање у другом правцу мешањем 75 ml глицеролне киселине и 25 ml метил-алкохола, у који се одмах ставља осушена хартија. Развијање траје 10 часова а пут растварача износи око 25 cm.

Изазивање се врши на тај начин што се на ваздуху осушена хартија попрска прво 1%-ним алкохолним раствором смесе салицилалдоксима и диметилглиоксима и изложи пари амонијака, после чега се појављују мрље гвожђа (мрка), урана (мркожута), кобалта (мркожута), мангана (прљавозелена) и никла (црвена). Затим се половина хроматограма над дијагоналном која не пролази кроз полазну мрљу, попрска 0,05%-ним раствором дитизона у хлороформу.

Добивене су следеће  $R_f$ -вредности\*:

Таблица 6 Table

	$R_f$ -вредности — $R_f$ -values	
	$CH_3COCH_3-HCl$	$CH_3COOH-CH_3OH$
<i>Al</i>	0,03	0,46
<i>Ni</i>	0,04	0,28
<i>Cr</i>	0,06	0,14
<i>Mn</i>	0,23	0,38
<i>Co</i>	0,41	0,27
<i>U</i>	0,65	0,53
<i>Fe</i>	0,74	0,66
<i>Zn</i>	0,80	0,49

Велики део ових огледа извршио је апсолвент хемије *Живойа Рагвојевић*, на чему му и овом приликом изражавамо захвалност.

### И з в о г

Дата је метода за одвајање елемената II односно III аналитичне групе димензионалном хроматографијом на хартији без њиховог претходног одвајања на мање групе. За одвајање елемената II аналитичне групе употребљени су као растварачи смеша изобутил-алкохола, хлороводоничне киселине и воде односно пиридина и воде, а за елементе III аналитичне групе ацетон и хлороводонична киселина односно сирћетна киселина и метил-алкохол.

Природно-математички факултет  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 5 јула 1957

### S U M M A R Y

Separation of Elements of II and III analytical Group by two-way Paper Chromatography

by

Milenko B. Čelap

A method is given for the separation of elements of II and III group respectively by two-way paper chromatography, without separating them previously into smaller groups.

For the separation of the elements of II analytical group as

1. 2 ml of hydro-

as second solvent a mixture of 60 ml of pyridine and 40 ml of water (time of separation 4 hours). The elements were in the form of 0,5 M solution in 6 N hydrochloric acid, and the detecting of elements was done by means of gaseous hydrogen sulphide and a 2 N solution of silver nitrate, when stable black spots were formed at the places of respective elements (fig. 1).

When chromatographing the elements of III analytical group, the developping was done first by a mixture of 90 ml of acetone and 10 ml of 6 N hydrochloric acid (time of separation  $4\frac{1}{2}$  hours), and then by a solvent consisting of 75 ml of acetic acid and 25 ml of methanol (time of separation 10 hours). The elements were in the form of 0,5 N solution of their chlorides in 6 N hydrochloric acid. The detecting of elements was done by spraying the paper with a mixture of salicyl-aldoxime and dimethylglyoxime dissolved in alcohol and afterwards by a solution of dithizone in chloroform and alizarin in alcohol, when differently coloured spots appeared at the places of respective elements (fig. 2).

The chromatographing was done by the ascending method on Paper Whatman No. 1, size 30 × 30 cm, at the temperature of 20° ( $\pm 1^\circ$ ). The  $R_f$ -values obtained are given in tables 5 and 6.

Faculty of Science  
Institute of Chemistry  
Beograd

Received July 5, 1957

#### Литература

- 1) *Пелай, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 225 (1956)
- 2) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeih, I. I. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 466
- 3) *Burshall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P., Wells, R. A.*, J. Chem. Soc., **1950**, 516

## БРЗА ЕЛЕКТРОГРАВИМЕТРИСКА ОДВАЈАЊА WINKLER-ОВИМ ЕЛЕКТРОДАМА. I\*

од

МОМИРА С. ЈОВАНОВИЋА и СЛАВОЉУБА Ж. КОСТИЋА

Раније је приказана модификација *Winkler*-ових електрода чиме је омогућено да се овај систем електрода употреби и за брза електрограмметријска одређивања (1). У даљој студији модификованих *Winkler*-ових електрода, испитиване су могућности њихове примене и за брза одвајања једних метала од других, при чему је могло да се закључи да се оне могу употребити при одвајањима бабра од цинка, сребра од бабра, бабра од кадмијума, бабра од калаја, бабра од антимона, антимона од калаја и бизмућа од калаја.

### *Одвајање бабра од цинка*

Још је *P. Denso* (2) утврдио да је разлика потенцијала издвајања бабровог и цинковог јона довољно велика да се одвајање ова два метала може да изврши без тешкоћа. ЕМС једног оловног акумулатора довољно је велика за квантитативно издвајање бабра из раствора у коме се налази и цинксулфат. На модификованим *Winkler*-овим електродама, како је утврђено, напон електролизе при издвајању бабра има скоро двоструки износ у односу на напон предложен од горњег аутора.

Раствору сулфата ова два метала чија је запремина око 130 ml треба додати 1 ml конц. сумпорне киселине и на температури од 60° издвајати бакар при напону од 4.0 V на крајевима електрода. Пошто ишчезне плава боја раствора, напон треба смањити на 2.3 до 2.4 V и одржавати га тако, док струја са почетне вредности од преко 2 A не опадне на око 150 mA. Уколико су количине бабра толико мале да је раствор скоро безбојан, дову вредност напона треба одржавати од почетка до краја. Време издвајања износи око 30 минута, а бакар се издваја у облику талога одличног квалитета. Прање електроде врши се без прекидања струје два пута водом и једном алкохолом, суши се на 80° и мери.

Из раствора који овом приликом преостаје, цинк треба издвајати на побакреној катоди из раствора у коме се налази довољно натријумхидроксида да сав метал буде везан у облику цинката. Електролизу треба вршити на собној температури тако, што се струја у времену од 45 минута постепено повећава са почетне вредности од 1.2 A на 2.6 A. Напон при овоме такође расте, при чему се његове вредности крећу од 5.6 V на почетку до 7.4 V на крају. Талог

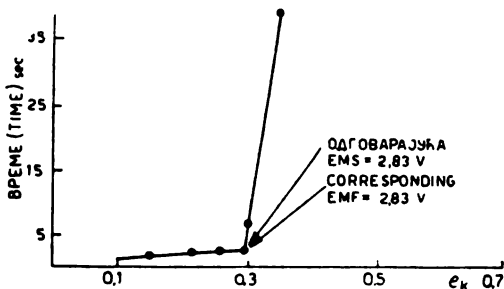
Таблица 1 Table

бакар — Copper			цинк — Zinc		
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg
0.4844	0.4840	— 0.4	0.5800	0.5804	+ 0.4
0.4844	0.4842	— 0.2	0.5800	0.5796	— 0.4
0.0484	0.0486	+ 0.2	0.5800	0.5804	+ 0.4
0.0484	0.0484	0.0	0.5800	0.5798	— 0.2
0.4844	0.4840	— 0.4	0.0580	0.0582	+ 0.2
0.4844	0.4846	+ 0.2	0.0580	0.0580	0.0

### Одвајање сребра од бакра

Разлика нормалних потенцијала сребра и бакра осетно је мања него у претходном случају, тако да су у литератури описане бројне методе везане за ограничавање катодног потенцијала (*H. J. S. Sand* (3), или за електролизу из комплексних цијанидних једињења (*O. Brunck* (4), *J. Langness* (5)). Интересантна је метода *O. Brunck*-а (6) који је ово одвајање вршио и из киселог раствора са сумпорном киселином. Електролизу је вршио на *Winkler*-овим електродама при напону од 1.37 V при чему је успевао да за 1 час сталожити до 1 g сребра у облику компактног талога. При одвајањима сребра од бакра из раствора сличног састава на модификованим *Winkler*-овим електродама, ми имамо скоро двоструку вредност напона у односу на вредност коју цитира *Brunck*.

Да би се утврдио критичан потенцијал катодне електролизе раствора сребра не сме да прекорачи да не би дошло до једновременог издвајања и бакра, снимљен је дијаграм временског успостављања равнотежног потенцијала среброве електроде у раствору куприсулфата после поларизације на негативније потенцијале (сл. 1).



Слика 1 Figure

Као што се на слици 1 види, при поларизацији катодне на вредности негативније од  $-0.32$  V према 2N сулфатној електроди, равнотежни потенцијал сребра не успоставља се више ни приближно тренутно.

равнотежни потенцијал, означава сада електромоторну активност спрега бакар - нормална електрода. Овој вредности критичног потенцијала при издвајању сребра одговара  $EMC$  од 2.83  $V$ .

Одвајање сребра од бакра треба вршити из раствора запремине око 130  $ml$  коме је додат 1  $ml$  концентроване сумпорне киселине и 5  $ml$  етилалкохола као анодног деполаризатора. На температури од 60° и приближно 400  $o/min$  спиралне аноде, напон треба да се одржава на 2.3  $V$  на крајевима електрода све док не покаже тенденцију да расте. После овога смањи се на вредност од 2.0  $V$  и одржава на тој висини док струја са почетних 500  $mA$  не опадне до 50  $mA$ . Када се од бакра одвајају мале количине сребра, почетни напон не треба да пређе 2.0  $V$ . Издвајање траје до 30 минута, а квалитет талога сребра потпуно је задовољавајући.

Из раствора ослобођеног сребра, бакар се електрогравиметриски одређује на напред постигнутих резултата приказан је у табlici 2.

Таблица 2 Table

сребро — Silver			бакар — Copper		
измерено Taken $g$	нађено Found $g$	разлика Diff. $mg$	измерено Taken $g$	нађено Found $g$	разлика Diff. $mg$
0.5354	0.5358	+ 0.4	0.3875	0.3874	— 0.1
0.5354	0.5349	— 0.5	0.3875	0.3871	— 0.4
0.0535	0.0538	+ 0.3	0.3875	0.3868	— 0.7
0.0535	0.0530	— 0.5	0.3875	0.3876	+ 0.1
0.5354	0.5356	+ 0.2	0.0387	0.0382	— 0.5
0.5354	0.5348	— 0.6	0.0387	0.0388	+ 0.1

### Одвајање бакра од кадмијума

Разлика нормалних потенцијала бакра и кадмијума довољно је велика, тако да је још *P. Denso* (7) вршио ово одвајање електролизом раствора закисељеног сумпорном киселином, ограничавајући напон на крајевима електрода. Као катода служила му је мрежаста електрода, а као анода платинска жица увијена у спиралу и причвршћена за вибратор електричног звонца.

У ранијем саопштењу (1) већ је наглашено да се само количине до 200  $mg$  кадмијума могу катодно издвајати на модификованим *Winkler*-овим електродама без појаве кристала нарочито по рубовима катоде. Из истог разлога, ни у овом случају количине кадмијума нису прелазиле 200  $mg$ .

Само одвајање бакра од кадмијума треба да се врши из раствора сличне киселости и примењујући сличне радне услове, како је то описано напред у случају одвајања овог метала од цинка.

Да би се из раствора који овом приликом преостаје одредио кадмијум, потребно је прво да се неутралише натријумхидроксидам и да се затим дода највише 1  $ml$  50%-не сумпорне киселине. Да би се избегао талог кадмијума у облику кристала на католи, потребно је



нешто испод 4 V у почетку до изнад 5 V на крају. И поред тога, појава ситних кристала нарочито на рубовима електрода није искључена. Један део резултата приказан је у таблици 3.

Таблица 3 Table

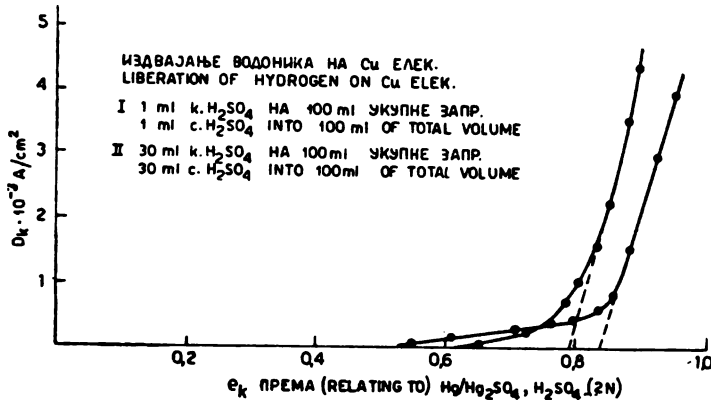
бакар — Copper			кадмијум — Cadmium		
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg
0.2040	0.2044	+ 0.4	0.2010	0.2015	+ 0.5
0.2040	0.2038	— 0.2	0.2010	0.2020	+ 1.0
0.2040	0.2034	— 0.6	0.0201	0.0200	— 0.1
0.2040	0.2042	+ 0.2	0.0201	0.0206	+ 0.5
0.0204	0.0200	— 0.4	0.2010	0.2006	— 0.4
0.0204	0.0202	— 0.2	0.2010	0.2008	— 0.2

#### Одвајање бакра од калаја

Разлика нормалних потенцијала ова два метала није велика, тако да се у литератури могу наћи подаци о електрогравиметриском одвајању бакра од калаја са ограниченим потенцијалом катоде, или, пак, електролизом раствора у којима је калај комплексно везан (10—14). С друге стране *H. J. S. Sand* (15) је утврдио да се калај из станисулфата и из раствора довољно киселог да би се спречила хидролиза, не издваја на антимуону при потенцијалу катоде од  $-0.80$  V према  $2N$  сулфатној електроди. Како је овај потенцијал за приближно  $0.3$  V негативнији од потенцијала при коме се бакар издваја до  $10^{-6}$  g јона *lit*, а пренапетост метала на металу је занемарљиво мала, постојали су изгледи да ће одвајање бакра од калаја моћи да се изврши и без ограничавања катодног потенцијала. Користећи се раније стеченим искуством при одвајању антимуона од калаја (16), одвајање бакра од калаја морало би се вршити из раствора јако закисељеног сумпорном киселином. Основни услов при овоме је да се бакар из овако јако киселог раствора ( $1/3$  укупне запремине раствора чини концентрована сумпорна киселина) може квантитативно да издвоји и да је талог на катоди задовољавајућег квалитета. Испитивања су показала да се на бакром превученој катоди, како из раствора који на  $130$  ml запремине садржи  $1$  ml конц. сумпорне киселине, тако и из раствора који у истој запремини садржи  $40$  ml конц. сумпорне киселине, водоник издваја практично при истом катодном потенцијалу (сл. 2).

Захваљујући овоме, показало се могућим одвајање бакра од калаја електролизом раствора довољно киселог са сумпорном киселином, без икаквих даљих додатака и без ограничавања потенцијала катоде.

смањити на 2.3 до 2.4 V и одржавати га тако док струја не опадне на приближно 100 mA. Уколико се издвајају мале количине бакра, напон од 2.4 V треба одржавати од почетка до краја; време издвајања износи око 30 минута, а талог на катода је врло доброг квалитета.



Слика 2 Figure

Из раствора који овом приликом преостаје калај није могао бити одређен електрогравиметрским путем, нашта је раније већ указано (16, 17). Овај је метал из тог разлога, после редуције никлом, одређиван броматометричком титрацијом, због чега се у табlici 4 не налазе резултати за калај.

Таблица 4 Table

бакар — Соррег			калај — Tin
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	измерено Taken g
0.4268	0.4264	— 0.4	0.0613
0.4268	0.4268	0.0	0.0632
0.5002	0.4995	— 0.7	0.4951
0.5002	0.5002	0.0	0.5000
0.0500	0.0500	0.0	0.5080
0.0500	0.0494	— 0.6	0.5008

#### Одвајање бакра од антимона

С. Љ. Јовановић и М. С. Јовановић (18) описали су методу за одвајање бакра од антимона електролизом хидролизованог раствора сулфата са ограничавањем катодног потенцијала. Испитали смо могућност примене ове методе употребљавајући модификоване Winkler-ове електроде. Као граничну вредност катодног потенцијала који не сме да се прекорачи при издвајању бакра, аутори наводе — 0.60 V према 2N сулфатној електрода. Овај потенцијал који је за око 70 mV негативнији од потенцијала потребног за издвајање бакра до  $10^{-6}$  g јона lit, аутори образлажу чињеницом што при позитивнијем потенцијалу нису успевали бакар квантита-

Ми смо пак утврдили, да уколико се раствор припремљен за електролизу одмах и електролизује, бакар може да буде сталожен до задовољавајуће мере не прелазећи потенцијал од  $-0.52 \text{ V}$  према истој помоћној електроди.

Метални антимон 99.63 % како је већ раније утврђено (1), раствори се у 10 ml концентроване сумпорне киселине и по додатку воде и куприсулфата изврши хидролиза. На температури од  $70^{\circ}$  овај раствор треба да се електролизује при  $e_k$  од  $-0.52 \text{ V}$  према помоћној електроди све док струја не опадне на око 100 mA. Да би се са катоде скинуо наталожени хидролизован антимонсулфат, прање електрода треба вршити прво топлим раствором винске киселине. Талог металног бакра је задовољавајућег квалитета а електролизе трају до 45 минута.

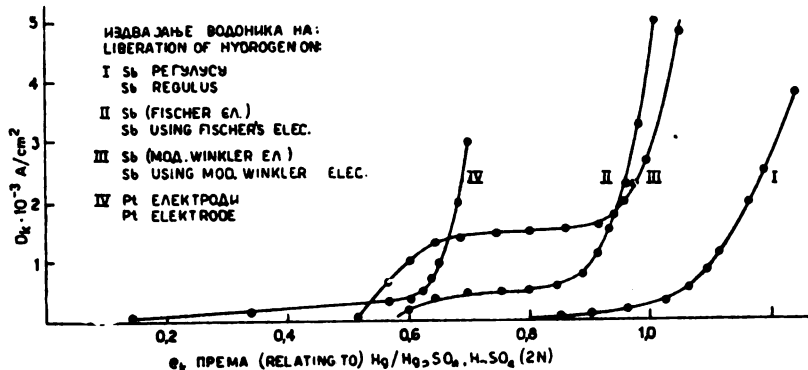
Из раствора који преостаје антимон се одређује при напону од 3.0 V на крајевима електрода и на температури од  $80^{\circ}$ . Чим овај напон покаже тенденцију да расте (тренутак када се раствор избистри), треба га смањити на 2.3—2.4 V и одржавати тако док струја не опадне на 400 mA. Да би се издвојиле и последње количине антимона електролизу треба продужити даљих 30 минута. У случају издвајања малих количина антимона, почетни напон од 3.0 V треба одржавати само кратко време, а затим га одмах смањити како је описано. Издвајање траје око 70 минута. Известан број резултата приказан је у табlici 5.

Таблица 5 Table

бакар — Copper			антимон — Antimony			
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	%
0.5002	0.5003	+ 0.1	0.5052	0.5034	- 1.8	99.64
0.5002	0.4995	- 0.7	0.4930	0.4914	- 1.6	99.67
0.0419	0.0416	- 0.3	0.5204	0.5186	- 1.8	99.65
0.0419	0.0412	- 0.7	0.4909	0.4896	- 1.3	99.74
0.5002	0.5002	0.0	0.0465	0.0463	- 0.2	—
0.5002	0.4995	- 0.7	0.0504	0.0498	- 0.6	—

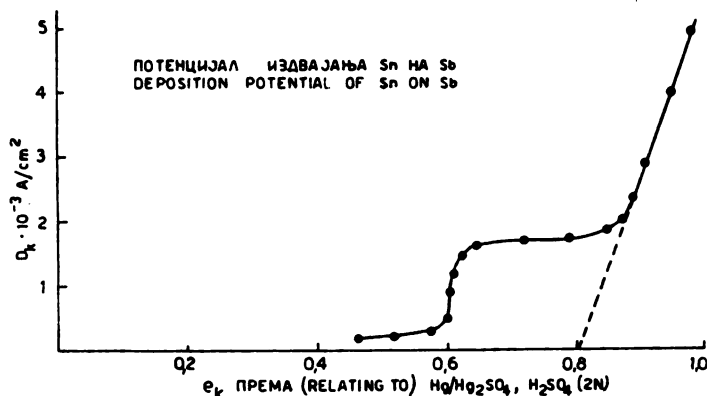
И поред врло добрих слагања резултата за антимон, одређивање овог метала на модификованим Winkler-овим електродама не може се сматрати задовољавајућим; квалитет талоба далеко заостаје за оним који се добива применом исте методе на Fischer-овим електродама. Да би се оване пронашао узрок, снимљени су потенцијали издвајања водоника (сл. 3) на антимон-регулусу (I), на антимону добивеном електролизом на Fischer-овим електродама (II), на антимону добивеном електролизом на модификованим Winkler-овим електродама (III) и најзад на чистој платинској електроди (IV). Сва су снимања извршена у раствору који по својој киселости одговара раствору из каквог се антимон одређује, међутим услови снимања ипак нису били свуда потпуно једнаки, пошто је површина шипке антимон-регулуса била далеко мања од површине мрежасте електроде. И поред тога ова снимања показала су, да се водоник почиње да издваја на чистој платинској електроди при  $e_k$  од  $-0.62 \text{ V}$  према помоћној електроди, а да до издвајања водоника на компактном антимону долази тек при потенцијалу знатно негативнијем.

довољно мала да он може да прође кроз поре недовољно компактног талога антимона, није искључено да овај талас претставља издвајање водоника кроз антимон на платини. Даљим повећањем потенцијала катоде постижу се вредности другог таласа који обеле-



Слика 3 Figure

жавају издвајање водоника на самом антимону. Овај потенцијал у доброј је сагласности са вредношћу пренапетости водоника на антимону према подацима из литературе (19). Интересантно је, да је талог антимона на модификованим *Winkler*-овим електродама исто као и на *Fischer*-овим, потпуно задовољавајућег квалитета,



Слика 4 Figure

уколико се издвајање врши у присуству довољне количине сумпорне киселине да се спречи хидролиза, дакле не из мутног раствора. При одређивању антимона из хидролизованог раствора, препоручљиво је стога ограничавати катодни потенцијал (1).

#### Одвајање антимона од калаја

Већ је раније указано (16) да се одвајање антимона од калаја може да изврши из раствора довољно киселог да се спречи хидролиза без додатних података и без ограничавања катодног потенцијала

на *Fischer*-овим електродама. Снимањем потенцијала издвајања калаја на антимуону из оваквог раствора употребљавајући модификоване *Winkler*-ове електроде, констатована су два таласа (сл. 4); један на потенцијалу од  $-0.60\text{ V}$  према помоћној електроди који би по нашем мишљењу претстављао издвајање водоника кроз антимион на платини и други, на потенцијалу од  $-0.82\text{ V}$  који претставља издвајање калаја на антимуону. Ово је у сагласности са вредношћу потенцијала, коју за исти случај наводи *H. J. S. Sand* (15). Како је овај потенцијал за приближно  $0.2\text{ V}$  негативнији од потенцијала потребног за квантитативно издвајање антимоана, могуће је одвајање извршити и без ограничавања катодног потенцијала, строго ограничавајући једино напон на крајевима електрода.

Раствор оба метала (антимион 99.63 %; калај, *Mallinckrodt A. R.*) у концентрованој сумпорној киселини, при чему  $1/3$  укупне запремине (око  $120\text{ ml}$ ) чини ова киселина, загрејан на  $80^\circ$  треба да се електролизује при напону од  $3.0\text{ V}$  на крајевима електрода. Чим овај напон покаже тенденцију да расте, треба да се смањи на вредност од  $2.3$  до  $2.4\text{ V}$  и одржава док струја са почетне вредности од око  $2\text{ A}$  не опадне на  $400\text{ mA}$ . Да би се издвојиле и последње количине антимоана, електролизу треба затим продужити још даљих  $30$  минута при истом напону. Укупно време издвајања не прелази  $70$  минута а талог антимоана на катоди потпуно је задовољавајућег квалитета. Потенцијал катоде износи у почетку  $-0.60\text{ V}$  да би за време последњих двадесетак минута достигао вредност од  $-0.63\text{ V}$  према помоћној електроди. У случају издвајања малих количина антимоана, почетни напон од  $3.0\text{ V}$  треба да се одржава само за кратко време, а затим да се смањи како је описано.

Из раствора ослобођеног антимоана, калај је и у овом случају одређиван броматометриском титрацијом. Известан број резултата овог одвајања приказан је у табелици 6.

Таблица 6 Table

антимион — Antimony				калај — Tin
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	%	измерено Taken g
0.4894	0.4876	- 1.8	99.61	0.4965
0.4974	0.4957	- 1.7	99.65	0.4946
0.5000	0.4980	- 2.0	99.60	0.0581
0.5152	0.5136	- 1.6	99.68	0.0568
0.0525	0.0526	+ 0.1	—	0.4858
0.0502	0.0500	- 0.2	—	0.5002

#### Одвајање бизмуша од калаја

Из раствора сличног састава као у случају одвајања антимоана од калаја, може се и бизмут одвојити од калаја без ограничавања катодног потенцијала (17). Раствор се припрема на сличан начин

сумпорној киселини треба после завршеног растварања одмах даље третирати, како би се избегло стварање пескастог бизмут-сулфата који се тешко раствара и редукује.

Бизмут треба издвајати на температури од  $70^{\circ}$  и при напону од 3.2 V на крајевима електрода. Чим овај напон покаже тенденцију да расте, треба га смањити на вредност од 2.3 до 2.4 V и одржавати тако док струја са почетне вредности од око 2 A не опадне на приближно 100 mA. Да би се издвојиле и последње количине, електролиза треба затим да се настави даљих 15 минута. У случају издвајања малих количина овог метала почетни напон од 3.2 V треба одржавати само кратко време и одмах га затим смањити како је описано. Талог бизмута на катоди је светло сиве боје, а укупно време издвајања износи око 45 минута.

Калаје и у овом случају из преосталог раствора одређиван броматометричком титрацијом. Известан број постигнутих резултата наведен је у таблици 7.

Таблица 7 Table

бизмуџ — Bismuth				калај — Tin
измерено Taken g	нађено Found g	разлика Diff. mg	%	измерено Taken g
0.5100	0.5086	— 1.4	99.72	0.4871
0.4966	0.4260	— 0.6	99.88	0.5010
0.5153	0.5148	— 0.5	99.90	0.0510
0.4946	0.4935	— 1.1	99.77	0.0592
0.0533	0.0530	— 0.3	—	0.4999
0.0612	0.0607	— 0.5	—	0.5102

Захваљујемо професору *Панџи С. Тушунџићу* на веома корисним саветима током ових испитивања.

### И з в о г

Електрогравиметриска одвајања сребра од бакра, бакра од цинка, од кадмијума и од антимона, антимона од калаја и бизмута од калаја исто као и појединачна одређивања, могу се са успехом извршити и на модификованим *Winkler*-овим електродама.

Да би талог антимона био такође доброг квалитета, за разлику од рада са *Fischer*-овим електродама у коме се случају издвајање може да врши и из хидролизованог раствора сулфата, овде је услов да раствор буде довољно кисео како би се спречила хидролиза.

## S U M M A R Y

**Rapid Electrogravimetric Separations  
Using Winkler Electrodes I**

by

Momir S. Jovanović and Slavoljub Ž. Kostić

Using modified Winkler electrodes (1) it is also possible to separate silver from copper, copper from zinc from cadmium and from antimony, antimony from tin and bismuth from tin.

Though it is possible to determine antimony from its hydrolysed solutions of sulfates using Fischer electrodes, when using modified Winkler electrodes there must be sufficient concentrated sulfuric acid in the solution, to avoid hydrolysis.

We are thankful to Dr Ing Panta S. Tutundžić, professor of the University of Belgrade for his kind and helpful suggestions.

Faculty of Technology  
Chemical Technical Institute  
Beograd

Received March 20, 1957

**Литература**

- 1) *Jovanović, M. C., Vučković, P. J.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 221 (1957)
- 2) *Denso, P.*, Z. Elektrochem., **9**, 463 (1903)
- 3) *Sand, H. J. S.*, J. Chem. Soc. (London), **91**, 385 (1907)
- 4) *Brunck, O.*, Ber., **34**, 1607 (1901)
- 5) *Langness, J.*, J. Am. Chem. Soc., **20**, 471 (1907)
- 6) *Brunck, O.*, Z. angew. Chem., **24**, 1993 (1911)
- 7) *Denso, P.*, Z. Elektrochem., **9**, 469 (1903)
- 8) *Brenecke, E.*, Z. anal. Chem., **75**, 368 (1928)
- 9) *Jovanović M. C., Janковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 168 (1957)
- 10) *Fischer, A.*, Z. Elektrochem., **15**, 901 (1908)
- 11) *Scotch, E. P., Brown, D. J.*, C., II, 1073 (1916)
- 12) *Lingane, J. J.*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., **17**, 640 (1945)
- 13) *Aylward, G. H., Bryson, A.*, Analyst, **78**, 651 (1953)
- 14) *Norwitz, G.*, Anal. Chem. Acta, **4**, 536 (1950)
- 15) *Sand, H. J. S.*, J. Chem. Soc. (London), **93**, 1582 (1908)
- 16) *Jovanović, M. C.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 41 (1955)
- 17) *Jovanović M. C., Janковић С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull.

# АНАЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ СИРЋЕТНИХ КИСЕЛИНА КОЈЕ СЕ КОРИСТЕ КАО ХЕРБИЦИДИ I. СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ

од

БРАНИМИРА Т. МИЛИЋЕВИЋА и СТЕВАНА Ђ. ЈАНКОВИЋА

Од бројних испитаних деривата сирћетне киселине за сузбијање корова наша су широку практичну примену само следећа једињења: трихлорсирћетна киселина (*TCA*), углавном као тотални хербицид (26, 27), као и 2,4-дихлорфеноксисирћетна киселина (*2,4-D*), 2,4,5-трихлорсирћетна киселина (*2,4,5-T*) и 2-метил-4-хлорофеноксисирћетна киселина (*MCPA*), једињења по свом деловању врло слична фитохормону 2-индолилсирћетној киселини, те се због својих селективних и транслокационих особина претежно користе за сузбијање већине широколиснатих корова у стрним житима и другим гајеним биљкама (41, 10, 34, 1, 29).

Аналитичко одређивање ових киселина, које се примењују у облику својих алкалних и аминокиселинских соли, естера или амида, као и њихових комбинација (*TCA + 2,4-D*, *2,4-D + 2,4,5-T* и *2,4-D + MCPA*) отежано је присуством њима сличних једињења која се истовремено добијају при синтези.

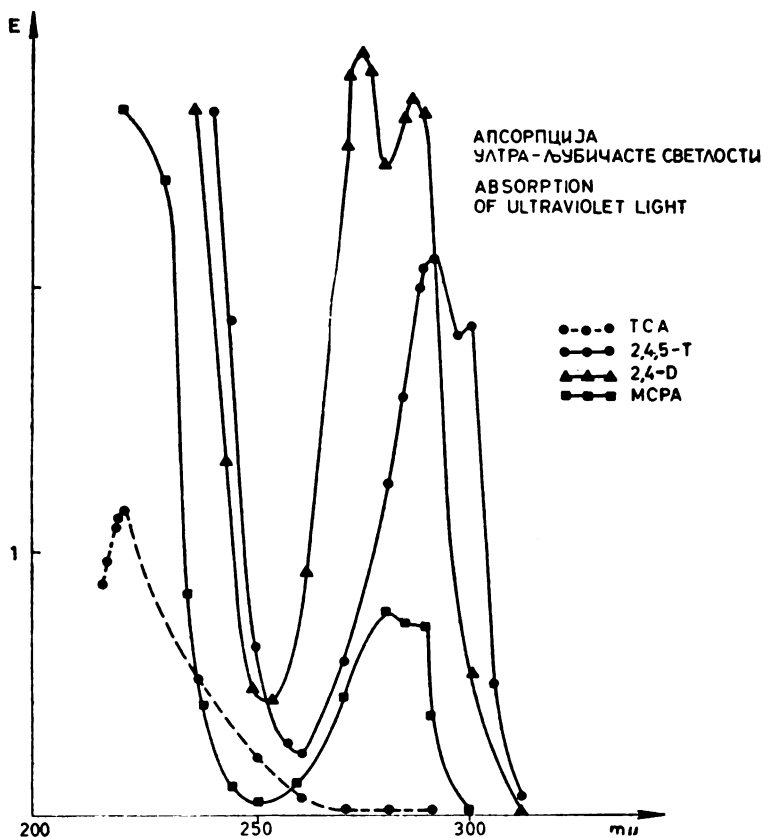
За одређивање *TCA* досада је објављен приличан број аналитичких метода: колориметријских (24, 14, 5, 40), поларографских (38, 16, 4), хроматографских (19) и других (28, 20, 17, 37). Анализа трију феноксисирћетних киселина је такође обрађена колориметријски (6, 25, 18, 21), спектрофотометријски (2, 39, 13, 9, 3, 35), хроматографски (36, 7, 12) и другим методама (30, 11, 15). Одређивање мешавина феноксисирћетних киселина је постигнуто изотопским разблаживањем (32), оксидацијом метил-деривата и накнадном титрацијом преостале киселине (31), хроматографски (8, 33), док одређивање феноксисирћетних киселина у присуству *TCA*, колико нам је познато, досада није објављено.

За се комбинација *TCA + 2,4-D* у пракси користи



*Апсорпција деривата сирћејне киселине  
у ултраљубичастом сјекиру*

Пошто максимуми апсорпције ових киселина леже у далекој ултраљубичастој области, а како су ова једињења сем *TCA* практично нерастворна у води, не постоји велики избор погодних растварача. Обзиром да се изоловање чистих киселина обично врши преко етарског екстракта (30), снимљене су апсорпционе криве из етарских раствора у области од 210 до 350 *mμ* (сл. 1). Поред овога апсорпција *TCA* је снимљена и из воденог раствора.



Слика 1 Figure

Апсорпција *TCA*, *2,4-D*, *2,4,5-T* и *MCPA* из етарских раствора у ултраљубичастој области

Ultraviolet absorption of *TCA*, *2,4-D*, *2,4,5-T* and *MCPA* in ether solutions

Као што се из слике види *TCA* има само један максимум код 218 *mμ*, док остале

између екстинкције и концентрације, тј. важење *Lambert-Beer*-овог закона за све четири испитиване киселине. На основу тога спектрофотометриско одређивање сва ова четири једињења може се извршити из етарских раствора (за *TCA* и из водених раствора) на поменутиим таласним дужинама.

### *Одређивање феноксисирћетних киселина у присуству TCA*

Као што се из слике може одмах да уочи максимуми феноксисирћетних киселина се суперпонирају, те их овим непосредним поступком није могућно одредити у смеши. Међутим, како *TCA* преко 260 *mμ* више не апсорбује приметно, њено присуство не смета одређивању осталих киселина. Додавањем различитих количина *TCA* стандардним растворима феноксисирћетних киселина ово је проверено, тј. утврђено је да отступања од стандардних правих ових киселина не леже изван експерименталних грешака ове методе и поред присуства *TCA*.

Код *MCPA* треба имати само у виду да технички производ који се обично користи, садржи још читаву серију врло сличних киселина, које имају сасвим блиске максимуме, тако да при одређивању о томе треба водити рачуна (12).

Комбинацијом описаног спектрофотометриског одређивања 2,4-*D* у присуству *TCA* с поларографским одређивањем *TCA* у присуству 2,4-*D* (23) омогућена је анализа мешаног препарата.

### *Експериментални подаци*

Супстанце: трихлорсирћетна киселина, р. а., Merck; 2,4-дихлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 140°), 2,4,5-трихлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 154°) и 2-метил-4-хлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 119°) Bayer, A. G., два пута прекристалисане из толуола. (Тачке топљења некорговане). Диетил-етар, р. а., Merck.

Спектрофотометар: »Uvispec-Hilger, Н. 700.305.6.« са кварцном призмом и водониковим луком као извором светлости. Кварцне кивете од 10 *mm*.

Начин рада: раствори су припремани у нормалним судовима од 100 *ml*, а концентрације узимане из области од 1 до 10 *mg/100 ml*. Приликом мерења је брижљиво вођено рачуна о испарљивости етра, те и поред тога што су кивете биле поклопљене, пре сваког појединачног мерења је узиман свез раствор.

Извођење ових радова потпомогнуто је из Савезног фонда за унапређење пољопривреде.

У прикупљању литературе о овој проблематици учествовао је и Др. Момир Јовановић, на чему му и овим путем захваљујемо.

### *И з в о г*

Снимљене су апсорпционе криве у области од 210 до 350 *mμ* за трихлорсирћетну киселину (*TCA*), 2,4-дихлорфеноксисирћетну

Утврђено је да при концентрацијама од 1 до 10 *mg/100 ml* постоји линеаран однос између концентрације и екстинкције на максимумима који се на слици виде, те да се ова метода може искористити за квантитативно одређивање све четири киселине.

Установљено је да се феноксисирћетне киселине могу описаним поступком одређивати у присуству *TCA*.

Институт за заштиту биља  
Београд—Топчидер  
Грађевински факултет  
Лабораторија санитарне технике  
Београд

Примљено 15 маја 1957

## S U M M A R Y

### Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides I Spectrophotometric Determination

by

Branimir T. Milićević and Stevan Dj. Janković

Absorption curves have been recorded in the region from 210 to 350 *m $\mu$*  for ethereal solutions of trichloroacetic acid (*TCA*), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (*MCPA*) (fig. 1).

It was found that there is a linear relation between concentrations and extinctions for concentrations from 1 to 10 *mg/100 ml* at the wavelengths of absorption maxima, and this method can be used for quantitative determination of all above mentioned acids.

It was shown that the phenoxyacetic acids could be determined quantitatively even if *TCA* is present.

Institute for Plant Protection  
Beograd — Topčider  
Faculty of Civil Engineering  
Laboratory of Sanitary Engineering,  
Beograd

Received May 15, 1957

### Литература

- 1) *Ahlgrau, G. H., Klingman, G. C., Wolf, D. E.*, Principles of Weed Control, J. Wiley, New York, 1951
- 2) *Bandurski, S. R.*, Bot. Gaz., 108, 446 (1947); *C. A.*, 41, 3714 (1947)
- 3) *Duvaux, M.*, Chemie et Indust., 70, 891 (1953)
- 4) *Elving, P. J.*, Ching-Siang Tan. I Am. Chem. Soc., 72, 3244 (1950);

- 7) *Freeman, F., Gardner, K.*, *Analyst*, **78**, 205 (1953)
- 8) *Gordon, N., Beroza, M.*, *Anal. Chem.*, **14**, 1968 (1952)
- 9) *Grabe, E.*, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 806 (1950)
- 10) *Hammer, C. L., Tukey, H. B.*, *Science*, **100**, 154 (1944)
- 11) *Heagy, A. B.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemicals*, **33**, 764 (1950)
- 12) *Henriet, J.*, *Parasitica*, **11**, 81 (1955)
- 13) *Hill, R.*, *Analyst*, **77**, 67 (1952)
- 14) *Jordan, G. L., Freed, V. H.*, *Res. Prog. Rep.*, 13th WWCC, 59 (1952)
- 15) *Ketelaar, J. A. A., Gersmann, H. R., Beck, M.*, *Rec. trav. chim.*, **71**, 497 (1952)
- 16) *Кориунов, J. А., Кузнецова, З. Б., Щеникова, М. К.*, *Жур. физ. хим.*, **23**, 9292 (1949)
- 17) *Лалић, М. Р., Цанић, В. Д.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)*, **14**, 111 (1949)
- 18) *Le Tourneau, D., Krog, N.*, *Plant Physiol.*, **27**, 822 (1952)
- 19) *Long, A. G., Qugh, J. R., Stedman, R. J.*, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2197
- 20) *Maryott, A., Arthur, J.*, *Res. Nat. Bur. Standards*, **38**, 527 (1947)
- 21) *Marquardt, R. P., Luce, E. N.*, *Anal. Chem.*, **23**, 1484 (1951)
- 22) *McCall, G. L., Zahuley, J. W.*, *Kansas Agr. Expt. Sta. Circ.*, 255 (1949)
- 23) *Миљушевић, Б. Т., Мишић, М. М.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)*, **22**, 369 (1957)
- 24) *Mills, G. L.*, *Anal. Chim. Acta*, **7**, 70 (1952)
- 25) *Munekata, K.*, *Japan Analyst*, **1**, 199 (1952)
- 26) *Patent, Schwed.*, 122, 159 (1946)
- 27) *Patent U. S.*, 2, 393.086 (1944)
- 28) *Philips-Roxane, Amsterdam, priv. com.*
- 29) *Robbins, W. W., Crafts, A. S., Rayner, R. N.*, *Weed Control, McGraw-Hill*, (1952)
- 30) *Rooney, H. A.*, *Anal. Chem.*, **19**, 475 (1947)
- 31) *Roth, H., Schuster, Ph.*, *Landwirtsch. Forsch.*, **5**, 128 (1953)
- 32) *Sorensen, P.*, *Anal. Chem.*, **26**, 1581 (1954)
- 33) *Siegel, A., Schlögel, K.*, *Monatsh.*, **84**, 686 (1953)
- 34) *Slade, A., Templeman, W. G., Sexton, W. A.*, *Nature*, **155**, 497 (1945)
- 35) *Sjöberg, B.*, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 798 (1950)
- 36) *Stroud, S. W.*, *Analyst*, **77**, 63 (1952)
- 37) *Usanovitsch, M. Yatsimivskij, K.*, *J. Gen. Chem. USSR*, **11**, 957 (1941)
- 38) *von Stackelberg, M., Stracke, W.*, *Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949)
- 39) *Warshowsky, B., Schantz, E. J.*, *Anal. Chem.*, **22**, 460 (1950)
- 40) *Webb, F. J., Kay, K. K., Nichol, W. E.*, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **27**, 249 (1945)
- 41) *Zimmerman, P. W., Hitchcock, A. E.*, *Contr. Boyce. Thomson Inst.*, **12**, 321 (1942)



# АНАЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ СИРЋЕТНИХ КИСЕЛИНА КОЈЕ СЕ КОРИСТЕ КАО ХЕРБИЦИДИ II. ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ

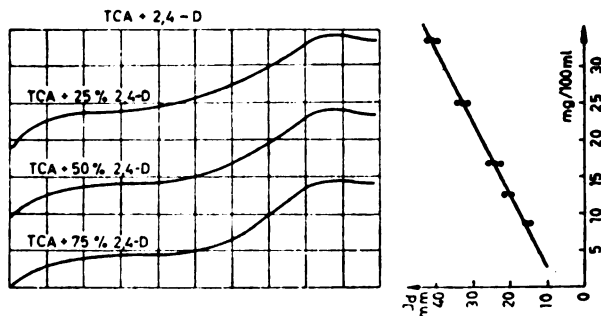
од

БРАНИМИРА Т. МИЛИЋЕВИЋА и МИЛИЦЕ М. МИШИЋ

Понашање хлором супституисаних сирћетних киселина при редукцији на капљућој живиној електроди је испитивано од више аутора (1—4, 6), при чему је разрађена и поларографска метода (1) за одређивање трихлорсирћетне киселине (*TCA*). Колико нам је познато, досада није било покушаја поларографског одређивања осталих деривата сирћетне киселине који се користе као хербициди (5), тј. 2,4-дихлорфенокисирћетне киселине (2,4-*D*), 2,4,5-трихлорфенокисирћетне киселине (2,4,-*T*) и 2-метил-4-хлорфенокисирћетне киселине (*MCPA*), као и мешавина ових киселина. Овим испитивањима обрађено је поларографско одређивање 2,4-*D*, 2,4,5-*T*, *MCPA* и *TCA* у присуству 2,4-*D*.

## Одређивање *TCA* у присуству 2,4-*D*

Као што је већ поменуто поларографско одређивање *TCA* (1) може се извести у воденом раствору амонијумхлорида чија је *pH*-вредност додатком амонијака подешена на 8,2. Користећи



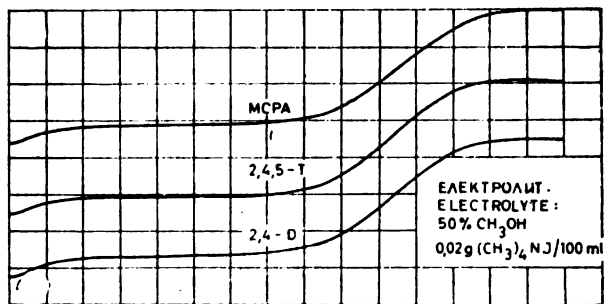
Слика 1 Figure

исти састав електролита извршен је покушај одређивања и 2,4-*D*, међутим, установљено је да при овим условима феноксисирћетна киселина не даје приметан талас. На основу тога је приступљено одређивању *TCA* у присуству различитих количина 2,4-*D*. Добивени резултати су приказани на сл. 1 одакле се може закључити да присуство 2,4-*D* не омета одређивање *TCA* и да се отступања налазе у границама грешке ове методе приликом рада са чистом *TCA*.

Интересантно је напоменути да се депресорски утицај 2,4-*D* (6) може приметити и на поларографским кривама *TCA*, јер се смањују или нестају иначе присутни максимуми.

### Одређивање 2,4-*D*, 2,4,5-*T* и *MCPA*

Покушај да се добије талас 2,4-*D* у амонијумхлориду и калијумхлориду као помоћним електролитима, при различитим *pH*-вредностима, нису довели до резултата. Међутим, употребом тетраметил-амонијумјодида као електролита добивени су таласи за све три феноксисирћетне киселине (сл. 2).



Слика 2 Figure

Поларографски таласи *MCPA*, 2,4,5-*T* и 2,4-*D*  
Polarographic waves of *MCPA*, 2,4,5-*T* and 2,4-*D*

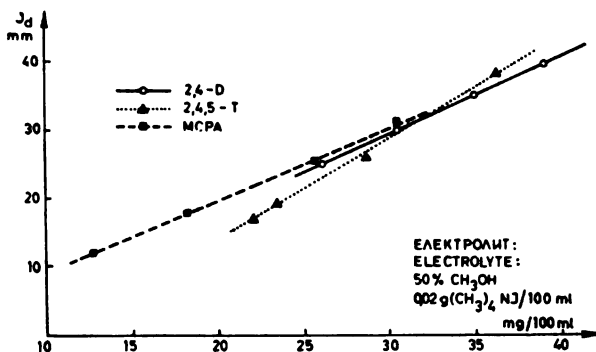
На сл. 3 је приказана линеарна зависност између концентрације и дифузионе струје у испитиваној области концентрација ових киселина.

Као што је већ примећено код *TCA*, (1, 2) и код 2,4-*D*, 2,4,5-*T* и *MCPA* постоји померање потенцијала полуталаса ка негативнијим вредностима са порастом концентрације испитиваних киселина. Промена потенцијала полуталаса се креће од  $-1,95$  до  $-2,05$  *V* за 26—39 *mg/100 ml* код 2,4-*D*, од  $-1,8$  до  $-1,95$  *V* за 22—36,2 *mg/100 ml* код 2,4,5-*T* и од  $-1,8$  до  $-1,95$  *V* за 12,7—30,2 *mg/100 ml* код *MCPA*.

Имајући у виду закључке изведене о процесу који се дешава при електролизи *TCA* на капљућој живиној електроди (1, 2) намеће се као највероватнија претпоставка да и таласи феноксисирћетних киселина у елект...

### Експериментални подаци

Супстанце: трихлорсирћетна киселина, р. а. Мерск; 2,4-дихлорфенокисирћетна киселина (*t. t.* = 140°), 2,4,5-трихлорфенокисирћетна киселина (*t. t.* = 154°) и 2-метил-4-хлорфенокисирћетна киселина (*t. t.* = 119°) Bayer A. G., два пута прекристалисане из толуола. (Тачке топљења некориговане). Амонијумхлорид, р. а., С. Егба; амонијумхидроксид, Analag В. D. Н.; метилалкохол, р. а. Мерск; тетраметил-амонијумјодид (свеже прекристалисан из воде).



Слика 3 Figure

Стандардне праве за поларографско одређивање *MCPA*, *2,4,5-T* и *2,4-D*.  
Standard curves for polarographic determination of *MCPA*, *2,4,5-T* and *2,4-D*.

Поларографисање је извођено на »Cambridge-Polarograph«-у са аутоматским регистратором. Снимање свих поларограма вршено је у односу на мирујућу живину аноду, при чему је рађено на собној температури која је варијала од 20—22°. Кисеоник није отстрањиван при одређивању *TCA*. При одређивању *2,4-D*, *2,4,5-T* и *MCPA* кисеоник је отстрањиван струјом водоника добијеног електролизом и испираног раствором пирогалола и 50%-ог метилалкохола. Електролит за одређивање *TCA* у присуству *2,4-D*: 50 ml раствора (1 *M NH<sub>4</sub>Cl* подешен додавањем амонијака на *pH* 8,2), коме је додавано 0,25, 50 и 75% *2,4-D* рачунато на *TCA*. Снимање је вршено у области потенцијала од 0 до -2 V са 8,4; 12,6; 16,8; 25,2 и 33,6 mg *TCA*. Осетљивост је била 1/150 (2,6 *mm*  $\mu A$ ) с максималним пригушивањем. Електролит за одређивање фенокисирћетних киселина је био 0,02%-ни тетра-метил-амонијумјодид у 50%-ном метилалкохолу. Редуција је вршена у области од 0 до -2,8 V са осетљивошћу 1/70 (4,7 *mm*  $\mu A$ ) и максималним пригушивањем.

Извођење ових радова потпомогнуто је из Савезног фонда за унапређење пољопривреде.

### И з в о г

Извршено је поларографско одређивање трихлорсирћетне киселине (*TCA*) у присуству 2,4-дихлорфенокисирћетне киселине (*2,4-D*), при чему је утврђено да су отстапања у границама експерименталне грешке за одређивање *TCA* (сл. 1).

Дата је метода за поларографско одређивање за 2,4-дихлорфенокисирћетне киселине, 2,4,5-трихлорфенокисирћетне киселине (*2,4,5-T*) и 2-метил-4-хлорфенокисирћетне киселине (*MCPA*) у присуству амонијумјодиду као помоћном електролиту (сл. 2 и 3).



## S U M M A R Y

**Analysis of Substituted Acetic Acids used as Herbicides  
II. Polarographic Determination**

by

**Branimir T. Milčević and Milica M. Mišić**

Polarographic determination of trichloroacetic acid (*TCA*) in the presence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (*2,4-D*) has been carried out and it was established that deviations were within the limits of experimental error for *TCA* determination (fig. 1).

A method is presented for polarographic determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (*2,4,5-T*) and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (*MCPA*) in tetramethylammonium iodide as an auxiliary electrolyte (fig. 2 and 3). A shifting of half wave potentials towards more negative values with an increase in concentrations of the above mentioned acids has been observed.

Institute for Plant Protection  
Beograd — Topčider

Received May 15, 1957

**Литература**

- 1) *Elving, P. J., Tang, C. S.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3244 (1950); Anal. Chem., **23**, 341 (1951); J. Am. Chem. Soc., **74**, 6109 (1952)
- 2) *Коршунов, J. A., Кузнецова, З. Б., Шеникова, М. К.*, Жур. физ. хим., **23**, 9292 (1949)
- 3) *Korshunov, J. A., Kuznetsova, J. B., Schennikova M. K.*, Zhur. Anal. Khim., **6**, 96 (1951); C. A. **45**, 6968 (1951)
- 4) *Kolthoff, I. M., Lingane J. J.*, Polarography, Interscience Publishers, New York — London 1952, стр. 744, 647
- 5) *Милчевућ, Б. Т., Јанковић, С. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 363 (1957)
- 6) *Paleg, L. G. Muir R. M.*, Plant Physiology, **27**, 285 (1952); C. A., **46**, 631 Of (1952)

## АНАЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ СИРЋЕТНИХ КИСЕЛИНА КОЈЕ СЕ КОРИСТЕ КАО ХЕРБИЦИДИ

### III. РЕФРАКТОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ

(Рефрактометриска анализа фитофармацеутских производа II)

од

БРАНИМИРА Т. МИЛИЋЕВИЋА и ОЛГЕ Д. ВИТОРОВИЋ

У наставку започетих испитивања о могућности примене рефрактометриске методе за одређивање фитофармацеутских производа (3) обрађена је рефрактометрија групе супстанци које се користе као хербициди (1) и то: трихлорсирћетне киселине (*TCA*), 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (*2,4-D*), 2,4,5-трихлорфеноксисирћетне киселине (*2,4,5-T*) и 2-метил-4-хлорфеноксисирћетне киселине (*MCPA*), као и упоредно одређивање *TCA* и *2,4-D*.

За ове супстанце је досада разрађено више аналитичких метода (1, 2), међутим, колико нам је познато, досада није објављен ни један поступак за упоредно одређивање *2,4-D* и *TCA*.

Рефрактометриска метода пружа могућност брзог и прецизног одређивања, а у случају поменутих киселина може да се надовеже на постојећи поступак за добивање чистих киселина (4), тим пре што испарљивост ових супстанци отежава извођење завршене фазе поменутог поступка. Резултати испитивања приказани су на сл. 1.

#### Експериментални подаци

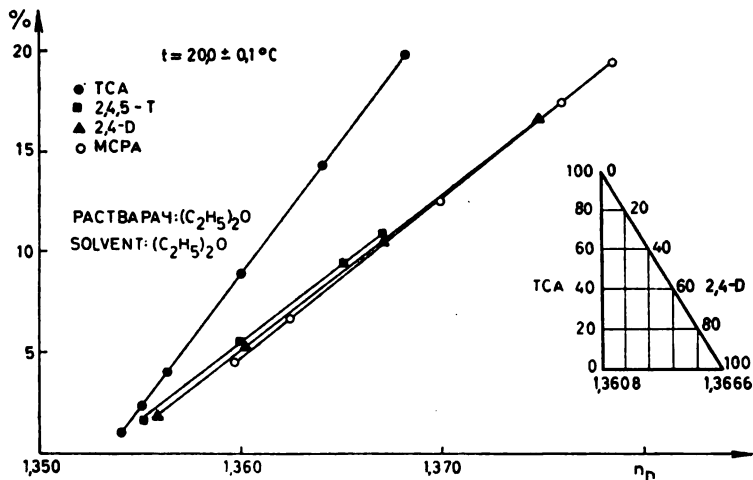
Супстанце: трихлорсирћетна киселина, р. а., Мерск; 2,4-дихлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 140°); 2,4,5-трихлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 154°) и 2-метил-4-хлорфеноксисирћетна киселина (*t. t.* = 119°), Bayer A. G., двапут прекристалисане из тоулола. (Тачке топљења некориговане). Диетилетар, р. а. Мерск.

Апаратура: одређивање индекса преламања вршено је *Abbé*-овим рефрактометром (модел *Refractomètre universel O. P. L.*) повезаним са *Höppler*-овим ултраермостатом (модел *NB*). Температура при свим огледима је износила  $20 \pm 0,1^\circ$ . Мерење је вршено под натријумовом светлошћу.

Начин рада: одређивање концентрација стандардних раствора вршено је гравиметриски непосредно пре индекса преламања.

Обзиром да се у препаратима за практичну употребу поменуте киселине налазе у облику алкалних или амина соли амида и естара, пре мерења индекса

минералне киселине таложе чисте органске киселине, те се вишестратном екстракцијом помоћу етра добивају раствори којима се одмах одређује индекс преламања. Код естара и амида се претходно врши загревање са алкохолним раствором калијумхидроксида, а после неутрализације и таложења киселина изводи се етарска екстракција и одређивање индекса преламања.



Слика 1 Figure

Зависност концентрације *TCA*, *2,4-D*, *2,4,5-T* и *MCPA* од индекса преламања њихових етарских раствора.

Dependance of concentration and refractive index of *TCA*, *2,4-D*, *2,4,5-T* and *MCPA* in ether solutions.

Са мешом *TCA* и *2,4-D* се поступа на истоветан начин, само се после одређивања индекса преламања одреди суви остатак из етарског раствора и на основу тако добивеног укупног садржаја чврсте супстанце конструише троугао (сл. 1) из кога се може читати однос *TCA* и *2,4-D* у меши. Троугао на слици се односи на укупни садржај обеју киселина од 10%. Граница експерименталне грешке ових одређивања је до 1%.

Извођење ових радова потпомогнуто је из Савезног фонда за унапређење пољопривреде.

### И з в о г

Описано је рефрактометриско одређивање трихлорсирћетне киселине (*TCA*), 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (*2,4-D*), 2,4,5-трихлорфеноксисирћетне киселине (*2,4,5-T*), 2-метил-4-хлорфеноксисирћетне киселине (*MCPA*) као и меше *TCA* и *2,4-D* (сл. 1).

Рефрактометриско одређивање је вршено из етарских раствора, при чему је за мешу *TCA* и *2,4-D* после мерења индекса преламања одређиван суви остатак из етарског раствора и на основу тако добивеног укупног садржаја супстанце, после конструкције стандарног троугла, графички је налажен однос обеју киселина.

## S U M M A R Y

**Analysis of Substituted Acetic Acids used as Herbicides  
III. Refractive Index Measurements**

by

**Branimir T. Milković and Olga D. Vitorović**

A method has been described for refractometric analysis of trichloroacetic acid (TCA), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T), 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) and mixtures of TCA and 2,4-D.

Refractive index measurements were carried out with ether extracts of herbicide formulations. In case of TCA — 2,4-D mixtures the ether extracts were after refractive index measurements evaporated down, and the quantity of dry residue was used as a basis for determining acid ratios by means of the standard triangle.

Institut for Plant Protection  
Beograd — Topčider  
Faculty of Pharmacy  
Institute for Physical Chemistry  
Beograd

Received May 15, 1957

**Литература**

- 1) *Милићевих, Б. Т., Јанковић С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 363 (1957)
- 2) *Милићевих, Б. Т., Мишић, М. М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 369 (1957)
- 3) *Милићевих, Б. Т., Вићоровић, О. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 117 (1956)
- 4) *Rooney, H. A.*, Anal. Chem., **19**, 475 (1947)



## ФОТОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НИКЛА У РАСТВОРИМА ЗА ПРОИЗВОДЊУ ЕЛЕКТРОЛИТИЧКОГ ЦИНКА\*

од

СПАСОЈА Ђ. ЂОРЂЕВИЋА

Добијање цинка електролизом киселих раствора цинксулфата може бити ометано присуством јона бакра, кадмијума, никла, кобалта, гвожђа, германијума, арсена, антимона, хлора, флуора и нитрата. Дозвољене границе концентрација за наведене јоне крећу се од мање од једног милиграма до неколико милиграма у литру раствора. Ако се узме, да се садржај цинка у раствору креће око 150 g/l, онда је јасно на какве се тешкоће наилази при анализи, када једног састојка у узорку може бити око 150.000 пута више од оног којег треба одредити, а од анализе се уз то још захтева и да буде брза.

Размотривши методе за одређивање малих количина никла, дошли смо до закључка да се у овом случају може да употреби једино фотометриска метода заснована на великој осетљивости реакције никели јона са диметилглиоксимом. Сврха овога рада била је, да се испита примена ове методе за одређивање никла у растворима из којих се добија електролитички цинк.

*Feigl* (1) је открио реакцију између никели јона и диметилглиоксима и по њему они граде црвено обојен комплекс следећег састава:  $[HONC(CH_3)C(CH_3)NO_2]_2NiO$ . Он је нашао, да је осетљивост ове реакције 1 : 1,660.000 (осетљивост реакције за никело јон је 1 : 400.000) и указао на могућност колориметриског одређивања веома малих количина никели јона помоћу диметилглиоксима. *Rollet* (2) је први искористио ову реакцију за колориметриско одређивање никла, користећи за оксидацију никело јона бром, чији се вишак може отстранити додатком раствора амонијака. *Mitchel* и *Mellon* (3) су установили, да велики број безбојних катјона и анјона не смета фотометриском одређивању никла, ако се не налазе у количини 300 пута већој од никла. Алуминијум и гвожђе који би у алкалној средини дали талог хидроксида, могу се држати у раствору у облику комплекса додатком лимунске киселине. Бакра и кобалта не сметају ако се налазе у количини

више од никла, сметају одређивању никла. Кадмијум, калцијум и цинк ако су присутни у великој количини ометају одређивање никла. Ова последња чињеница као и могућност да бака и кобалта буде у узорку више од никла указују, да је немогуће непосредно фотометриско одређивање никла у растворима за добијање електролитичког цинка.

Мале количине никла могу се одвојити од других елемената, ако се ови не налазе присутни у великој количини, путем екстракције, како су то показали *Sandell* и *Perlich* (4). Никелодиметилглиоксим је растворљивији у хлороформу него у слабо алкалном воденом раствору и може се на основу тога екстраховати хлороформом. 1 ml хлороформа може да раствори око 0,050 mg никелодиметилглиоксима. По *Sandell*-у (5) кобалтов комплекс са диметилглиоксимом се не екстрахује хлороформом. Бакар прати никал, али се може из хлороформског раствора испрати разблаженим раствором амонијака. Мангани јон у слабо алкалној средини може делимично оксидисати никело јон у никели јон а пошто се никелидиметилглиоксим не може екстраховати хлороформом, то би присуство мангана могло условити ниске резултате. Манган се може у раствору држати у облику мангано јона додатком хидроксиламинхлорхидрата. Из хлороформског раствора никал се може превести у водену фазу, ако се хлороформски раствор екстрахује разблаженим хлороводоничном киселином. Концентрација никла у раствору за фотометриско одређивање треба да буде испод 0,006 mg/ml да не би дошло до таложења комплекса. *Lambert-Beer*-ов закон важи до наведене концентрације. Тон и интензитет обојења зависе од киселости раствора при оксидацији никело јона, зато киселост раствора при оксидацији никело јона из узорка мора бити истоветна са киселошћу раствора при оксидацији стандардних количина никла у циљу добијања калибрационе линије.

С обзиром на висок садржај цинка у растворима није могуће непосредно екстраховати никал из њих. Није нађена у литератури погодна метода за одвајање овако малих количина никла од цинка. Таложење цинка у било ком облику, не би довело до резултата, јер би талог увек понео са собом и један део никла, ако не и сав. Како раствори из којих се добија електролитички цинк садрже увек и мангана и то неколико стотина пута више од осталих примеса, дошли смо на мисао да таложимо у алкалној средини у присуству оксидационог средства никелихидроксид при чему би и манган истовремено био таложен у облику манганита и служио као колектор за никелихидроксид. У талогу ће се наћи и хидроксиди других присутних елемената. Ако се таложење врши уз вишак алкалихидроксида може се цинк, који се паралелно таложити, превести у раствор у облику цинката па цеђењем и испирањем разблаженим раствором алкалихидроксида одвојити од талога. Растварање цинкхидроксида је увелико олакшано ако се таложење

сталожити никал само ако је отсутан амонијум јон. За одвајање никла екстракцијом од других састојака потребно је да никал и присутан манган буду у облику двовалентних јона, што се постиже растварањем талога у хлороводоничној киселини, при чему се једновремено дешава редукција до никело и мангано јона. Екстракција и фотометриско одређивање никла извођени су по поступку А. С. Т. М. (6) који се односи на одређивање никла у легурама магнезијума. По овој методи садржај никла у раствору за фотометриско одређивање треба да је између 0,005—0,050 *mg* у 100 *ml*, а посуда за раствор у фотометру ширине 5 *cm*.

### П о с њ и а к

Ако раствори за анализу садрже до 5 *mg/l* никла довољно је за анализу узети 10,00 *ml* раствора. С обзиром да реактиви могу садржавати трагове никла потребно је увек уз анализу узорка паралелно извести и празну пробу, за чије извођење треба имати раствор мангана са око 1 *g* мангана у литру који не садржи никла. Овакав раствор се може добити редукцијом киселог раствора калијумперманганата оксалат јоном, додајући га у малом вишку, јер куповни мангансулфат и најбољег квалитета садржи увек никла.

**Таложње хидроксида.** У чаше од 150 *ml* стави се по 40 *ml* 25%-ног раствора натријумхидроксида, загрее до кључања и дода по 5 *ml* свеже справљеног раствора калијумперсулфата (1 *g* у 25 *ml* воде). Потом се уз мешање дода пипетом по 10,00 *ml* раствора у којима се одређује никал, а у последњу чашу дода 10,00 *ml* раствора мангансулфата за извођење празне пробе. Пошто се раствори цинкхидроксид, мрко обојен талог хидроксида одвоји се цеђењем кроз што је могуће мању и ређу хартију за цеђење, испира прво 3—4 пута 2%-ним раствором натријумхидроксида, потом 3—4 пута врелом водом. Под левак се стави чаша од 50 *ml* и талог прелије са 10 *ml* вреле хлороводоничне киселине (1 : 1). Ако се не раствори сав талог, добијен раствор врати се у левак стављајући претходно под левак чашу од 100 *ml*. Прву чашу и хартију за цеђење треба потом испрати врелом водом, пазећи да запремина раствора у чаши под левком не пређе 50—60 *ml*. Добијен раствор се прелије у левак за екстракцију запремине 150—200 *ml*, са брушеним стакленим чепом и испусном цеву дужине око 1 *cm*, а чаша испере водом, пазећи да запремина раствора у леваку за екстракцију не пређе 60—70 *ml*.

**Екстракција никла.** У раствор се дода 2 *ml* конц. азотне киселине, 10 *ml* раствора натријумцитрата (100 *g/l* натријумцитрата дихидрата) и 5 *ml* свеже справљеног раствора хидроксиламинхлорхидрата (50 *g/l*), мешајући увек раствор после сваког додавања. Убаца се комадић лакмус хартије и раствор неутралише конц. амонијаком и дода неколико капи у вишку. Када се раствор охлади дода се 3 *ml* 1%-ног алкохолног раствора диметилглиоксима, промеша и остави да стоји 5 минута. Екстрахује се три пута са по 10 *ml* предистилованог хлороформа, мућкајући добро затворен левак 1 минут. Када се хлороформски раствор (доњи слој) добро одвоји од водене фазе испусти се у други левак за екстракцију у коме се сакупе свих 30 *ml* хлороформског раствора никелиди-метилглиоксима. Са 25 *ml* разблаженог раствора амонијака (2 : 98) екстрахује се бакар из хлороформског раствора и по раздвајању фаза хлороформски слој испусти у трећи чист левак за екстракцију. Амонијачни слој се екстрахује два пута са по 2 *ml* хлороформа, да се покупе трагови никла, да овај хлороформ дода главнини хлороформског раствора. Екстракцијом разблаженом хлороводоничном киселином (1 : 19), мућкајући снажно сваки пут по један минут а узимајући за прву екстракцију 25 *ml*, а за другу 15 *ml* киселине преведе се никал поново у водени раствор. Оба водена раствора скупе се у мерни балон од 100 *ml*, при чему левке после испуштања раствора треба испрати два пута са по 5 *ml* воде.

Образавање бакарног јонског

У раствор у мерном балону дода се



раствора амонијака (1 : 1) до ишчезавања жуте боје, па стави 3—4 капи амонијака у вишку. Може се појавити црвено мрка боја од комплекса никла ако раствор садржи довољно диметилглиоксима, што зависи од додате количине и несавршеног раздвајања слојева при екстракцији. За потпуно образовање комплекса додати 0,50 ml раствора диметилглиоксима, промешати раствор, допунити балон до ознаке водом и поново добро промешати. После 10 минута од додавања диметилглиоксима одреди се вредност екстинкције за раствор. Ако се има више проба, додавање диметилглиоксима треба извршити са интервалом времена од по неколико минута, како би се одређивање екстинкције могло извршити после 10 минута од додавања реактива.

*Калибрациона линија.* Стандардни раствор са 0,005 mg/ml никла најлакше је начинити растварањем чистог никла у хлороводоничној киселини, прављећи погодан концентрован раствор (0,1000 g/l Ni), од кога се разблаживањем лако

Таблица 1 Table

Узорак Sample	Узето никла Taken mg	Нађено никла Found mg	Средња вредност Average value mg	Разлика Difference mg
Чист раствор никла Pure solution of nickel	0,017	0,0167 0,0165 0,0169	0,017	0,000
	0,025	0,0242 0,0245 0,0228	0,024	—0,001
	0,045	0,0435 0,0447 0,0415	0,043	—0,002
Чист раствор никла са додатком мангана Pure solution of nickel with addition of manganese	0,025 18,0 mg Mn	0,0248	0,024	—0,001
	0,025 24,0 mg Mn	0,0240		
	0,025 30,0 mg Mn	0,0234		
10,00 ml раствора за доби- јање електролитичког цинка*	—	0,0227	0,022	—
10,00 ml solution for pre- paration of electrolytical zinc	—	0,0215		
10,00 ml раствора за доби- јање електролитичког цинка са додатком 0,015 mg никла*	0,037	0,0332	0,034	—0,003
10,00 ml solution for prepa- ration of electrolytical zinc with addition of 0,015 mg of nickel		0,0350 0,0345		

\* Одређивања извршена у Лабораторији Опељења за електролизу цинка

може увек начинити свеж стандардни раствор. Екстракцију и образовање бојеног комплекса треба извршити како је то описано напред, за следеће количине стандардног раствора: 0,00; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00 и 10,00 ml стављајући их непосредно у левак за екстракцију у коме се налази 50 ml воде. Проба без никла је празна проба. Сви реактиви потребни за фотометриско одређивање никла морају бити чистоће за анализу.

*Фотометар.* Користи се *Lange*-ов фотоелектрични колориметар са посудницама ширине 3,40 cm и зеленим филтром VG9. Раствор празне пробе стављен је на леву страну а раствор узорка на десну страну апарата при одређивању екстинкције, док је нула апарата подешавана са раствором празне пробе на обе стране. Показало се да *Lambert-Beer*-ов закон важи, наиме да је калибрациона линија једна права.

### Резултати

Добијени резултати приказани су у табlici 1. Извршена је анализа чистих раствора никла познатог садржаја, анализа чистих раствора никла познатог садржаја са додатком различитих количина мангана, да би се видео утицај мангана, с обзиром да је манган искоришћен као колектор за никал, јер би манган (5) могао условити ниске резултате. Одређен је садржај никла у раствору за добијање електролитичког цинка као и додаток никла у овај раствор.

Из добијених резултата се види да количина присутног мангана не утиче на резултат и да се манган може искористити као колектор за никал. Сав никал додат у раствор нађен је анализом, што указује на чињеницу, да ни остали елементи присутни у узорку, а који су набројани напред, не ометају одређивање никла по овој методи. Да је одвајање никла екстракцијом потпуно указују резултати добијени са познатим количинама чистог раствора никла. Разлике између узетих и нађених количина никла крећу се у дозвољавајућим границама, с обзиром да се ради о одређивању трагова. Једно одређивање могуће је извести за око један и по час.

### Извод

Стављањем узорка (10,00 ml) у врео раствор натријум-хидроксида (40 ml 25%-ног раствора) који садржи калијум-персулфат као оксидационо средство, могуће је потпуно спречити таложее хидроксида цинка и добити никелихидроксид истовремено са хидроксидима неких присутних нечистоћа. Манган, највећа нечистоћа у узорку, функционише као колектор. После филтровања талог се мора растворити у хлороводоничној киселини (1:1) и онда се никал може издвојити од других елемената екстракцијом у облику никалдиметилглиоксима са хлороформом као растварачем. За одређивање никла употребљена је *Rollet*-ова метода. Утврђено је да на резултате не утичу ни

## S U M M A R Y

**Photometric Determination of Nickel in the Solutions for Production of Electrolytic Zinc**

by

**Spasoje Dj. Djordjević**

By adding the sample (10,00 ml) to a hot solution of sodium hydroxide (40 ml 25% solution) which contains potassium persulphate as oxidizing agent it is possible to prevent any precipitation of zinc hydroxide and to obtain nicelic hydroxide simultaneously with hydroxides of some of the impurities present. Manganese, the largest impurity in the sample functions as collector. After filtration the precipitate must be dissolved in hydrochloric acid (1 : 1) and then nickel can be separated from other elements by extraction as nickelous dimethylglyoxime using chloroform as the solvent. Rollet's method has been used for the determination of nickel. It is found that neither manganese nor other impurities in the sample have any effect on the results. A blank must be always carried out.

Faculty of Technology

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
Beograd

Received Mai 15, 1957

**Literatura**

- 1) *Fetgl, F.*, Ber., 57, 758 (1924)
- 2) *Rollet, A.*, Compt. rend., 183, 212 (1926)
- 3) *Mitchel, A. M., Mellon, M. G.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 380 (1945)
- 4) *Sandell, E. B., Perllich, R. W.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 309 (1939)
- 5) *Sandell, E. B.*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. Intersciences Publishers, Inc., 1950, New. York, p. 339
- 6) 1950 Book of A. S. T. M., Methods for Chemical Analysis of Metals, Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia, 1950, p. 359

## ПРИМЕНА ТЕРМОВАГЕ ЗА КВАНТИТАТИВНО ИСПИТИВАЊЕ ГЛИНА\*

од

АЛЕКСАНДРА ГРИЗО и МАРИЈЕ ТЕЦИЛАЗИЋ-СТЕВАНОВИЋ

У циљу испитивања могућности примене термоваге (1) за квантитативна одређивања минералшког састава глина, хтели смо да на примеру извесног броја каолинитских глина упоредимо резултате добивене овом методом са резултатима добивеним другим физичким и хемиским уобичајеним методама. За упоређивање смо употребили рентгенску анализу, (2) диференцијалну термску анализу (3), хемиску анализу и рационалне анализе по *Berdel-у* и *Kalauner-Matejki* (4).

Метода термоваге (TGA-термогравиметриска анализа) за-снима се на одређивању кривих дехидратације глине за време за-гревања. На нижим температурама глине отпуштају хигроскопну воду, затим зеолитну и атсорбовану и на крају конституциону воду. Температуре на којима се одигравају ове промене карактеристичне су за поједине глинене минерале и могу послужити за њихову идентификацију. Количина отпуштене конституционе воде је директна функција количине присутног минерала и сматрали смо да би под одређеним условима могла послужити за његово квантитативно одређивање.

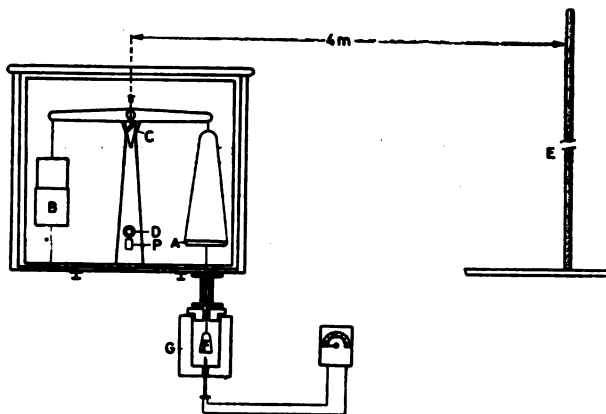
### *Експериментални гео*

Термовага коју смо употребили за ова испитивања конструисана је код нас и приказана на слици 1. Полува ваге носи на једној страни тас *A*, а са друге стране полуге налази се контра-тег *B*, који игра улогу пригушивача. На предњем делу полуге налази се косо постављено огледало *C*. Зрак који долази из извора светлости *D* пошто прође кроз систем призми, прелама се и пада на огледало, одакле се одбија на скалу *E*, која се налази на растојању 4 *m*. од ваге. О тас *A* је помоћу платинске жице обешен мањи порцулански тас *F* на који се ставља платинска посудица са испитиваном супстанцом. Тас *F* са супстанцом допире до 2 *cm* изнад дна електричне пећи *G* и за цело могуће померање у вертикалном смислу не излази из оквира средине грејног простора. На доњој страни пећи налази се пирометар *Pt/PtRd*, који служи за регистровање тем-

Простор између ваге и пећи затворен је. Дужина скале за читање

зрак је тако постављен да пролази са 0,5 *cm* испод

је читање вршено са тачношћу на трећој децимали. На почетку рада вага се дотера на нулу оптерећењем таса *A*. Брзина загревања је била  $2^{\circ}/min$ . Регулација загревања је подешавано помоћу променљивог отпорника. Читање је вршено сваких  $20^{\circ}$ .



Слика 1 Figure

Испитали смо 5 каолина и 11 домаћих глина. Прва три каолина (таблица 1) добивена су као узорци од фирме J. Hubert Corporation USA. Аустријски и грчки каолин смо добили преко Фабрике електропорцелана у Новом Саду. Глине Лазина бела, Лазина плава, Лазина црна, Швабинац, Рудовци и Камени оглавак узели смо на лицу места почетком 1953 године. Глине Крушевица и Кобиљача добили смо преко фабрике порцелана у Сарајеву. Глине, односно цигларске земље из околине Приштине добили смо преко Народног одбора у Приштини.

Каолини и глине претходно су припремљени на тај начин што су на мокро пропуштени кроз сито 70 DIN (88  $\mu$ ). Каолини нису дали никаквог остатка на том сити, док су глине већином дале веома мале остатке у износу до 1%. Једино је Лазина црна дала већи остатак који се састојао од грубих нечистоћа. На овај начин добивене суспензије филтриране су и сушене на  $105^{\circ}$ . Тако осушен материјал је ситњен и просејан на сухо кроз сито 70 DIN и као такав употребљаван за испитивање.

Експериментално добивени резултати приказани су у таблицама 1 и 2. У табlici 1 дате су хемиске анализе испитиваних глина и каолина. У табlici 2 дате су минералашке анализе, односно садржаја каолинске супстанце у узорцима добивен примљеним методама. Колона 1 даје садржај каолинске супстанце који је израчунат из хемиских анализа на основу садржаја  $Al_2O_3$ . Колона 2 даје резултате добивене рационалном анализом по *Berdel-y*, а колона 3 резултате по *Kalauner-Matejki*.

Резултати рентгенске анализе дати су у колони 4, а резултати диференцијалне термиске анализе у колони 5. На крају колона 6 даје резултате добијене термогравиметриском анализом.

Резултати добивени рентгенском анализом и диференцијалном термиском анализом израчунати су посредно поређењем са стандардним каолинима. Садржај каолинске супстанце добивен тер-

(сlike 2—8),\*) на основу губитка тежине при загревању проузрокованог одласком конституционе воде од 300° па навише (теориски губитак код каолинита износи 13,96%).

Таблица 1 Table  
Хемиске анализе — Chemical Analyses of Clay Samples

	Губитак загревањем loss of igni- tion %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	CaO %	MgO %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %
1. Kaolex D—6	13,94	46,45	37,44	0,87	1,21	0,07	—	0,01	0,004
2. Kaolex K—W	13,87	45,64	38,53	0,53	1,27	0,13	0,11	0,008	0,002
3. Kaolex S—C	13,89	45,01	38,95	0,50	1,42	0,13	0,025	0,008	0,004
4. Аустриски каолин Austrian kaolin	12,80	47,33	37,77	0,98	0,18	0,24	0,06	0,24	0,30
5. Грчки каолин Greek kaolin	12,81	48,81	37,10	0,26	0,44	0,25	0,36	0,01	trac traces
6. Лазина бела White Lazine	12,3	47,5	35,7	2,4	—	0,6	trac traces	0,59	0,36
7. Лазина плава Blue Lazine	12,6	48,9	35,4	2,8	—	0,83	0,15	0,54	0,25
8. Лазина црна Black Lazine	14,98	46,75	34,98	2,13	—	0,86	trac traces	0,34	0,22
9. Швабинац Švabinaс	11,65	50,10	34,75	1,82	0,70	0,37	0,28	0,40	0,21
10. Камени оглавак Kameni oglavak	12,32	56,57	38,95	0,84	0,25	0,50	0,18	0,224	0,13
11. Рудовци Rudovci	11,56	53,06	31,24	2,14	0,78	0,37	0,33	0,51	0,27
12. Крушевица Kruševica	6,12	59,90	26,74	4,26	0,80	0,60	0,60	0,62	0,15
13. Кобиљача Kobiljača	7,41	61,30	26,75	1,25	1,10	0,70	0,82	0,62	0,23
14. Приштина I Pristina I	4,73	73,55	17,95	1,80	0,95	0,35	0,18	0,52	0,22
15. Приштина II Pristina II	6,72	61,22	18,65	9,86	0,72	1,27	0,77	0,45	0,17

При одређивању садржаја конституционе воде на основу дехидратационих кривих поставило се питање на којој температури одлази вода која је атсорбована или везана као зеолитна, а на којој температури почиње одлазак конституционе воде, као и да ли је та температура функција врсте на глини атсорбованих катјона, с обзиром да су природне глине и каолини засићени различитим катјонима. Пошто су подаци о последњем у литератури доста оскудни, ми смо предузели одговарајућа испитивања како би дошли до сопствених података о томе (5, 6). Утврдили смо да зеолитна и атсорбована вода, без обзира на врсту изменљивог катјона одлази до температуре до 300°. Према томе могли смо да

закључимо да код термоваге као меродавни губитак жарења, на основу кога се одређује каолинска материја, треба узети онај који настапа изнад 300°.

Таблица 2 Table

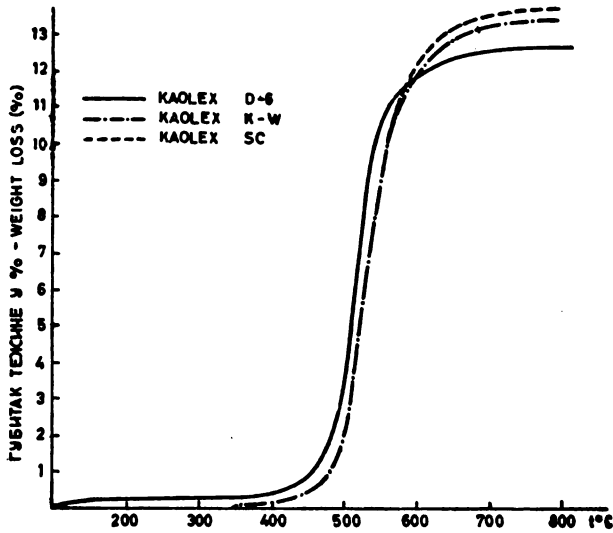
Садржај каолинске супстанце у % добивен различитим методама  
Percentage of Kaolinic Substances of Clay Samples Obtained  
by Different Methods

Редни број Number	Хем. анал. Chem. anal.	Бердел Berdel	Кал. Марежа Kali. Matej.	Резултатска анализа Rontg. x-ray	DTA	TGA
1. Kaolex D—6	94,4	95,2	89,0	94,0	93,5	93,4
2. Kaolex KW	97,58	96,3	89,63	97,0	96,0	97,3
3. Kaolex SC	98,39	98,6	92,3	98,0	98,0	98,0
4. Аустриски каолин Austrian kaolin	98,18	94,2	89,2	92,0	91,6	88,2
5. Грчки каолин Greek kaolin	93,95	91,0	90,2	90,0	89,1	88,4
6. Лазина бела White Lazine	90,4	85,2	82,0	81,0	81,0	80,2
7. Лазина плава Blue Lazine	89,6	86,7	81,0	79,0	78,0	78,6
8. Лазина црна Black Lazine	88,58	91,0	80,5	75,0	72,0	82,0
9. Лазина црна + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Black Lazine + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	75,0
10. Швабинац Švabinaц	87,24	84,23	79,68	76,0	75,5	74,8
11. Камени оглавак Kameni oglavak	73,32	73,76	72,79	70,0	64,2	75,5
12. Рудовци Rudovci	79,11	87,9	75,97	73,0	71,0	73,4
13. Крушевца Kruševica	60,45	66,2	66,86	—	25,6	31,1
14. Кобиљача Kobiljača	67,74	71,6	58,38	—	31,0	44,4
15. Приштина I Priština I	44,95	49,8	46,22	—	23,2	30,9
16. Приштина II Priština II	47,23	65,6	59,8	—	20,5	33,8

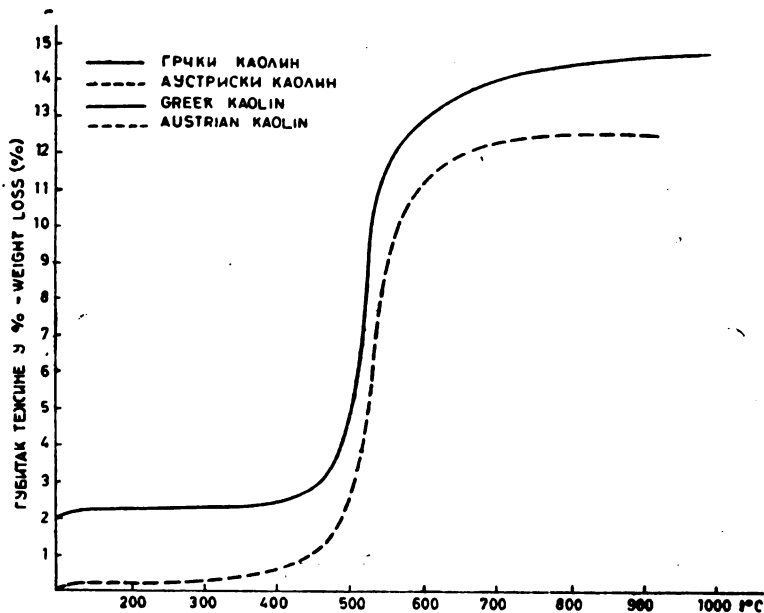
### Дискусија добивених резултата

Хемиска анализа пружа оријентационе податке о количини присутне каолинске супстанце. Резултати добивени овом методом леже доста близу резултата добивених методом по Berdel-у.

разорене сумпорном киселином, а у резултату се приказују као каолинска супстанца. Код глине Рудовци разлика је већа но што би требало очекивати. Такође се примећује да метода по Berdel-y



Слика 2 Figure

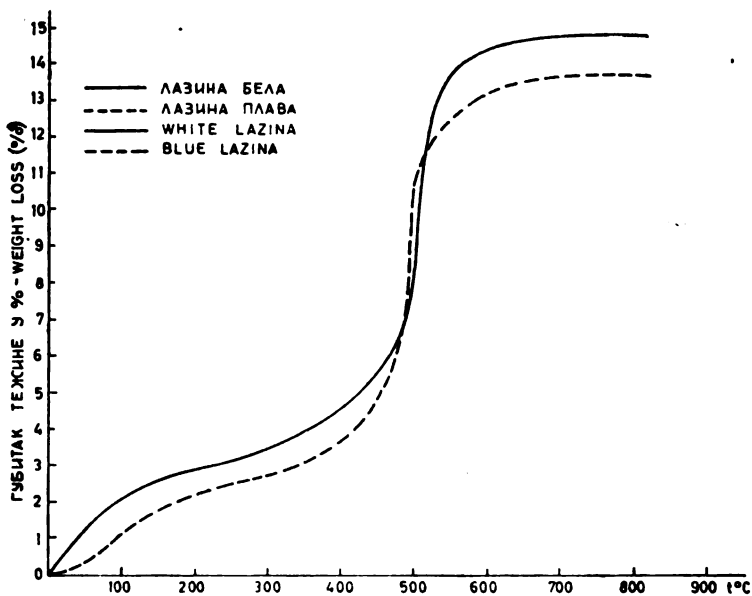


Слика 3 Figure

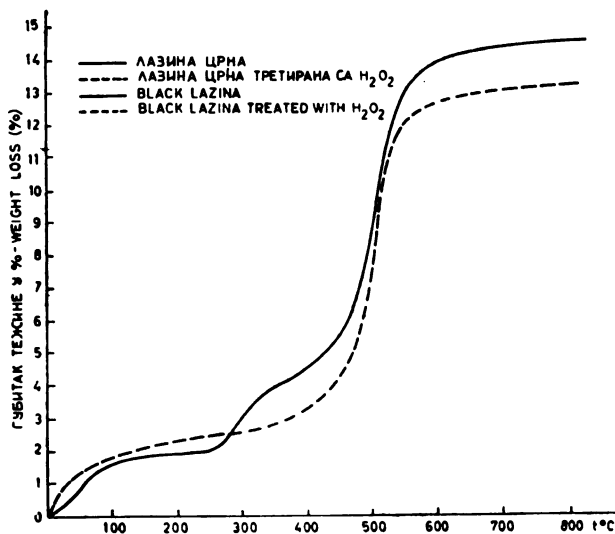
даје нарочито високе резултате код глина са великим садржајем гвожђа; оно се раствара заједно са алуминијумтриоксидом тако да у овом случају губи...



Приштина II. Мало неочекивани резултат је добиен методом по *Berdel*-у код глине Крушевица где би требало очекивати према



Слика 4 Figure

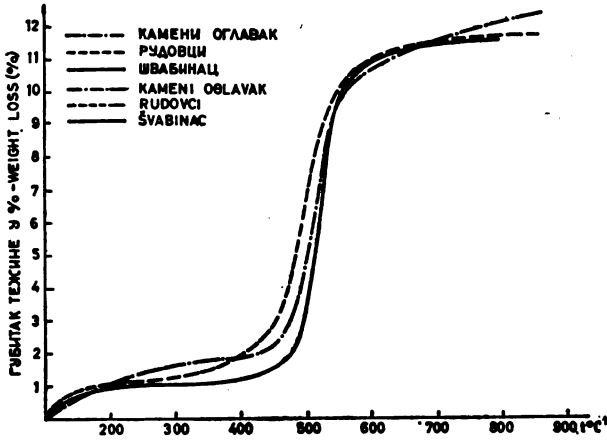


Слика 5 Figure

њеном садржају гвожђа веће резултате од оних који се добијају на основу хемиске анализе.

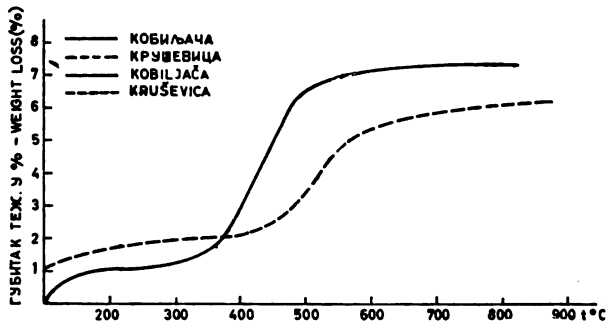
по Berdel-у боље слажу за резултатима добивеним физичким методама.

Рентгенском, диференцијалном термиском анализом и термовагом добивени резултати добро се међусобно слажу и поред тешкоћа које се појављују при графичком интегрисању кривих добивених рентгенском и диференцијалном термиском анализом.



Слика 6 Figure

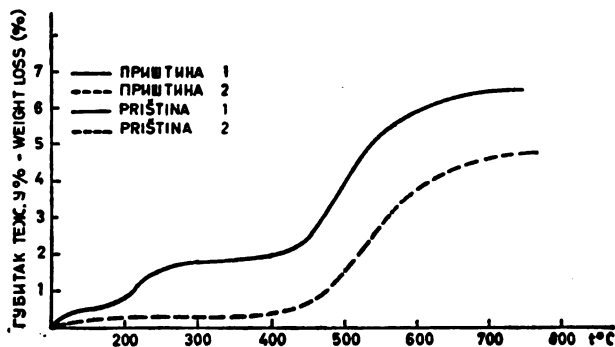
Упоређујући резултате добивене хемиском и рационалним анализама са резултатима добивеним физичким методама, примећује се доста добро слагање код каолина и глина са великим



Слика 7 Figure

садржајем каолинске материје. Отступања су нарочито изразита код глина Крушевица, Кобиљача, Приштина I и Приштина II. Објашњење ове појаве не могу пружити хемиске методе, јер она не дају поуздара објашњења о минералношћу саставу испитиваних

каолина и глина. Док се дехидратационе криве за каолине и типичне каолинитске глине, приказане у горњем делу таблице 2, одликују стрмим успоном који је условљен наглим одласком конституционе воде у једном уском температурном интервалу (слика 2, 3 и 4)\*), код глине приказаних у доњем делу исте таблице, одлазак конституционе воде је знатно спорији (сл. 7 и 8), што је карактеристично за глине које су изграђене од илита, или пак садрже овај



Слика 8 Figure

минерал у већој мери поред каолинита. Крива за глину Приштина II (сл. 8 пуна линија) указује на могућност постојања минерала глауконита поред каолинита, што је може констатовати из два превоја на дехидратационој кривој. Глине са илитом или глауконитом спадају у групу глиненних минерала лискунског типа по структури, чији састав није сасвим дефинисан (2). Према томе израчунавање каолинске супстанце код хемиских метода, у овим случајевима, на аналоган начин као код каолинских глина, није тачно због присуства и других минералних врста, одакле и потичу наведена неслагања.

Код глине које садрже органске материје грешке се не могу избећи при примени методе *Berdel*-а, док се код хемиске анализе и код методе по *Kallauner*-у и *Matejki* органске материје и не појављују, услед природе самих метода. Код *DTA* и термоваге из кривих се може констатовати присуство органских материја, па се грешка услед њиховог присуства може и елиминисати њиховим претходним уклањањем. На сл. 4, приказане су криве за Лазину црну која је садржавала 2,86% органских материја, рачунато на угљеник. Слика приказује упоредне криве пре и после уклањања органских материја.

Испитивање глине термовагом може дати погрешне резултате ако глина поред

облику. При жарењу пирит може прећи у сулфат и тиме смањити губитак жарењем, напротив дехидратацијом хидроксида гвожђа повећава се губитак жарењем. У првом случају ће се добити већи, а у другом случају мањи садржај каолинске супстанце у глини. Међутим, ако хемиска анализа покаже мали садржај гвожђа, поузданост резултата са термовагом се повећава.

Из резултата добивених за глине односно каолине, може се закључити да ниједна метода не може пружити потпуно поуздане квантитативне податке о минералошком саставу. Методе хемиске и рационалне анализе су нарочито непоуздане, јер нису у стању да пруже ни квалитативне податке о минералошком саставу. По добијеним резултатима, овим методама, могло би се погрешно закључити у случају глина Крушевица, Кобиљача, Приштина I и Приштина II да су то глине са релативно високим садржајем каолинске материје (таблица 2), док се из резултата добивених физичким методама види да ове глине и не садрже каолинску материју (сл. 7 и 8), или је садрже у малој мери.

Физичке методе, као што је већ изнето, показују добро међусобно слагање. Рентгенској анализи би требало дати првенство, јер је техничко извођење лако, али она даје само квалитативне и семиквантитативне резултате.

*DTA* и термовага су углавном подједнако погодне за квантитативна одређивања, али могућност техничког извођења, обзиром на принципе на којима су засновани, даје предност термоваги. Код *DTA*, тешко је остварити репродуктивност термиских услова рада, што је неопходно, пошто се резултати добијају поређењем са стандардним узорцима. На резултате *DTA* утиче такође гранулометриски састав глина као и природа атсорбованих јона. Ако се узме у обзир и чињеница да је рад са термовагом далеко једноставнији, сама апаратура много јефтинија, да је добијање резултата непосредно и да је њихово израчунавање тачније, онда се види предност ове методе.

### И з в о г

Испитивана је могућност примене термоваге у сврху квантитативног одређивања минералошког састава глина упоређивањем резултата добивених овом методом, са резултатима добивених хемиским анализом, рационалним анализама по *Berdel-y* и *Kallauer-Matejki*, рентгенском и диференцијалном термиском анализом.

Испитано је 5 каолина и 11 домаћих глина, фракција финоће зрна до 88  $\mu$  (70 DIN). При примени термоваге са

Експериментално је утврђено, да метода термоваге, под одређеним условима даје добре квалитативне и квантитативне податке о минералошком саставу испитиваних глина и да се резултати добивени овом методом, врло добро слажу са оним који су добивени рентгенском и диференцијалном термиском анализом.

У раду је такође експериментално показана непоузданост метода хемиске и рационалне анализе за одређивање минералошког састава глина.

Технолошки факултет

Завод за неорганску хемиску технологију  
Београд

Примљено 27 марта 1957

## S U M M A R Y

### Application of Thermobalance for the Quantitative Determination of Clays

by

Aleksandar Grizo and Marija Teclazić-Stevanović

The possibility of the application of thermobalance for the quantitative determination of the mineralogical composition of clays was investigated. The results obtained by this method were compared with those obtained by chemical analysis, by rational analysis of Berdel and Kallauner-Matejka, by x-ray and by differential thermal analysis.

Fractions lower than 88  $\mu$  (70 DIN) of five kaolins and eleven yougoslave clays, were used for the experiments. In the case of thermobalance kaolonic substance was calculated from dehydration curves, the calculation being based on the ignition losses above 300°.

Experiments have confirmed that the thermobalance-method (TGA thermogravimetric analysis), under definite conditions, offers accurate qualitative and quantitative data concerning mineralogical composition of investigated samples. The results obtained by this method have been in a good agreement with these obtained by x-ray and differential thermal analysis.

In the present work the uncertainty of chemical and rational analyses for the determination of the mineralogical composition of clays is investigated.

**Литература**

- 1) *Radzensky, G.*, Razh. R., DKG, **29**, 247 (1952)
- 2) *Jasmund, K.*, Die Silikatische Tonmineralien, Verlag Chemie, Weinheim 1951
- 3) *Colegrave, E., Rigby, C.*, Trans. Brit. Ceram. Soc., **51**, 1355 (1952)
- 4) *Lipinski, F.*, Das Keramische Laboratorium, Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1950
- 5) *Гризо, А., Тецилазић-Сивановић, М., Дакић, Д.*, V Саветовање хемичара НР Србије, 1956
- 6) *Hofman, U., Gliese, J.*, Koloid Z., **87**, 21 (1939)



## ИЗ СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

### Скраћен годишњи извештај

о раду Управе Српског хемиског друштва у току 1956 год. поднет редовној Годишњој скупштини на дан 25 јануара 1957 г.

Овај извештај о раду Управе Српског хемиског друштва у току протекле 1956 год. обухвата радни период од 26 јануара 1956 год. до 25 јануара 1957 год.

Управа је у протеклој години учинила следеће:

Одржавала је у току радних месеци састанке на којима су реферисани оригинални научни радови. Оваквих састанака одржано је 6 и на њима су поднели своја саопштења: др инж. Панта С. Тутунџић, инж. Слободан Кончар-Ђурђевић и инж. Ана Д. Лeko, др Momир С. Јовановић и Рајко Ј. Вуковић, др Jules Duchesne из Лијежа, др Бојана Грујић, др Миленко Пелап, инж. Владимир Ј. Рекалић и инж. Нада Ратковић, др Ксенија Сиротановић и др инж. Панта С. Тутунџић.

Састанцима Српског хемиског друштва присуствовало је просечно 45 чланова. Смањење броја слушалаца је несумњиво уследило из разлога што велики број предавања наши хемичари чују на Саветовањима. Смањење броја састанака као и броја пријављених саопштења можемо објаснити тиме што много аутори дају своја саопштења радије на Саветовањима која се у оквиру Српског хемиског друштва редовно одржавају.

У протеклој години отштампане су четири свеске „Гласника хемиског друштва“. У штампи су свеска 5 и свеска 6, 7, 8 и 9 као четвороброј, која обухвата симпозијум радова из хемије и технологије угља, нафте и природног гаса који су реферисани на V Саветовању хемичара НР Србије. Десета свеска ће обухватити списак пријављених радова за VI Саветовање, затим списак најновијих чланова друштва и подружница и списак страних и домаћих часописа које је библиотека друштва примала у току 1956 год.

Поједине свеске Гласника имају по 4 штампана табака. Отштампане свеске „Гласника“ књиге 21 по броју радова и сарадника изгледају овако:

Свеска 1 садржи 7 оригиналних радова од 9 сарадника, св. 2 садржи 9 радова од 16 сарадника, св. 3 садржи 7 радова од 14 сарадника, св. 4 садржи 8 радова од 10 сарадника, св. 5 садржи 8 оригиналних радова од 11 сарадника, а св. 6, 7, 8 и 9 као четвороброј 20 оригиналних радова.

Извесно закашњење са излагањем „Гласника“ уследило је услед тога што штампарија није радила неколико месеци због штампања средњошколских уџбеника, а с друге стране требало је дуже времена да би се прикупили и средили радови за четвороброј хемичара из Београда и Љубљане.

За 1956 г. у „Гласнику“ друштва књига 21 објавиће се укупно 67 научних радова. Број објављених радова је нешто повећан према прошлој години. На штампу чека преко 20 радова.

У току 1955 год. изашле су из штампе 2 свеске „Хемиског прегледа“ књиге 6 за 1955 год. и једна свеска књиге 7 за 1956 год. Као што се види редакција овог часописа је у закашњењу за 5 свезака за 1956 г. и то у првом реду због недостатка чланака за штампу, а са друге стране и због тешкоће



Библиотека друштва је и прошле год. наставила са радом на повећавању размене часописа. Установљена је нова размена за „Гласник“ са Америком, Мађарском и Немачком за по један часопис и за СССР за седам часописа. Тако је библиотека друштва у протеклој години примала 46 иностраних часописа. Престала је размена са неколико иностраних часописа.

Домаћих часописа примано је 17. На поклон је примљено 17 књига и једна је купљена. Вредност библиотеке према инвентару износи 403.504 дин.

VI Саветовање хемичара НР Србије трајало је од 21 до 25 јануара 1957 год. Првог и другог дана реферисани су радови из неорганске и физичке хемије и у току та два дана реферисано је укупно 79 научних радова. Трећег и четвртог дана реферисани су радови који се односе на хемију у биологији и медицини, и укупно из ове области поднето је 32 реферата. Истовремено четвртог дана Саветовања одржани су састанци секција и радних група Српског хемиског друштва.

**Наставна секција.** Извештај о раду секције у 1956 г. поднела је Р. Жежељ. На састанку ове секције поднео је реферат Миленко Милић. Присутно је било 150 лица.

**Спектрохемиска секција.** Извештај о раду ове секције поднео је М. Ст. Мокрањац. На састанку ове секције одржали су реферате И. Перман и Е. Наута 3 реферата и Слободан Ристић један реферат. Састанцима је присуствовало 32 члана.

**Металуришка секција.** Извештај о раду ове секције поднео је Бранко Божић. На састанку су одржали реферате Милан Пајевић и Душанка Паштровић-Чикара, Милан Пајевић и Зоран Ђорђевић, Нада Мишковић, Боривоје Мишковић, Павле Павловић и Тома Рајић. Састанцима ове секције присуствовало је 55 лица.

**Секција за угљљ, нафту и природни гас.** Извештај о раду у 1956 г. поднео је Градимир Павловић. На састанку ове секције одржали су реферат Божидар Поповић и Градимир Павловић.

**Радна група за хемију и технологију силиката.** Извештај о раду групе поднео је Дејан Делић. На састанку ове групе третирани су актуелни проблеми индустрије силикатних производа: порцелан, стакло, ватростални материјал и цемент. Ова група је донела одлуку да постане секција са три радне групе: за стакло, за цемент и за ватростални материјал и керамику. Присуствовало је 24 лица.

**Радна група за хемију и технологију угљљених хидрата.** Извештај о раду ове групе у 1956 год. поднео је Александар Хоровић. На састанку ове групе одржао је предавање Александар Хоровић. Присуствовало је 30 лица.

На свим овим састанцима секција и група вођена је опширна дискусија по изложеним темама, са нарочитим освртом на проблеме који интересују нашу привреду.

25 јануара 1957 год. одржан је свечани састанак поводом 60-годишњице оснивања Српског хемиског друштва, а шестог дана од почетка Саветовања учињена је посета индустријама у ближој околини Београда и Институту за нуклеарна истраживања „Борис Кидрич“ у Винчи.

На својој првој седници у 1956 г. Управа Наставне секције конституисала се овако: претседник М. Милић и секретар Р. Жежељ. Управа је одржала две седнице, два састанка и 6 пленарних састанака. На пленарним састанцима одржали су предавања Стојан Павловић, Вукић Мишовић, Владимир Алмажан, Стојан Павловић, Михаило Михаиловић, Ксенија Сиротановић и Б. Роткегел из Берлина. Од 24 фебруара до краја маја 1956 г. одржаван је курс за наставнике који је водила Милица Симић.

**Спектрохемиска секција** на свом годишњем састанку 26 јануара 1956 г. конституисала се овако: претседник М. Ст. Мокрањац, потпретседник Ј. Хојман

Металуршка секција која је у 1956 г. радила под истом управом као и 1955 г. је као један од главних циљева делатности поставила да на својим састанцима третирањем интересантних научних радова и практичних проблема из погона помогне привреди, а са друге стране омогући развој младих кадрова стручњака. У току прошле год. одржано је 7 састанака на којима су одржали предавања Хари Луц из Келна, Хелмут Бум из Келна, Александар Михајловић, Петар Терзић, Јелица Васић, Тома Рајић, Милан Пајевић, Милорад Матејић, Боривоје Мишковић, Надежда Мишковић и Бранко Божић. Састанцима је присуствовало 25 до 35 чланова. Рад секције је умногоме отежан чињеницом да су многа металуршка предузећа удаљена од Београда, те је секција упућена на тешњу сарадњу само са предузећима из непосредне околине.

Секција за хемију и технологију угља, нафте и природног гаса конституисала се овако: претседник Божидар Поповић, секретар Градимир Павловић. У току године секција је одржала 4 састанка на којима су одржали реферате Боривоје Марковић и Љубиша Новаковић, Љубиша Милосављевић, Градимир Павловић и Светозар Секулић. Сваком састанку присуствовало је просечно 24 лица. Покушаји да се ова секција више веже за проблематику наших рудника за сада су остали без успеха.

Радна група за хемију и технологију силиката у току прошле год. није одржала ни један састанак групе али је ипак одржан контакт између појединих чланова у просторијама Технолошког факултета. При Заводу за неорганску хем. технологију одржан је семинар из области силикатне хемије који је окупао редовно сваке недеље по једанпут 7 до 9 чланова.

Одбор за терминологију је радио тако што су чланови овог одбора појединачно писали о појединим терминолошким питањима. Тако су Вукић Мићковић и Слободан Ристић дали по један чланак о неким питањима терминологије. Исто тако је Слободан Ристић израдио предлог за терминологију из спектрохемије.

Одбор за популаризацију хемије. Поједини чланови друштва популарисали су хемију преко »Радио школе« и других институција и одржавали предавања у подружницама. Таква су предавања одржали А. Хоровић, В. Алмажан, Милош Младеновић, Вукић Мићковић, Велимир Цанић, Радмила Жежељ (одржала више предавања преко »Радио школе«), Гвидо Бах-Драгутиновић и Александар Матејић (одржао три предавања).

Картотека научних и стручних часописа допуњена је новим библиографским подацима закључно са 1956 год. Обзиром да су материјална средства обезбеђена у идућој години ће се приступити штампању ове картотеке.

Неке појединости из годишњих извештаја подружница Српског хемиског друштва.

**Подружница у Новом Саду.** Рад подружнице одвијао се преко редовних месечних састанака, преко посебних састанака наставника хемије у оквиру Наставне секције, преко посета предузећима и курсева које је организовала Наставна секција подружнице у сарадњи са Управом подружнице. У току 1956 г. одржано је 7 редовних састанака и један ванредни састанак. На састанцима су одржали реферате Стојан Јовичић, Душан Мишчевић, Ладислав Савић, Јован Шепа, Александар Лекс, Душан Мишчевић, Емил Чонкаш и Мара Крижар. Овим састанцима је присуствовало 15 до 20 чланова. Врло зваљан рад ове подружнице одвијао се је око припрема за издавање приручника »Водич кроз индустрију Војводине« који би служио као приручник школама при организовању екскурзија у индустријска предузећа Војводине. У току прошле године сређена је картотека хемиске литературе у Новом Саду. Подружница је тесно сарађивала са осталим научним друштвима у месту, Народним универзитетом и подружницом у Суботици.

**Подружница у Нишу.** У протеклом периоду рад подружнице се одвијао кроз састанке на којима су читани стручни реферати и кроз рад на популаризацији хемије у граду. У протеклој години одржано је десет редовних састанака. Реферате су одржали Верослава Стојановић, Чедомир Арсић, Бранко Милојевић, Надежда Павловић, Загорка Милојевић, Драгослав Павловић,

која је одржала 5 састанака на којима су третирани планови nastave у гимназијама и војена стручна дискусија. На иницијативу Наставне секције ове подружнице одржан је семинар за наставнике осмогодишњих школа из Ниша и ближе околине под руководством проф. С. Арсенијевића. Присутовало је 20 слушалаца. Овај семинар је финансиран од Среског удружења наставника и професора. Ова подружница има сада 26 чланова.

**Подружница у Крагујевцу.** У току прошле године подружница је одржала 9 пленарних састанака на којима су одржали предавања Марија Радовановић, Иванка Ђорђевић, Александар Лeko (одржао три предавања) и Александар Матејић. Подружница је настојала у прошлој години да окупи што већи број чланова и да се што више повеже са индустријом.

**Подружница у Зрењанину.** Број чланова се у 1956 г. повећао и износи укупно 75. У току 1956 г. одржано је 24 седница и то 10 пленарних састанака и 14 одборских седница. Предавања су одржали Михаило Михаиловић, Матија Катухин, Драгутин Ковалин, Жарко Бошкови, Вера Божић, Бранислав Радак, Роберт Херке, Жеже Јанош, Миљивој Мољац и Јован Туцаков. Подружница је одржала успеле конзултативне семинаре на подручју Баната и то у Зрењанину, Кикинди и Вршцу. На овим семинарима одржали су предавања Војислав Борјановић, Миљивој Мољац, Ласло Месарош, Вукосава Јаношевић и Сима Сиришки. У току једне недеље прошле године спроведена је у дело већ давно планирана екскурзија чланова подружнице до индустријских предузећа Загребa и околине, којом приликом су учесници обишли знатан број предузећа и институција. Организован је курс из теориске и практичне хроматографије, а у припреми је курс из експерименталне хемије за наставнике осмољетки. У прошлој години библиотека подружнице је обогаћена са 110 набављених књига.

**Подружница у Суботици.** Најважнији делокруг рада ове подружнице која броји 56 чланова био је подизање нивоа стручног знања чланова преко разних предавања. У току године одржана су 4 састанка управног одбора и 6 редовних састанака на којима су одржали предавања Бранко Милићевић, Тибор Киш, Славко Рашајски, Виктор Кунц, Ј. Уртикал, Иштван Кочор и Ференц Калај из Будимпеште. Овим састанцима присуствовало је просечно 22 члана. Подружница је помогла подружницу из Новог Сада на изради приручника »Водич кроз индустрију Војводине«.

Ово би били сасвим укратко извештаји о раду наших подружница. И из овог кратког приказа њиховог рада види се да све без изузетка раде на задацима које пред њих стављају правила друштва и заједница. Оне раде на усавршавању својих чланова, на усавршавању nastave хемије, а све чешће им се обраћа и привреда за помоћ.

Српско хемиско друштво има 1152 члана, од чега 732 мушких и 420 женских чланова. Од тога броја у Србији 1062, у НР Хрватској 23, у НР Словенији 9, у НР Б и Х 29, у НР Македонији 22, у Црној Гори 7. У протеклој години укупно је уписано у Српско хемиско друштво 88 нових чланова.

У 1956 години Српско хемиско друштво је изгубило 2 своја члана проф. др инж. Богдана Шолају и др инж. Глигорија Мундрића.

Преко својих претставника Српско хемиско друштво учествовало је у раду Уније хемиских друштава ФНРЈ, радећи тако на што ужој сарадњи хемичара у нашој земљи и репрезентовању наше хемије у иностранству.

Управни одбор је у току прошле године одржао три седнице, поред извесног броја састанака Претседништва и Секретаријата друштва.

Захваљујући разумевању Савета за културу — Фонду за унапређење издавачке делатности добијена су средства за штампање библиографских списака у Србији, штампање циклуса предавања у Србији, штампање циклуса предавања у Србији.

28 фебруара 1957 год. одржана је прва седница новозабраног Управног и Надзорног одбора Српског хемиског друштва.

Седницу је до конституисања нове Управе водио почасни претседник проф. др Александар М. Леко.

Чланови Управног и Надзорног одбора конституисали су се овако:

#### Управни одбор

Претседник: Панта С. Тутунџић

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

Секретари: Слободан Кончар-Ђурђевић и Велимир Д. Цанић

Благајници: Владимир Алмажан и Момир С. Јовановић

Књижничар: Милан Пауновић

Чланови: Станимир Арсенијевић, Љубица Арсин, Боривоје Ј. Бастић, Даница Безуховић, Зора Благојевић, Бранко Ј. Божић, Војислав Борјановић, Драгомир Виторовић, Бојана Грујић, Александар Ф. Дамански, Дејан Делић, Александар Дестић, Ђорђе Димитријевић, Јелена Ђорић, Радмила Жежељ, Јован Илић, Чедомир Јенић, Виктор Кунц, Ђорђе Лазаревић, Александар Матејић, Миленко Милић, Никола Милутиновић, Михаило Михаиловић, Момчило Ст. Мокрањац, Драгомир Нешић, Милан Б. Пајевић, Драгомир Пејчић, Божидар Поповић, Радмила Радовановић, Ненад Радошевић, Славко Рашајски, Слободан Ристић, Божица Роговић, Милица Симић, Синиша Станковић, Ђорђе К. Стефановић, Павле Трпињац, Миленко Ђелап, Александар Хоровиц, Ференц Чисар и Јован Шепа

#### Надзорни одбор

Претседник: Светолик Дреновац

Чланови: Ксенија Малетић-Сиротановић, Персида Илић, Озра Тагић-Јањић и Јован Илић

#### Редакциони одбор

Уредник »Гласника«: Панта С. Тутунџић

Уредници »Хемиског прегледа«: Дејан Делић, Миленко Милић и Славко Рашајски

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

#### Наставна секција

Даница Безуховић, Радмила Жежељ, Персида Илић, Виктор Кунц, Миленко Милић, Вукић М. Мићовић, Милош Младеновић, Милица Симић, Синиша Станковић, Павле Трпињац, Миленко Ђелап, Јован Шепа

#### Одбор за популаризацију хемije

Станимир Арсенијевић, Војислав Борјановић, Слободан Кончар-Ђурђевић, Драгомир Пејчић, Слободан Ристић, Александар Хоровиц

#### Одбор за енциклопедски речник

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

#### Одбор за терминологију

Ђорђе М. Димитријевић, Александар М. Леко, Миленко Милић, Вукић М. Мићовић, Милош М. Младеновић, Момчило Ст. Мокрањац, Павле Трпињац, Александар Хоровиц

**Одбор за припрему VII Саветовања хемичара Н. Р. Србије**

Владимир Алмажан, Боривоје Л. Бастић, Александар Ф. Дамански, Александар Деспић, Слободан Кончар-Ђурђевић, Никола Милутиновић, Милош Младеновић, Момчило Ст. Мокрањац, Ненад Радошевић, Синиша Ч. Станковић, Ђорђе К. Стефановић, Павле Трпинац, Панта С. Тутунџић, Александар Хоровиц и Велимир Д. Цанић

На овој седници је између осталог одлучено да се од 1957 г. могу у „Гласнику“ штампати радови и на страним језицима. Одлучено је такође да од 1 јануара 1957 год. чланови Српског хемиског друштва могу да бирају који ће часопис да примају, „Гласник“ или „Хемиски преглед“ за износ уплаћене чланарине.

„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>Ivan Bajalović</i> : Bestimmung der Ortspotentiale im Elektrolyten .....	273
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Ivan Bajalović</i> : Ein Beitrag zur Kenntnis der Potentialverteilung im Elektrolyten während der Elektrolyse.....	287
<i>Panta S. Tutundžić</i> und <i>Ivan Bajalović</i> : Potentiale von Mittelelektroden und ihr Einstellungsvermögen .....	306
<i>Velimir D. Canić</i> and <i>Radmila Dj. Djordjević</i> : The Basicities of the Pyridine-monocarboxylic Acid Ethyl Esters and the Equilibrium between Dipolar Ions and Uncharged Molecules in Solution of these Acids .....	309
<i>Djordje M. Dimitrijević</i> und <i>Živorad D. Tadić</i> : Über einige Reaktionen der $\alpha$ -N-substituierten Chinolinaminsäuren und ihrer Derivate. Synthese von Pyridinopyrimidinderivaten.....	325
<i>Borivoje L. Bastić</i> and <i>Vasilije B. Golubović</i> : Hydrolysis of the Compounds with Lactam Ring, Obtained by Condensation of Aromatic Dicarboxylic Acids with o-Diamines .....	330
<i>Slavko N. Rašajski</i> und <i>Dimitrije Džokić</i> : Beitrag zur Frage der Sulfonierung der Kohlen .....	342
<i>Milenko B. Čelap</i> : Separation of Elements of II and III analytical Group by two-way Paper Chromatography .....	351
<i>Momir S. Jovanović</i> and <i>Slavoljub Ž. Kostić</i> : Rapid Electrogravimetric Separations Using Winkler Electrodes. I .....	362
<i>Branimir T. Miličević</i> und <i>Stevan Dj. Janković</i> : Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. I. Spectrophotometric Determination .....	366
<i>Branimir T. Miličević</i> und <i>Milica M. Mišić</i> : Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. II. Polarographic Determination .....	372
<i>Branimir T. Miličević</i> und <i>Olga D. Vitorović</i> : Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. III. Refractive Index Measurements .....	375
<i>Spasoje Dj. Djordjević</i> : Photometric Determination of Nickel in the Solutions for Production of Electrolytic Zinc .....	382
<i>Aleksandar Grizo</i> und <i>Marija Tecilazić-Stevanović</i> : Application of Thermobalance for the Quantitative Determination of Clays .....	392

### 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.

---

---

# NOVOST U STRUČNOJ LITERATURI

U nakladi Farmaceutskog društva Hrvatske

IZIŠAO JE PRIRUČNIK

*dr Karlo Weber:*

## OPTIČKE METODE U KEMIJI I FARMACIJI

U knjizi su obrađena ova područja:

Spektralna fotometrija  
Emisijska spektralna analiza  
Fluorometrija  
Refraktometrija i interferometrija  
Polarimetrija  
Mikroskopija

Knjiga obuhvata 200 strana u oktav formatu s mnogo slika u tekstu i na papiru za umjetni tisak, uz veći broj tablica.

Vezana u platno stoji Din. 1.400.—

Knjiga će izići iz štampe najkasnije u martu 1958 godine.

Narudžbe prima Farmaceutsko društvo Hrvatske, Zagreb, Masarykova 2. Tekući račun Farmaceutskog društva Hrvatske je:  
kod Gradske štedionice u Zagrebu pod Br. 400-73-3-1064

540.57  
2

Књига 22 Volume

1957

Свеска 8-9-10 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

THE JOHN GREER LIBRARY

SEP 2 1959

ГЛАСНИК  
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА  
БЕОГРАД

*ПОСВЕЂЕНО ЛАВОСЛАВУ РУЖИЧКИ*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

*DÉDIÉ À LAVOSLAV RUŽIČKA*

Уредник:  
**П. С. ТУТУНЦИЋ**

Уредништво:  
Булевар Револуције 73  
Београд

Rédacteur en chef:  
**P. S. TUTUNDŽIĆ**

Rédaction:  
73, Boulevard de la Révolution  
Beograd

1957



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

## САДРЖАЈ

	Страна
<i>Панџа С. Туиунџић и Паула Пуџанов</i> : Потенциометриско испитивање течних система. III. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у бинарним системима сирћетне киселине и пиколина, лутидина, колдидина и анилина . . . . .	421
<i>Иван Бајаловић</i> : Једначина криволиниске расподеле потенцијала у електролиту за време електролизе . . . . .	430
<i>Панче Кирков</i> : Промене потенцијала на бизмутовој електроди . . . . .	441
<i>Вукић М. Мишовић, Расико И. Мамузић и Михаило Љ. Михаиловић</i> : Реакције с N-бромсукцинимидом. I. Оксидација алкохола . . . . .	455
<i>Борђе Ситефановић и Славко Михајловић</i> : Оксиндол - 3 - сирћетне киселине	469
<i>Борђе М. Димитријевић и Живорад Д. Тадић</i> : О реакцији хинолинимида и N-супституисаних хинолинимила са аминима . . . . .	480
<i>Милош Младеновић и Милорад Дуганџић</i> : О редукционим продукцима елементи киселина са литијумалуминијумхидридом . . . . .	487
<i>Александар Ф. Дамански и Милица Милосављевић</i> : Понашање L-аскорбинске киселине у растворима при променама услова који владају у њима . . . . .	497
<i>Момчило Мокрањац и Сава Радмић</i> : Међусобно деловање олова и кобалта на промену броја еритроцита и на садржај ова два елемента у крви пацова трованих оловом . . . . .	507
<i>Александар Хоровиц и Бранка Борђевић</i> : Прилог познавању етара целулозе. V. Одређивање степена супституције карбоксиметилцелулозе волуметриском титрацијом помоћу меркуронитрата . . . . .	513
<i>Славко Рашајски и Јован Величковић</i> : Одређивање садржаја воде у ћелијама квасца ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ) . . . . .	523
<i>Јелена Ђорић</i> : Минерална вода у Пригревици . . . . .	530

### Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димитријевић, проф. др А. М. Леко, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мишовић, проф. инж. С. Рашајски, проф.

*Les travaux publiés dans ce triple numéro du Bulletin de la Société chimique Beograd sont dédiés à Mr. le Dr. Lavoslav Ružička, lauréat du Prix Nobel, professeur à l'Ecole Polytechnique à Zurich, en l'honneur de son 70-ième jour de naissance.*

*En présentant cette modeste contribution la Société chimique Serbe désire exprimer de façon durable son grand respect et son haute estime pour l'oeuvre de son compatriote et ami Lavoslav Ružička.*

LE CONSEIL  
de la  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE SERBE

*Радови објављени у овом шроброју Гласника хемиског друштва Београд, посвећени су д-ру Лавославу Ружички, носиоцу Нобелове награде, професору Техничке велике школе у Цириху, у часи седамдесетогодишњице његовог рођења.*

*Српско хемиско друштво жели овим својим скромним прилогом да да видан и трајан знак свог великог поштовања и високе оцене животног дела свог сународника и пријатеља Лавослава Ружичке.*

УПРАВА  
СРПСКОГ ХЕМИСКОГ ДРУШТВА



POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNG  
FLÜSSIGER SYSTEME III

POTENTIALE DER WASSERSTOFF- UND DER GLAS-  
ELEKTRODE IN BINÄREN SYSTEMEN VON ESSIGSÄURE  
UND PICOLIN, LUTIDIN, COLLIDIN UND ANILIN

von

PANTA S. TUTUNDŽIĆ und PAULA PUTANOV

Technologische Fakultät,  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Beograd.  
Chemisches Institut, Beograd.

(Eingegangen den 15. November 1957)

In der weiteren Entwicklung und Anwendung der potentiometrischen Methode zur Untersuchung flüssiger Systeme wurden die Änderungen der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in binären Systemen von Essigsäure und Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen, unter schon früher festgelegten experimentellen Bedingungen, untersucht.

Gleichzeitig wurden auch die Brechungsindexe derselben Mischungen gemessen.

Aus der Anzahl und aus der Lage der Flexionspunkte auf den potentiometrischen Kurven, sowie aus dem Verlauf der Brechungsindexe und aus ihren Abweichungen von der Additivität, wurden Schlüsse über die Anzahl und ungefähre Zusammensetzung hypothetischer Verbindungen in der flüssigen Phase, bzw. über die Gleichgewichte, gezogen.

Der Vergleich der Resultate, gewonnen durch die potentiometrische Methode, durch Messung der Brechungsindexe, sowie mittels anderer Methoden, weist darauf hin, dass die Verbindungen, deren Vorhandensein die potentiometrische Methode als prinzipiell möglich anzeigt, sehr wahrscheinlich als einige von mehreren Molekül- und Ionenarten in der flüssigen Phase vorhanden sind.

Auf Grund der potentiometrischen Kurven ist es möglich in jedem System jene Konzentrationsbereiche zu unterscheiden, die vom Standpunkte der freien Energie der Ionenarten, anwesend in der flüssigen Phase, und der Redox-Eigenschaften dieser Systeme sind, was für das weitere Studium innerer Gleichgewichte, sowie für die praktische Orientierung

Die Untersuchung der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in flüssigen Systemen von Essigsäure und Pyridin (12) und Essigsäure und Chinolin (13) hat gezeigt, dass die potentiometrische Methode und erwähnte Elektroden mit Erfolg zur Untersuchung innerer Gleichgewichte flüssiger Systeme, durch Auswertung ihrer Potentialänderungen unter bestimmten experimentellen Bedingungen, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung, angewandt werden können. Die Schlüsse über die Dynamik des Entstehens und der Gleichgewichtseinstellung der Molekül- und Ionnaarten in flüssiger Phase, gezogen auf Grund der Potentialänderungen in der Weise, die in der physikalisch-chemischen Analyse üblich ist, stehen im Einklang mit den chemischen Grundeigenschaften der flüssigen Systeme, stimmen aber nicht vollkommen mit den Resultaten anderer Autoren überein, die bei der Untersuchung derselben Systeme andere Methoden angewandt haben. In welchem Masse die beobachteten Abweichungen als Folge ungenügender Genauigkeit der, aus den potentiometrischen Kurven, gezogenen Schlüssen, deren quantitative Interpretation durch noch mehrere ungelöste Probleme der Potentiometrie erschwert werden (8, 14, 15), betrachtet werden sollen und in wiefern sie das Ergebnis allgemeiner Unzulänglichkeit des angewandten Verfahrens bei der Auswertung solcher Diagramme sind, kann erst auf Grund eines umfangreicheren experimentellen Materials entschieden werden. Aus diesem Grunde, als auch um die potentiometrische Methode noch weiter zu entwickeln, haben wir die Untersuchung der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in Systemen von Essigsäure und Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin unternommen. Ausserdem wurden auch Messungen der Brechungsindexe flüssiger Mischungen von Essigsäure mit den angeführten Basen ausgeführt, was einen Vergleich der Resultate der potentiometrischen und der refraktometrischen Methoden, sowie der Ergebnisse unserer Messungen mit den schon veröffentlichten Resultaten, ermöglicht hatte.

### *Experimentelle Methodik*

Die Essigsäure wurde auf dieselbe Weise bereitet, wie für die schon veröffentlichten Untersuchungen (12, 13) und wies dieselben Eigenschaften auf.

Die Methyl-Derivate des Pyridins wurden durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum der käuflichen Präparate B. D. H. „analyt. reagent“ bereitet. Als Kriterium für die Güte der gewonnenen Fraktionen dienten die Brechungsindexe, die für die verwendeten Fraktionen für  $\alpha$ -Picolin  $n_D^{20} = 1,4991$ , für 2,4-Lutidin  $n_D^{20} = 1,500$ ; für 2,6-Lutidin  $n_D^{20} = 1,499$ , für 2,4/2,5-Lutidin  $n_D^{20} = 1,500$  und für  $s$ -Collidin  $n_D^{20} = 1,5006$  betragen.

Das Anilin wurde durch wiederholte Destillation im Vakuum des Präparats Merck — Darmstadt p. a. gewonnen. Für Potentialmessungen wurde nur frisch destilliertes, hellgelbes Anilin mit

Die Wasserstoffelektrode am platinieren Platin war von derselben Form und Grösse wie früher (12, 13) und wurde auf dieselbe Weise zum Gebrauch vorbereitet.

Von den Glaselektroden, deren Verhalten in nichtwässrigen Lösungen wir bis jetzt untersucht haben, wurden für diese Messungen die Glaselektroden Radiometer 102 B, die sich, unserer Erfahrung nach, für die Untersuchung solcher Systeme am besten eignen, angewandt.

Die Ketten wurden genau nach Abb. 1 (13) auch in dieser Untersuchungsreihe zusammengestellt. Die Messungen der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektroden wurden, in Verbindung mit einer gesättigten Kalomelektrode in Wasser, in der Kette

$E_s$  bzw.  $E^h$  in binärer Mischung || Hilfslösung im basischen Lösungsmittel || Hilfslösung im Wasser || ges. Kalomelektrode in Wasser

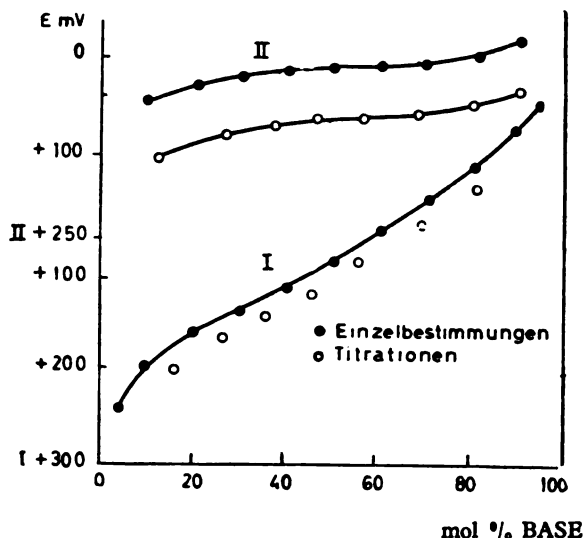


Abb. 1. — Potentiale der Glaselektrode, gemessen in einzeln bereiteten Mischungen, sowie erhalten durch Titration, im System Essigsäure-Picolin und im System Essigsäure-Anilin.

ausgeführt, während die gemessenen Potentiale mit entsprechenden Standardelektroden in Essigsäure, Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin bei anderen Untersuchungen benutzt wurden (15, 16).

Ausser der Messung der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode, ausgeführt in den einzeln bereiteten Mischungen, wurden auch Titrations der Essigsäure und der untersuchten Basen durchgeführt (16), aber als weniger geeignet, wurde für diese Untersuchung nicht benutzt.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte bei der Temperatur  $22^\circ \pm 0,5^\circ$  wurde mit dem  $H$ -Meter Radiometer 3, der Ableseempfindlichkeit von  $0,1 \text{ mV}$ , ausgeführt. Genau so wie bei der Untersuchung der Systeme von Essigsäure mit Chinolin, wurden die Potentiale der Wasserstoffelektrode in verschiedenen, für die Sättigung der Elektrode nötigen Zeitintervallen während die Potentiale

*Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode*

Die Einstellung der Potentiale der Wasserstoffelektrode in den untersuchten Systemen hängt stark von den experimentellen Arbeitsbedingungen und von den spezifischen Einflüssen des Mediums, ab. Es wurde schon früher festgestellt (12, 13), dass die Form und die Oberfläche der Elektrode, die Art und Weise der Vorbereitung, die Eintauchtiefe und die Lage in dem Wasserstoffstrom, die Geschwindigkeit der Wasserstoffeinleitung u.s.w. einen Einfluss auf die Sättigung und ihre Geschwindigkeit und, in einigen Fällen, auch auf die Endwerte der Potentiale, wodurch sie um einige Millivolt geändert werden können, einen merklichen Einfluss ausüben. Durch Ausführung sämtlicher Messungen unter so ähnlichen experimentellen Bedingungen, als überhaupt möglich, konnten diese Einflüsse auf ein Minimum herabgesetzt werden, und dennoch wurden merkliche Unterschiede im Verhalten der Wasserstoffelektrode in verschiedenen Lösungsmitteln und in ihren Mischungen festgestellt.

Das Intervall der Potentialoszillationen, das die Sättigung der Wasserstoffelektrode charakterisiert, ist in reinen Basen auffallend gross. Die Tabelle 1 zeigt die mit Unterbrechungen beobachteten Potentialänderungen der Wasserstoffelektrode in Picolin und Lutidin, im Zeitintervall von 50 Stunden. Wie die Messwerte zeigen, ändern sich die Potentiale der Wasserstoffelektrode in diesen Basen in den Grenzen von einigen Millivolt, bis einigen Zehnern von Millivolt. Im reinen Anilin sind die Potentiale der Wasserstoffelektrode noch weniger stabil. Diese Potentiale sind nicht genau definiert, da die Aktivität der Wasserstoffionen in reinen Basen sehr klein ist, und ausserdem werden die Messungen auch noch durch grosse innere Widerstände, durch welche auch die geringsten Änderungen in den Ketten, sowie alle äusseren elektrischen Felder in Erscheinung treten, merklich erschwert. Deswegen ist es in diesem Entwicklungsstadium der potentiometrischen Untersuchungen schwer zu entscheiden, in welchem Masse die Potentialänderungen (Tabelle 1) eine Folge der wirklichen Änderungen der Potentiale sind, und welchen Anteil die äusseren Einflüsse, welche die Messgenauigkeit verringern, daran haben.

Ähnliche Schwierigkeiten zeigen sich auch beim Messen der Potentiale der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure, wobei wegen des Arbeitens mit Hilfslösungen in basischen Substanzen, die bei einer ganzen Serie der Mischungen eines und desselben Systems benutzt wurden, der Einfluss der Diffusion noch bedeutend ungünstiger ist. Die Untersuchung der Potentiale der Wasserstoffelektrode in konzentrierten wässrigen Lösungen der niederen Fettsäuren (17), hat es uns ermöglicht den Wert des Potentials der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure durch Extrapolation, aber über Hilfslösungen in Essigsäure, zu berechnen. Durch Korrektur dieser Werte auf die Hilfslösungen

Tabelle 1

## 4 Potentiale der Wasserstoffelektrode in reinen organischen Basen

Zeitintervalle der Messungen vom Anfang der Sättigung	in Picolin	in 2,4-Lutidin	in 2,6-Lutidin
30 Minuten	— 568	— 460	— 501
60 Minuten	— 568	— 473	— 517
120 Minuten	— 567	— 503	— 525
180 Minuten	— 575	— 510	— 533
240 Minuten	— 579	— 511	— 532

Die Elektrode wurde 20 Stunden im Wasserstoffstrom gehalten			
Zeitintervalle weiterer Messungen			
60 Minuten	— 574	— 512	— 516
120 Minuten	— 566	— 508	— 497
180 Minuten	— 566	— 503	— 523

Nach weiterem Verweilen der Elektrode im Verlaufe von 20 Stunden im Wasserstoffstrom			
Zeitintervalle weiterer Messungen			
60 Minuten	— 567	— 503	— 520
120 Minuten	— 563	— 500	— 522

In Mischungen von Essigsäure und organischen Basen zeigen die Potentiale der Wasserstoffelektrode eine grössere Stabilität und Reproduzierbarkeit, als in den reinen Komponenten. In einem und demselben System wurden bessere Resultate in Mischungen mit grösserem Säuregehalt erzielt, und unter allen untersuchten Systemen wurden die besten Resultate mit Mischungen von Essigsäure und Picolin und Lutidin erhalten, während grösste Oszillationen der Potentiale in Mischungen mit Anilin festgestellt wurden, was einigermaßen seine Erklärung in inneren Widerständen finden kann. Die grössere elektrische Leitfähigkeit der Essigsäure, als der untersuchten Basen, erklärt die geringeren Schwierigkeiten bei den Messungen in saureren Mischungen, wobei auch die elektrische Leitfähigkeit der Pyridinbasen bedeutend grösser ist, als diejenige des Anilins. Die inneren Widerstände sind aber nicht der einzige Grund der Potentialänderungen in diesen Mischungen, worauf ganz eindeutig schon die angeführten Untersuchungen der Wasserstoffelektrode im System Essigsäure - Chinolin (13) hinweisen, in dem die elektrischen Leitfähigkeiten der Komponenten und augenfällige Änderungen der Platinschicht an der Platinelektrode auf die Rolle der chemischen Eigenschaften des Systems, als eine der Ursachen der ungleichmässigen Stabilität der gemessenen Potentiale, hindeuten.

Die Potentiale der Glaselektrode in den untersuchten Systemen stellen sich schneller ein, als die Potentiale der Wasserstoffelektrode.



Tabelle 2

Stabilität der Potentiale der Glaselektrode in Mischungen von Essigsäure und 2,6-Lutidin

Zusammensetzung der Mischung Mol% C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N	Zeitintervall Min.	Eg mV	
		Am Anfang der Messung	Am Ende
90,00	26	-15	-17
81,37	36	22	25
73,77	36	56	57
61,11	30	85	84
50,45	30	109	107
39,31	30	131	124
31,45	26	139	135
20,27	32	168	169
10,20	30	227	226

Die Reproduzierbarkeit der Potentiale der Glaselektrode in den untersuchten Mischungen ist ebenfalls besser, als diejenige der Wasserstoffelektrode und ist dabei in verschiedenen Systemen verschieden. Die Abb. 1 stellt die Potentiale der Glaselektrode, gemessen in einzeln bereiteten Mischungen, sowie erhalten durch Titration, im System Essigsäure - Picolin und in dem System Essigsäure - Anilin, dar. Falls man die Unvollständigkeit der Reproduktion der Bedingungen und Änderungen, die an der Glasmembran zwischen zwei Messungen auftreten, in Betracht zieht, kann die Reproduzierbarkeit der Potentiale der Glaselektrode im System Essigsäure - Picolin als ganz befriedigend betrachtet werden. Hingegen, im System Essigsäure - Anilin, betragen die Unterschiede der Potentiale der Glaselektrode, gemessen in einzeln bereiteten Mischungen und bei der Titration, etwa 50 mV. Das sind, als Ausnahme, die grössten Abweichungen, die bis jetzt beobachtet wurden, da in den meisten untersuchten Systemen diese Unterschiede nicht über einige Millivolt hinausgehen. In beiden dargestellten Systemen kann man etwas grössere Abweichungen der beidem Potentialkurven im Gebiet mit grösserem Gehalt an Essigsäure feststellen, was nicht als schlechtere Reproduzierbarkeit der Potentiale der Glaselektrode in saureren Mischungen gedeutet werden sollte, da sie wahrscheinlich eine Folgeerscheinung der kleineren Stabilität der Diffusionsgleichgewichte an der Berührungsfläche der Hilfslösungen im basischen Lösungsmittel und der Mischungen mit immer grösserem Anteil an Essigsäure sind.

Die Potentiale der Glaselektrode in reinen Komponenten sind annähernd aus Mittelwerten mehrerer Messungen bestimmt und das Verhalten der Glaselektrode in reinen organischen Substanzen wird noch weiter untersucht.

Auf Grund der dargelegten Paralleluntersuchungen der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode, wurden die Potentiale der Glaselektrode als Grundlage der Untersuchung der Systeme, wegen ihrer schnelleren Einstellung

Konstruktion der Wasserstoffelektrode, in der die grösseren Widerstände der Flüssigkeiten mehr in Erscheinung treten, in Betracht zu ziehen.

### *Potentiometrische Untersuchung der Systeme*

Die Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchung der Systeme sind graphisch auf den Abb. 2—8 dargestellt. Ausser den Potentialen der Wasserstoff- und der Glaselektrode, gemessen in einzeln bereiteten Mischungen, sind auch die Molquotienten der Elektrodenpotentiale, die Brechungsindexe der Mischungen, sowie ihre Abweichungen von der Additivität, aufgetragen. Die Potentialänderungen sind bezogen auf Mol%, und die Änderungen der Brechungsindexe ebenfalls auf Mol%, wie es sonst üblich ist, sowie auf Vol.%, was zuverlässigere Resultate ergeben soll (18), dargestellt.

Die Interpretation der erzielten Resultate kann nach der, in der physikalisch-chemischen Analyse, üblichen Weise ausgeführt werden, wonach aus der Existenz und der Lage der singulären Punkte auf den Kurven, welche die Eigenschaften des Systems in Bezug auf die Zusammensetzung der Mischung zeigen, Schlüsse über die Anzahl und Zusammensetzung der Verbindungen in der flüssigen Phase gezogen werden. Obwohl, unserer Meinung nach, dieser Weg zur Aufklärung der Struktur der flüssigen Phase zu vereinfacht ist, und obwohl ihm sehr ernste Mängel eigen sind, kann seine Anwendung, in dieser Phase der Entwicklung der potentiometrischen Methode, von Nutzen sein.

Die Bestimmung der Anzahl und der genauen Lage der Flexionspunkte auf den potentiometrischen Kurven wird erschwert durch zu kleinen Änderungen der Potentiale im grösseren Konzentrationsintervall, was vollauf mit den chemischen Eigenschaften der Systeme und mit der möglichen Pufferwirkung der Mischungen von Essigsäure und der untersuchten organischen Basen in Einklang steht, aber vom Standpunkte der physikalisch-chemischen Analyse einen ungünstigen Umstand darstellt. Die Diagramme der Molquotienten ermöglichen eine übersichtlichere Darstellung der Anzahl und der ungefähren Lage der Flexionspunkte, die Genauigkeit ist aber durch zahlreiche experimentelle Schwierigkeiten, die noch nicht ganz behoben sind, verringert. Die Quotientendiagramme für ein und dasselbe System, durch Potentialmessungen mittels verschiedener Elektroden und verschiedener Ketten erhalten, zeigen einige Abweichungen, die uns früher (12, 13) zu sehr vorsichtiger Deutung einzelner Flexionspunkte bewegen haben; ihr Erscheinen könnte auch eine Folge der experimentellen Unsicherheit sein, hervorgerufen durch äussere Einflüsse oder durch geringe Stabilität der Potentiale. Aber das erneute Erscheinen derselben Tendenzen im Verlauf der Kurven der verwandten Systeme und prinzipiell gleiche, obwohl untereinander nicht ganz übereinstimmende, Resultate, erreicht durch Untersuchung eines und desselben Systems

Die Kurven der Brechungsindexe sind durch positive Abweichungen von der Additivität charakterisiert, deren Maxima, bezogen auf Mol- und Volumenprocente bei einer grösseren Anzahl der Systeme zu verschiedenen Ergebnissen, bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen, führen.

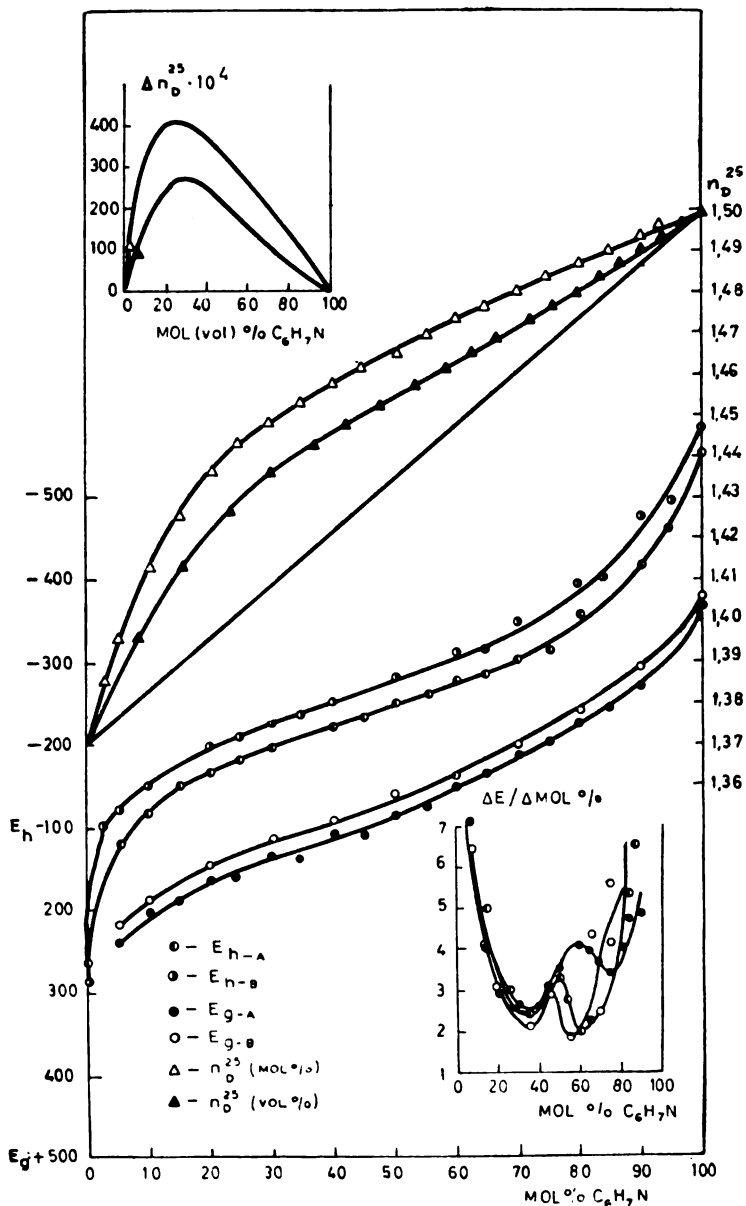


Abb. 2. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System der Essigsäure und  $\alpha$ -Picolin und Brechungsindexe untersuchter Mischungen

Auf der Abb. 2 sind die Resultate der Untersuchung des Systems von Essigsäure und  $\alpha$ -Picolin dargestellt. Die potentiometrischen Kurven geben die Potentiale der Wasserstoff- ( $E_h$ ) und der Glaselektrode ( $E_g$ ), gemessen über Hilfslösungen in Picolin (Serie A) und in Essigsäure (Serie B). Die eigentliche Untersuchung wurde auf Grund der Potentiale, gemessen über Hilfslösungen in Picolin, ausgeführt, während die Kurven, erhalten durch Messung über Hilfslösungen in Essigsäure, nur zur Kontrolle der Kurvenform, in Betracht auch des gleichzeitigen Mitmessens verschiedener Diffusionspotentiale, sowie für die Korrektur der durch Extrapolation der gewonnenen Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure, dienen. Dem Molquotienten nach, der zwei ausgeprägte Minima zeigt, scheint es, dass Essigsäure und Picolin zwei Verbindungen in flüssiger Phase bilden, von welchen die Erste ein Biacetat ist, während sich die Zweite ebenfalls im Gebiete des grösseren Anteils an Picolin befindet, dessen Zusammensetzung aber unter den bestehenden experimentellen Abweichungen nicht genau bestimmbar ist. Die Flexionspunkte an den Kurven des Potentialverlaufes der Wasserstoff- und der Glaselektrode stimmen nicht überein, und nach deren Lage auf der Wasserstoffpotentialkurve scheint die Zusammensetzung der zweiten Verbindung  $3C_6H_7N \cdot 2CH_3COOH$ , und nach der Kurve der Glaselektrodenpotentiale  $3C_6H_7N \cdot CH_3COOH$  zu sein.

Der Verlauf der Brechungsindexe zeigt die Existenz nur einer Verbindung an, die noch mehr in das Gebiet mit höherem Anteil an Säure verschoben ist, wobei auf ein Molekül Picolin drei bis fünf Moleküle Essigsäure entfallen.

Den Literaturangaben nach, ist *Gardner* (3), mittels der Methode der fraktionierten Destillation, zum Ergebnis gekommen, dass Picolin und Essigsäure eine Verbindung der Zusammensetzung  $2C_6H_7N \cdot 3CH_3COOH$  bilden, während *Pušin* und *Tutundžić* (7) aus ihren Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems folgerten, dass auf Grund der Leitfähigkeitskurve die Zusammensetzung der Verbindung nicht zuverlässig bestimmbar ist.

Auf der Abb. 3 sind die Resultate der potentiometrischen und der refraktometrischen Untersuchung des Systems von Essigsäure und 2,6-Lutidin aufgetragen. Genau wie beim schon behandelten System, zeigen die potentiometrischen Kurven den Verlauf der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode, gemessen in A und B Serien. Das Diagramm des Molquotienten enthält die Werte, gewonnen für die Wasserstoffelektrode in der A Serie, sowie die Werte, gewonnen für die Glaselektrode in der A und B Serie. Wie daraus zu ersehen ist, besteht ein Unterschied in der Form der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Kurven, und die Folgerung über die sich bildende Verbindung ist durch diese Unterschiede, die im Diagramm des Molquotienten noch mehr zum Ausdruck kommen, erschwert. Allem Anschein nach, entstehen auch in diesem System zwei Verbindungen, von welchen die erste äquimolekulare Zusam-

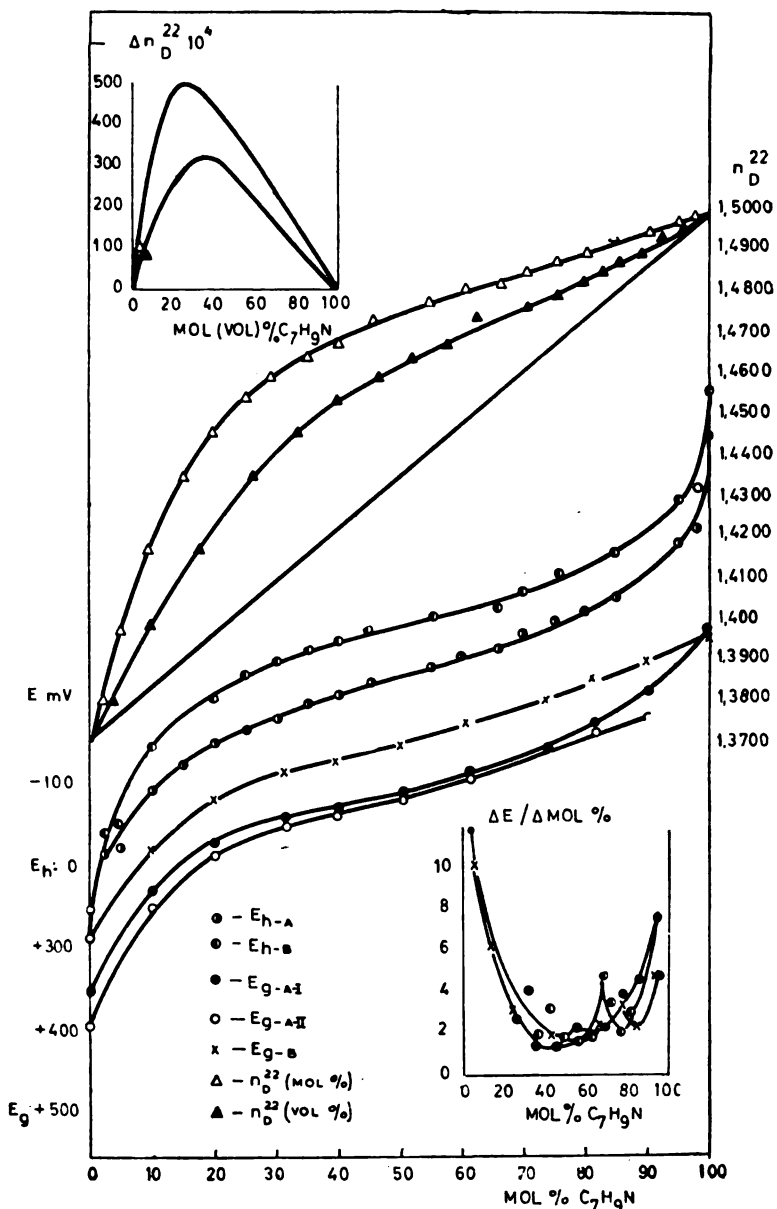


Abb. 3. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System der Essigsäure und 2,6-Lutidin und Brechungsindexe unersuchter Mischungen

Der Verlauf des Brechungsindex, bezogen auf Mol- und Volumenprozent, zeigt die Existenz nur einer Verbindung mit grös-

Bei der Untersuchung des Systems von Essigsäure und 2,4-Lutidin, deren Ergebnisse auf der Abb. 4 dargestellt sind, wurde eine bessere Übereinstimmung der mittels Wasserstoff- und Glaselektrode gewonnenen Resultate erreicht und die ausgeprägteren Minima des Molquotienten zeugen deutlicher von der Existenz zweier Verbind-

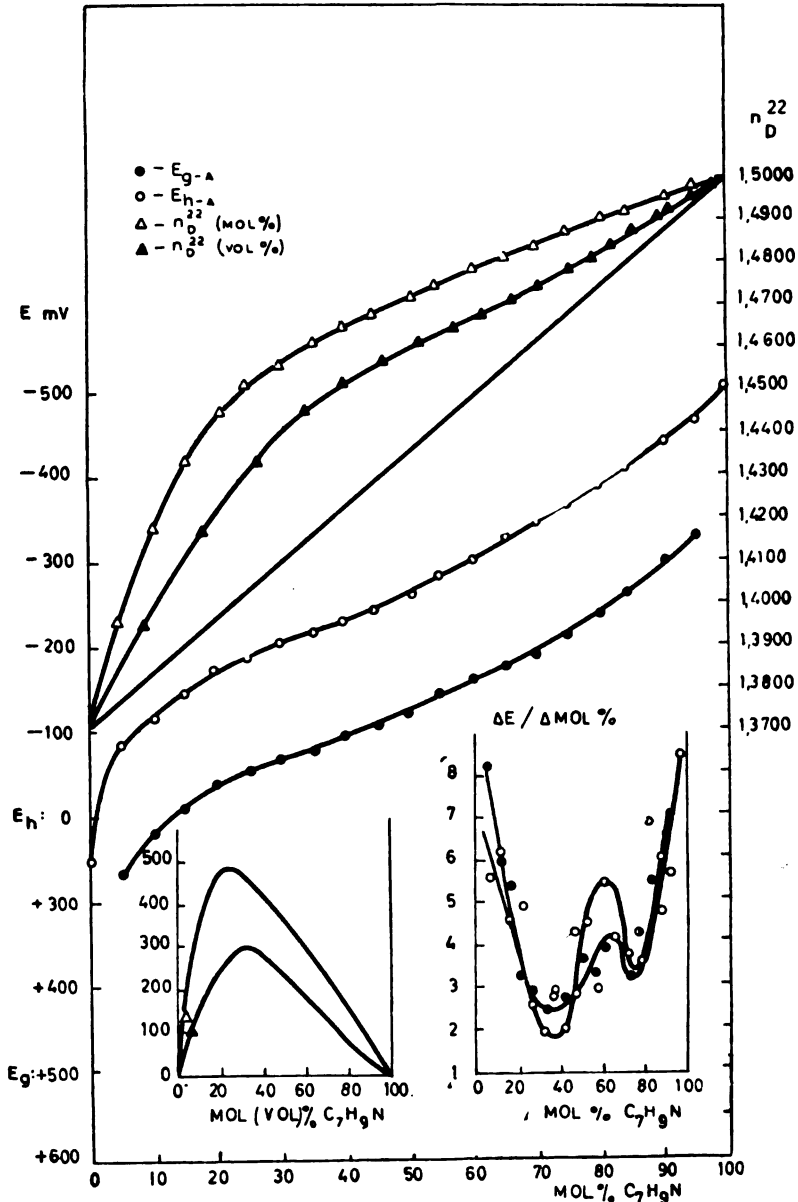


Abb. 4. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System der Essigsäure und 2,4-Lutidin und Brechungsindexe untersuchter Mischungen

dungen, deren Zusammensetzungen  $C_7H_9N \cdot 2CH_3COOH$  und  $3C_7H_9N \cdot CH_3COOH$  sein könnten.

Der Verlauf des Brechungsindex, zeigt genau wie im vorher behandelten System, die Existenz einer Verbindung mit grösserem Anteil an Essigsäure an.

Nach *Pušin* und *Tutundžić* (7) kann auf Grund des Verlaufes der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems die Zusammensetzung der Verbindung, die Essigsäure und 2,4-Lutidin in flüssiger Phase bilden, nicht bestimmt werden.

Die Resultate der Untersuchung des Systems von Essigsäure und 2,4/2,5-Lutidin sind graphisch auf der Abb. 5 dargestellt. Es wurden nur die Potentiale der Glaselektrode, über Hilfslösungen in Lutidin, gemessen. Der Verlauf des Molquotienten ist vollkommen demjenigen des Systems Essigsäure und 2,4-Lutidin ähnlich. Nur die Lagen der Minima sind etwas verschoben, was auch eine Folge der experimentellen Schwierigkeiten sein könnte: Nach der Lage der Flexionspunkte scheint es, dass es auch in diesem System zur Bildung zweier Verbindungen, der ungefähren Zusammensetzung  $C_7H_9N \cdot 2CH_3COOH$  und  $2C_7H_9N \cdot CH_3COOH$ , kommt.

Die Abweichung des Brechungsindex zeigt die Existenz nur einer Verbindung an, die aus einem Molekül Lutidin und drei oder vier Molekülen Essigsäure bestehen könnte.

Über das System Essigsäure und 2,4/2,5-Lutidin wurden keine Angaben in der Literatur gefunden.

Die Untersuchung aller drei sehr verwandten Systeme von Essigsäure und der isomeren Formen des Lutidins, ist hauptsächlich deswegen interessant, weil sie einen Vergleich der Resultate, in Bezug auf verschiedene Gleichgewichte in diesen Systemen, sowie in Bezug auf die Ausführbarkeit der Feststellung der Empfindlichkeit der potentiometrischen Methode, ermöglicht. Auf der Abb. 6 sind parallel die Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in den Systemen von Essigsäure und 2,4-, 2,6-, bzw. 2,4/2,5-Lutidin aufgetragen. Die überzeugende Analogie im gegenseitigen Verhältnis der Kurven, die die Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in Systemen von Essigsäure und 2,4-Lutidin und von Essigsäure und 2,6-Lutidin wiedergeben, sowie die Lage der Kurve der Potentiale der Glaselektrode im System von Essigsäure und 2,4/2,5-Lutidin, deuten unzweideutig darauf hin, dass zwischen diesen untersuchten Systemen, bezüglich der beobachteten physikalisch-chemischen Eigenschaften, Unterschiede bestehen, die potentiometrisch festgestellt werden können. Eine quantitative Behandlung dieser Unterschiede, sowie die Abschätzung der Anteile des Einflusses verschiedener Fak-

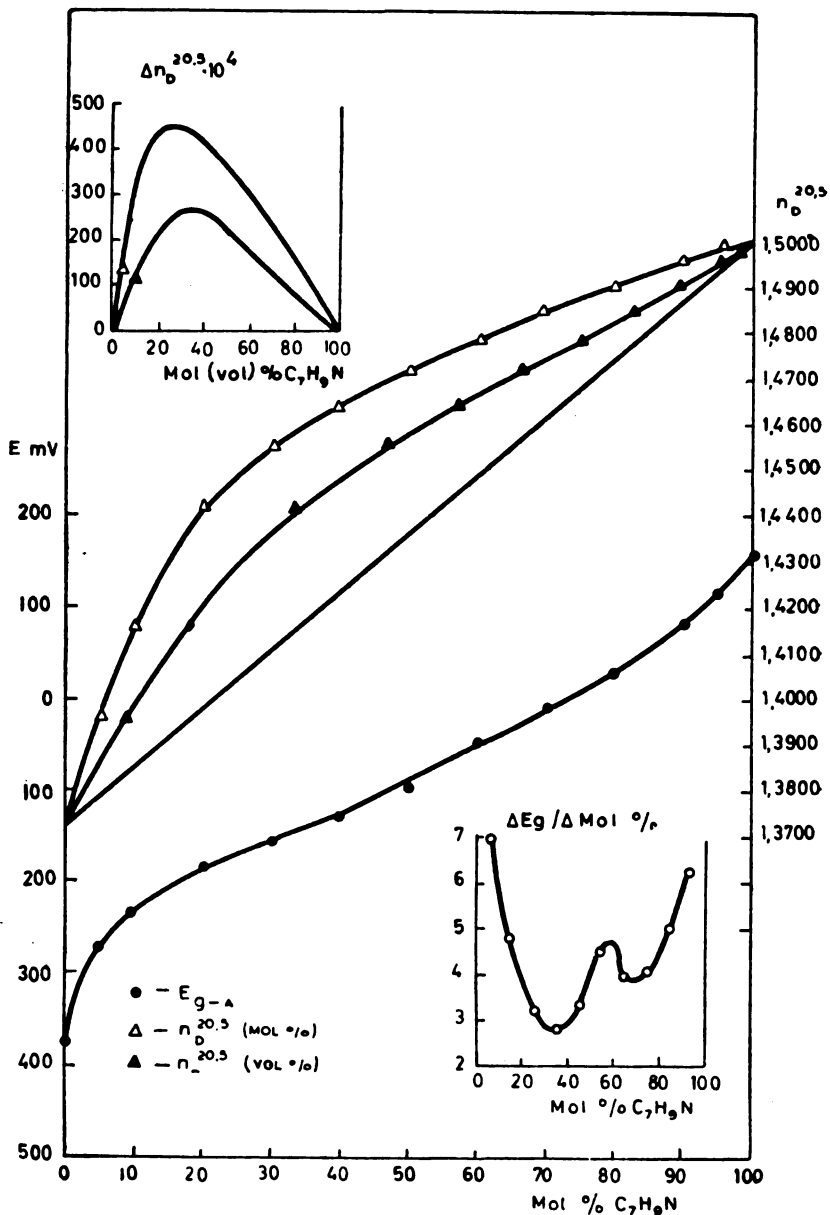


Abb. 5. — Potentiale der Glaselektrode im flüssigen System der Essigsäure und 2,4/2,5-Lutidin und Brechungsindizes untersuchter Mischungen



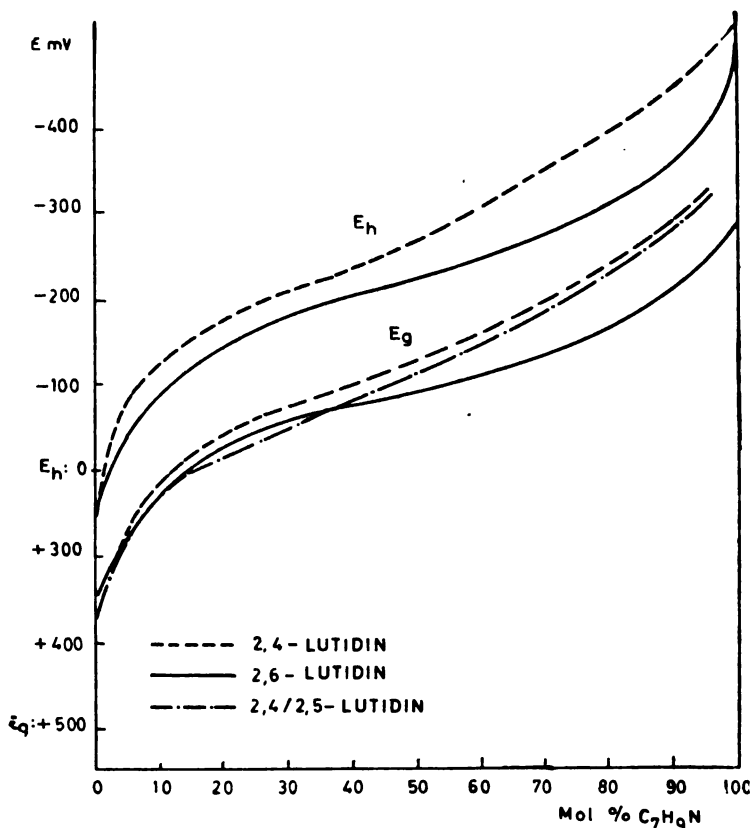


Abb. 6. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in flüssigen Systemen der Essigsäure und der Lutidine

Auf der Abb. 7 sind die Resultate der Untersuchung des Systems von Essigsäure und Collidin dargestellt. Die Kurven der Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode, gemessen über Hilfslösungen in Collidin, weisen je zwei Flexionspunkte auf, deren Lagen nicht genau übereinstimmen. Den Molquotienten für beide Kurven nach, scheint es, dass Essigsäure und Collidin, bei der Temperatur der Untersuchung, zwei Verbindungen bilden, von denen die Erste zwei Moleküle Collidin und ein Molekül Essigsäure enthält, während die Zusammensetzung der Zweiten schwerer zu bestimmen ist, da die Flexionspunkte auf den Kurven im Bereiche des grösseren Anteiles an Säure, ziemlich verschoben sind. Nach der ersten Kurve könnte diese Verbindung die Zusammensetzung  $C_8H_{11}N \cdot 4CH_3COOH$  haben, während nach der Zweiten die Zusammensetzung dieser Verbindung wahrscheinlich  $C_8H_{11}N \cdot 2CH_3COOH$  sein könnte.

Die Abweichung des Brechungsindex von der Additivität zeugt vom Bestehen nur einer Verbindung, höchstwahrscheinlich

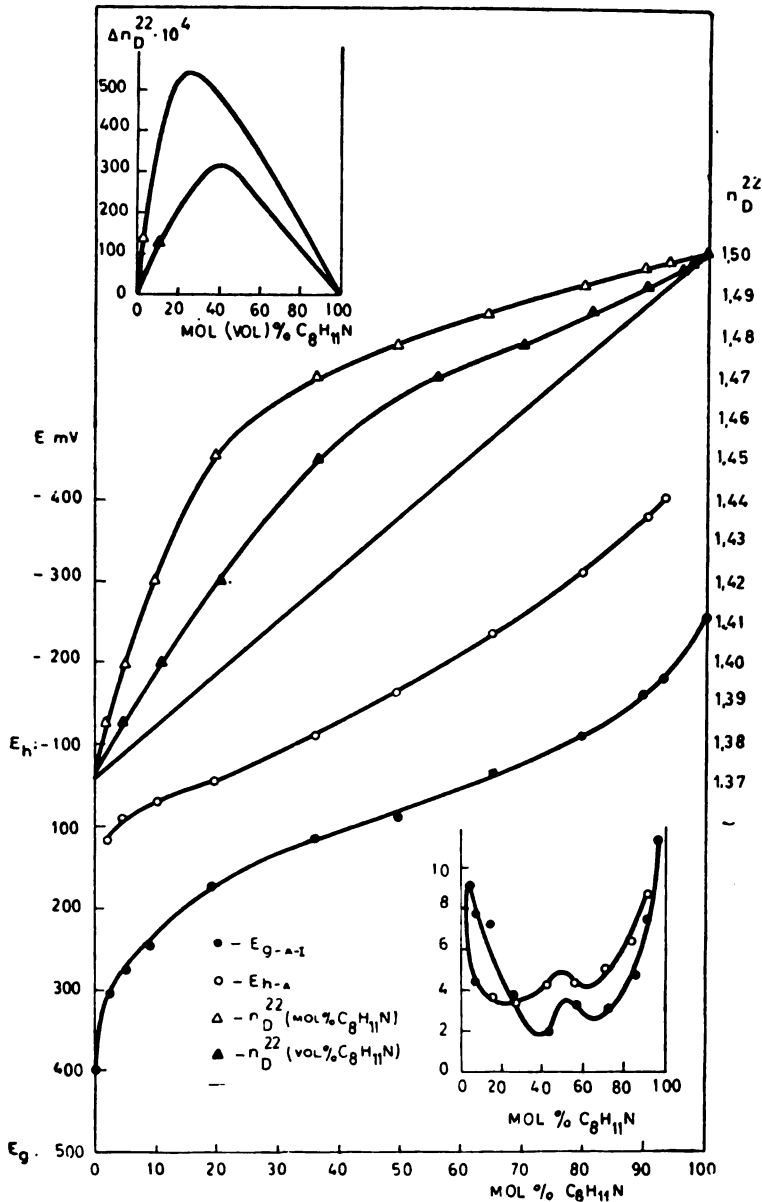


Abb. 7. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System der Essigsäure und Collidin und Brechungsindexe untersuchter Mischungen

Über dieses System wurden in der Literatur ebenfalls keine Angaben gefunden.

Das System von Essigsäure und Anilin ist auf der Abb. 8 dargestellt. Die Potentialwerte der Wasserstoff- und der Glaselektrode, sowie ihr Verlauf, zeigen grössere Unterschiede in Vergleich mit den

schon behandelten Systemen, was mit den Unterschieden in der Struktur und in der Stärke der Basizität zwischen dem Anilin und den untersuchten Pyridinbasen, im Einklang steht.

Der Verlauf des Molquotienten wurde nur für die Glaselektrode gegeben, da die Potentiale der Wasserstoffelektrode teilweise nur mit

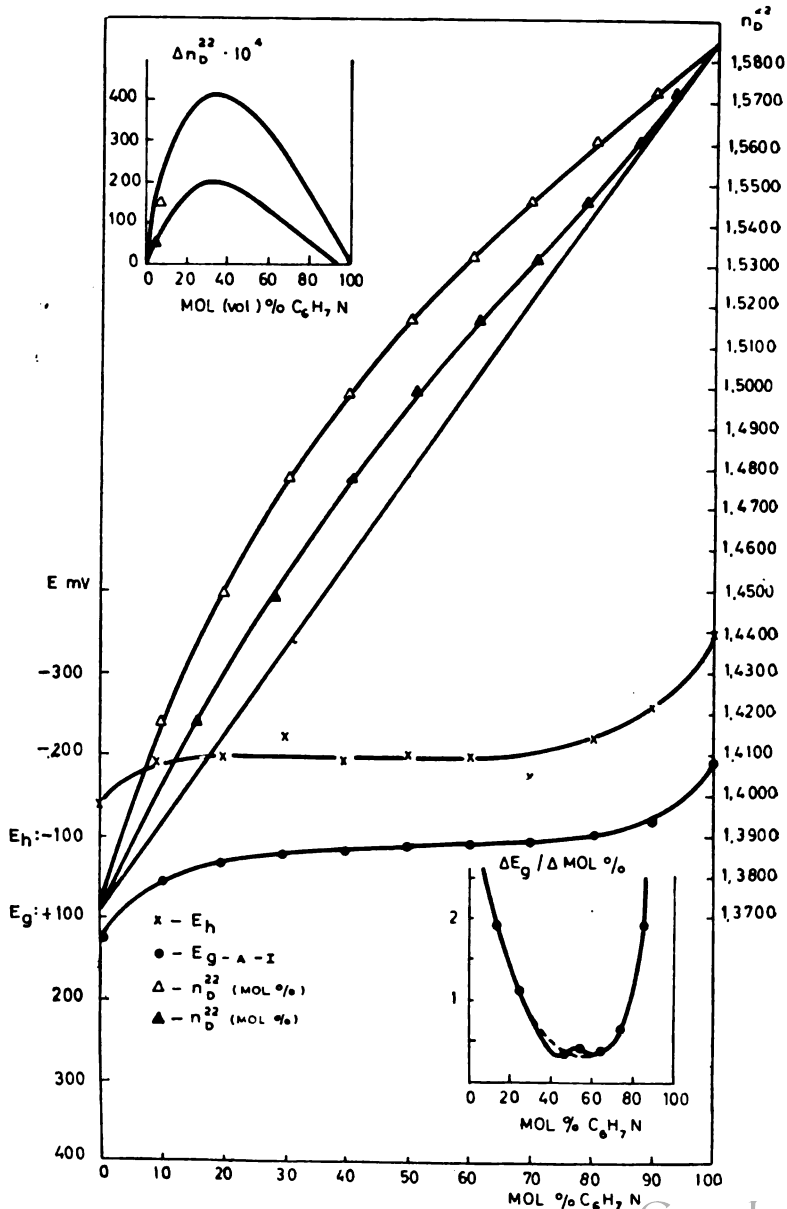


Abb. 8. — Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode im flüssigen System

grösseren Abweichungen bestimmbar sind. Danach kann kein einwandfreier Beweis über die Anzahl und über die Lage der Flexionspunkte gefolgert werden. In Analogie mit den anderen behandelten Systemen mit Essigsäure, kann man annehmen, dass zwei Flexionspunkte bestehen, um 40 und um 60 Mol% Anilin, was die Existenz zweier Verbindungen,  $2C_6H_7N \cdot 3CH_3COOH$  und  $3C_6H_7N \cdot 2CH_3COOH$  anzeigen würde. Es ist, aber, ebenfalls möglich, dass nur ein Flexionspunkt um 50 Mol% Anilin vorkommt, dem nur eine Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung entsprechen würde.

Nach dem Verlauf des Brechungsindex, bezogen auf Mol- und Volum%, scheint es, dass in der flüssigen Phase nur eine Verbindung aus einem Molekül Anilin und zwei, bzw. drei Molekülen Essigsäure gebildet wird.

*Faust* (2) ist auf Grund der Untersuchung der Viskosität und des Dampfdruckes zu dem Ergebnis gekommen, dass das Erscheinen des Maximums im Diagramm, das beide Grössen in Bezug auf die Zusammensetzung darstellt, sehr wahrscheinlich die Bildung einer Verbindung anzeigt, dass, aber, nach der Lage des Maximums die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Sicherheit bestimmbar ist. *Sachanov* (10) hat die anomalen elektrischen Leitfähigkeiten, hervorgerufen durch Bildung verschiedener Komplexe, untersucht. *Thole, Musel* und *Dunstan* (11) haben die Viskosität dieses Systems untersucht und ein Maximum um 30 Mol% Anilin festgestellt, was am besten einer Verbindung  $C_6H_7N \cdot 2CH_3COOH$  entsprechen würde. Nach ihrer Interpretation der *Faust'schen* Ergebnisse betreffend die Viskosität dieses Systems scheint es ebenfalls, dass eine Verbindung aus einem Molekül Anilin und zwei Molekülen Essigsäure gebildet wird. *Rabinović* (9) hat die beobachteten Anomalien im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems als eine Folge der Zersetzung der Solvate und der Polymere gedeutet. *Pušin* und *Rikovski* (5, 6) sind durch thermische Analyse zu dem Ergebnis gekommen, dass in der kristallinen Phase ein Biacetat existiert. *Pušin* und *Matavulj* (4) haben auf Grund der Abweichung des Brechungsindex von der Additivität gefolgert, dass in der flüssigen Phase ein Biacetat des Anilins gebildet wird. *Angelescu* und *Eustatiu* (1) haben eine grössere Anzahl physikalisch-chemischer Eigenschaften dieses Systems untersucht und haben auf Grund der Änderung des Brechungsindex festgestellt, dass Essigsäure und Anilin in flüssiger Phase ein Biacetat bilden.

Wie schon erwähnt wurde, haben die Folgerungen über die Zusammensetzung der hypotetischen Verbindungen, auf Grund der Lage der singulären Punkte, die wir in diesem Stadium unserer Untersuchungen unternommen haben, vor allem zum Ziele den Vergleich der, durch potentiometrische Untersuchung, erhaltenen Resultate mit den, durch andere Methoden, erreichten Ergebnissen zu ermöglichen. Dieser Vergleich zeigt, dass weder nach unseren Untersuchungen noch nach anderen Ergebnissen, die Anwendung von Google

durch verschiedene Methoden, erzielten Resultate sind so gross, dass sie auf keinen Fall nur durch experimentelle Schwierigkeiten, oder durch sekundäre Einflüsse gedeutet werden können. Diese Unterschiede müssen aber doch kein Beweis für die prinzipielle Unrichtigkeit einzelner Methoden sein, sondern sie können eher eine Folge der Kompliziertheit der Gleichgewichtszustände in den untersuchten flüssigen Systemen sein. In der flüssigen Phase, in der, in Anbetracht der chemischen Eigenschaften der Systeme, verschiedene Molekül- und Ionenarten — Monomere, Polymere und Assoziante reiner Komponenten, Solvate, Additionsverbindungen und verschiedene Produkte der Disoziation aller vorhandenen Arten — nebeneinander bestehen können, ist die ausschliessliche Existenz einer meistens nichtstabilen Additionsverbindung einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung, auf die irgend eine von den erwähnten Methoden hienweist, wenig wahrscheinlich, wogegen die Koexistenz verschiedener Verbindungen, deren Existenz auf Grund der, mit verschiedenen Methoden, erhaltenen Ergebnisse gefolgert werden kann, sehr wohl möglich ist. In diesem Sinne ihrer gegenseitigen Vervollständigung, soll auch der Vergleich verschiedener Methoden durchgeführt werden und die Bereicherung, die die potentiometrische Methode bietet, kann danach geschätzt werden, inwieweit sie Unterlagen bietet über die Verbindungen, die in der flüssigen Phase koexistieren, die aber bisher, mittels anderer Methoden, nicht entdeckt werden konnten.

Die Einzeldarstellung der Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchung weist auf die Existenz zweier Arten von Verbindungen in diesen Systemen hin, von denen die erste einen grösseren Anteil an Säure und die andere basischer Komponente, aufweist. In einer Reihe einzelner Mischungen eines bestimmten Systems im Intervall von 0 bis 100 Mol%, in denen zuerst die eine und dann die andere Komponente überwiegt, ist das Erscheinen zweier Arten von Solvaten sehr wohl möglich. Ihre Zusammensetzung kann aber viel komplizierter sein, als einer einfachen Zusammensetzung, gefolgert auf Grund der wahrscheinlichsten Lage der Flexionspunkte auf den potentiometrischen Kurven, entspricht, ist aber nach dem heutigen Grad der experimentellen Entwicklung der Potentiometrie nichtwässriger Systeme, mittels der potentiometrischen Methode, nicht genau bestimmbar.

Während die Existenz verschiedener nichtstabiler Additionsverbindungen, die nicht isoliert werden konnten, noch fragwürdig ist, hat hingegen die Bestimmung der Konzentrationsbereiche, charakteristisch vom Standpunkte der Dynamik innerer Gleichgewichte der untersuchten Systeme, wie schon dargelegt wurde (12, 13), und interessant in Bezug auf die freien Energien der Ionenarten, die in der flüssigen Phase vorhanden sind, sowie auf die Redox-Eigenschaften der Systeme, deren Kenntnis die potentiometrischen Kurven ermöglichen, eine unmittelbare Bedeutung. Für das S. <sup>Esio-</sup>

2,4/2,5-Lutidin um 30—40 und 75 Mol% Lutidin, für das System Essigsäure und Collidin um 20—40 und um 60—70 Mol% Collidin und für das System Essigsäure und Anilin um 40—60 Mol% Anilin. Auf Grund der Analogie zwischen diesen und schon früher untersuchten Systemen (12, 13) könnte man auch die Ergebnisse der Untersuchung der Systeme Essigsäure und Pyridin und Essigsäure und Chinolin erweitern, hinweisend, neben dem Bereiche mit einem höherem Anteil an Säure, auch auf die Bereiche mit 60—70 Mol% Pyridin, bzw. 65—75 Mol% Chinolin. Das Kennenlernen dieser Bereiche, die verschieden von den Konzentrationsbereichen sind, welche die maximalen Änderungen anderer physikalisch-chemischen Eigenschaften der Systeme charakterisieren, hat seine Bedeutung sowohl für ein tieferes Kennenlernen der komplizierten Gleichgewichte flüssiger Systeme, als auch für die praktische Orientation zur Durchführung solcher Prozesse, die unmittelbar mit den Änderungen der freien Energie oder mit den Redox-Eigenschaften in diesen Systemen in Verbindung stehen.

## ИЗВОД

**Потенциометриско испитивање течних система. III. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у бинарним системима сирћетне киселине и пикולי́на, лутидина, коли́дина и анилина**

од

**Павле С. Тутунџића и Пауле Путанов**

У даљем развоју и примени потенциометриске методе за испитивање течних система, испитане су промене потенцијала водоникове и стаклене електроде у бинарним системима сирћетне киселине и пикולי́на, лутидина, коли́дина и анилина, у зависности од састава смеше, под раније утврђеним експерименталним условима.

Једновремено су мерени и индекси преламања истих смеша.

Из броја и положаја превојних тачака на потенциометрским кривама, као и из промена индекса преламања и њихових отстапања од адитивности, изведени су закључци о броју и приближном саставу хипотетичних једињења у течној фази и о равнотежама.

Упоређење резултата добивених потенциометриском методом, мерењем индекса преламања и другим методама показује да једињења на чију егзистенцију као принципијелно могућну указује потенциометриска метода јесу само нека од већег броја молекула

у погледу слободне енергије јонских врста присутних у течной фази и у погледу редокс особина система, што је нарочито важно за даљу студију унутрашњих равнотежа система и за практичну оријентацију при извођењу различитих процеса у овим системима.

Технолошки факултет  
Завод за физичку хемију и електрохемију  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 15 новембра 1957

### Literatur

1. *Angelescu, E., Eustatiu, C.*, Z. physik. Chem., Abt. A, **177**, 263 (1936)
2. *Faust, O.*, Z. physik. Chem., **79**, 97 (1912)
3. *Gardner, J.*, Ber., **23**, 1587 (1890)
4. *Puschin, N. A., Mataвуlj, P. G.*, Z. physik. Chem., Abt. A, **161**, 341 (1932)
5. *Puschin, N. A., Rikovski, I. I.*, Z. physik. Chem., Abt. A, **161**, 336 (1932)
6. *Пушин, Н. А., Риковски, И. И.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **3**, 179 (1932)
7. *Puschin, N. A., Tutundžić, P. S.*, Z. Elektrochem., **39**, 305 (1933)
8. *Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 15 (1957)
9. *Rabinowitsch, A. J.*, Z. physik. Chem., **98**, **99**, 434 (1921)
10. *Sachanov, A.*, Z. physik. Chem., **83**, 129 (1913)
11. *Thole, F. B., Mussel, A. G., Dunstan, A. E.*, J. Chem. Soc. Transact., **1913**, 1108
12. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
13. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
14. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 19 (1956)
15. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 257 (1956)
16. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 1, (1957)
17. *Туйунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23/24** (im Druck)
18. *Tutundžić, P. S., Rančić, D.*, noch nicht veröffentlichte Arbeit

# THE EQUATION OF A NONLINEAR POTENTIAL DISTRIBUTION IN ELECTROLITES DURING THE ELECTROLYSIS

by  
IVAN BAJALOVIĆ

Faculty of Pharmacie, Institute of Physical Chemistry, Beograd  
(Received September 17, 1957)

The equation (2), which is derived from the electrostatic equation (1), may be used to construct the electrical field in electrolyte during the electrolysis, because it contains the polarisation factor  $V_p$ . This factor is a function of polarizations of the cathode and the anode which influence on the potential distribution in electrolyte. The discussion about the constants  $A$  and  $B$  and also the practical possibility for construction of the electrical field in electrolyte during electrolysis are given from only two measurements of pointer potentials and applied  $EMF$ .

Every conductor where an electrical circuit has been established, is filled with current lines and equipotential surfaces, the distribution of which depends of many factors, among others also of the geometrical shape of electrodes and the vessel in which the electrolysis has been performed.

The examining of the potential distribution and current lines is a problem which was often treated with different aims (1-6). Nevertheless, up to now it has not been possible to succeed in attempts to give an analytical expression which could be used for determining the distribution of potentials in any case though there have been some attempts to solve this problem completely or partially (1, 5, 6, 7, 8).

The electric field in the electrolyte was explored in two ways: by determining the density of current in the electrolyte by means of a small condenser (7), and by measuring the potentials of certain points in electrolyte (1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10). In this second method which should be considered as more accurate for the measuring of the potential of some point — pointer potential  $E_m$ , a „sonda“ (pointer exploring electrode) has been used (an isolated metal wire with its free cross section immersed at the place where the potential was measured) which forms



In our previous papers (8) we have studied an extreme case: the distribution of potentials in an electrolyte at the homogenous distribution of current density and we have shown that in this case the potential distribution was linear. Nevertheless, the line of the potential distribution does neither cut the ordinate of the cathode position at the point  $V=0$ , nor the ordinate of the anode position in  $V=EMF$ , but in a position more positive than the zero, i. e. more negative than the  $EMF$ , for the magnitude of cathodic i. e. anodic polarization potentials ( $V_{p_k}$  and  $V_{p_A}$ ). These generally different polarisation potentials are the cause of the unsymmetrical distribution of potentials. In that case we have interpreted as the polarisation  $V_p$  of some point in the electrolyte, the difference of ordinates of the experimental and the theoretical distribution in conductive medium without the polarization. From stated equations it can be seen that the polarization  $V_p$  is a linear function of electrodes polarizations.

The present papers deal with another extreme case: two parallel conductors in indefinite space. Electrodes were wires with a 0,5 mm diameter, vertically placed so that they occupy the whole height of the electrolyte and at the distance of over 150 mm from each other, in which case the radius of the electrode becomes negligible. The details of apparatus and methods are given in previous papers (8).

In case of two linear conductors in conductive medium the equation is used, which is analogous to the equation for electrostatic field in a dielectricum for the same case,

$$E_m = C + A \ln \frac{l_1}{l_2} \quad (1)$$

with the difference that in this case for a length unit of a conductor, the constant  $A = \frac{i}{2\pi\kappa}$ . In equation (1)  $C$  is an integrational constant and  $l_1$  and  $l_2$  are the elongations of a point the potential  $E_m$  of which is measured from both conductors.

If this equation is applied to electrolytes (as 1) only a rough approximation can be obtained even when the polarization of electrodes is very small, because in that case also the experiment gives the unsymmetrical potential distribution, for example for reversible systems as  $(^+)Ag | Ag^+ | Ag^{(-)}$  and others (8).

#### *The equation of potential distribution during the electrolysis in reversible systems*

In order to establish the exact equation of the potential distribution for reversible systems as  $(^+)Ag | Ag^+ | Ag^{(-)}$ ,  $(^+)Cu | Cu^{++} | Cu^{(-)}$  and others, where there always exists an uneven anodic and cathodic polarization amounting to several tens of millivolts, we start from the principle that the establishing of the electric field is primary as in the case of an ideal conductive medium without any polarization, and in the second place that some deformations of the field may occur depending on the conditions present, while the field has been esta-

Therefore, the equation of potential distribution in an electrolyte must have the following form:

$$E_m = C + A \ln \frac{l_1}{l_2} + V_p \quad (2)$$

The first two members in this equation give the primary potential distribution by given geometrical form, which is independent on the medium in which it is established, and the last member represents the influence of the electrode polarization on it, which is the property of the medium. While the polarization  $V_p$ , which otherwise depends on the nature of system and the current density on the electrodes, is independent on geometrical factors, we have the right to suppose that the polarization of all points on the line which connects electrodes would be linear as in the case of linear potential distribution (8). That means that the potential  $E_m$  of any point on the connecting line can be calculated as the algebraic sum of the ordinates

$E_m = C + A \ln \frac{L + 2x}{L - 2x}$  and  $V_p = ax + c$  for a given point with abscissa  $x$  (fig. 1).

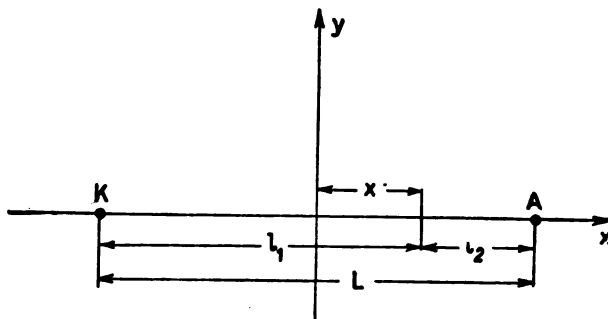


Figure 1

In the fig. 2 the dotted line is theoretically calculated from equation 1, and the straight line  $V_p$  represents the polarization in the electrolyte. The summing of these lines gives the experimental line (full line) which is unsymmetrical because of the unsymmetry of the straight line.

The constant  $A$  gives the slope of the theoretical curve (equation 1). That means that among all mathematically possible curves only such a constant  $A$  must be chosen which by adding its curve to the straight line gives the experimental curve.

#### *The constant $A$ and its magnitude*

In order that the equation (2) can be used for the calculating

tial is then measured in dependence of the distance of the observed point from the cathode, with respect to which the potentials were measured, and following the line connecting two electrodes.

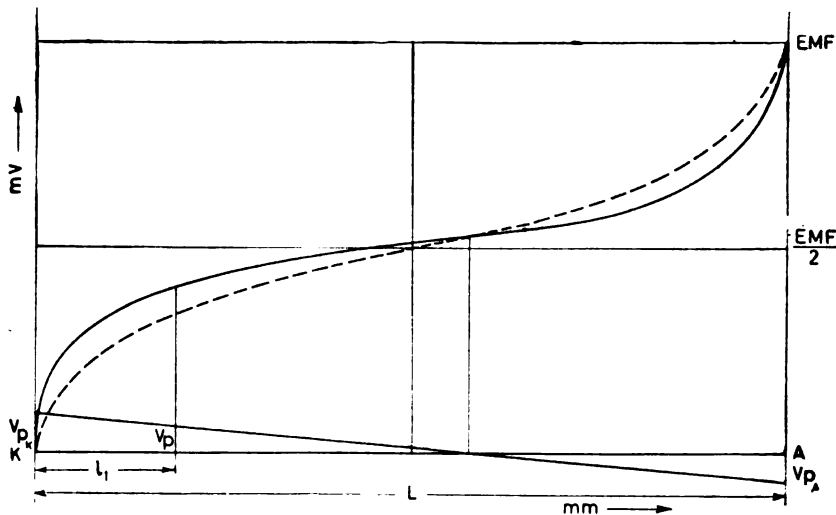


Figure 2

The numerical value of the constant  $C$  is obtained when in the equation (1) is put that  $l_1 = l_2$ , the value of  $C$  is then  $C = \frac{EMF}{2}$ . Polarization potentials of electrodes  $V_{p_A}$  and  $V_{p_K}$  are magnitudes which are very difficult to reproduce so that their theoretical values are of no practical significance. Therefore, we don't solve the deformational factor  $V_p$  in further treating from known quantities  $V_{p_A}$  and  $V_{p_K}$ , but we are treating it taken as a whole.

According to what has been said, in the equation (2) beside known  $C$ ,  $l_1$  and  $l_2$  there are still two unknown members  $A$  and  $V_p$ , which means that system is mathematically undetermined. Because of that, the way to determine the constant  $A$  by some other means was investigated preferably from easily accessible initial conditions. This constant cannot be easily determined from the density of current and conductivity because the surface of a round conductor which assists in the electrolysis cannot be measured directly.

The analysis of the equation (1) shows that its second member contains the electric factor  $A$  and geometrical factor  $l_1/l_2$  the relation of the

from the distance of a point from the electrodes and can depend only from used *EMF*.

Let in the equation (1),  $l_1$  be zero and  $l_2$  be  $L$ . As the curve is asymptotically approaching the ordinates  $E_m$  does not become zero or *EMF*. Nevertheless, the equation (2) can be used for electolites out of the diffusion layer, because in the diffusion layer of electrode, the width of which may be about 0,3 mm, in any case there exists some other potential distribution but not the one which is beyond the diffusion layers. Anyhow, even with relatively small *EMF* (1 to 2 V) potential gradient at the distance of 2 to 3 mm from the electrode surface is so important that experimental measuring becomes incorrect.

In order to analyse the nature of the constant  $A$ , we shall differentiate the equation (1) by  $l_1$  (the distance of a point from the cathode) and the obtained result is

$$\frac{dE}{dl} = \frac{m A L}{l_1 l_2} \quad (3)$$

where  $m$  is 0,434, a transition modul from natural to common logarithms. If the potential gradient is determined in the point  $l_1 = L/2$ , where the measurements are most accurate, the result will be

$$\frac{dE}{dl} = \frac{4 m A}{L} = 1,736 \frac{A}{L} \quad (4)$$

the expression suitable to calculate the constant  $A$ .

The equation (4) shows that the potential gradient will decrease if the distance between the electrodes  $L$  is increasing and it will increase if used *EMF* is increasing.

Therefore, it can be written:

$$\frac{EMF'}{L'} : \frac{EMF''}{L''} = \left(\frac{dE}{dl}\right)' : \left(\frac{dE}{dl}\right)'' \quad (5)$$

By substituting the potential gradient from the equation (4) into the relation (5), we obtain

$$A'' = \frac{A'}{EMF'} EMF'' \quad (6)$$

From above written, it can be seen that the numerical value of the constant  $A$  depends only of the used *EMF* and analytically it is also independent from the operating conditions, the nature of the medium and the position of the observed point.

The equation (6) shows that there exist a steady relation between the constant  $A$  and the *EMF*, because

$$\frac{A'}{EMF'} : \frac{A''}{EMF''} : \frac{A'''}{EMF'''} : \dots = B \quad (7)$$

Coefficient  $B$  is an unnamed number independent of the nature of the medium in which the field has been established, of the operating conditions and of unit by which other values are expressed

With regard to the independence of the constant  $A$  and  $B$  of a system and conditions under which the electric field has been established, it is obvious that the constant  $A$  should be determined once, experimentally or theoretically, and with this it is determined for any other case, because

$$A = B \cdot EMF \quad (8)$$

Finally, by means of the equation (8), equations (1) and (2) become

$$E_m = EMF \left( \frac{1}{2} + B \log \frac{l_1}{l_2} \right) \quad (9)$$

$$E_m = EMF \left( \frac{1}{2} + B \log \frac{l_1}{l_2} \right) + V_p \quad (10)$$

Equation (10) allows to determine, with known potential difference between electrodes, the polarization  $V_p$ , by direct measuring of a pointer potential  $E_m$ .

#### *Experimental determination of constants $A$ and $B$*

As values of potential in an electrolyte are difficult to reproduce with sufficient accuracy, we considered that it was more accurate to determine experimentally the curve of potential distribution along the line connecting the electrodes in the homogenous metal surface. The measurements given in table I were performed on the silver which was deposited in a thin layer on a glass plate (mirror) with a diameter of 500 mm, with a silver wire sonda, with respect to the cathode as zero. Electrodes were fixed on the brim of the circular plate, on both ends of a diameter with an  $EMF$  of 1243 mV.

From points with  $l_1 = 238$  mm and  $l_2 = 260$  mm the constant  $A$  was calculated by means of the equation (4) for point  $l_2$ .

$$A = \frac{15,5}{22} \frac{498}{1,736} = 196,2 \quad B = \frac{196,2}{1243} = 0,1578$$

The constant  $A$  was determined in electrolyte by means of „unpolarised“ electrodes. (9). Potential distribution in 0,01 m  $AgNO_3$

*Table 1*

$l_1$ mm	$E_m$ mV	$l_1$ mm	$E_m$ mV
0,0	0,0	260,0	336,0
10,0	243,5	370,0	730,0
30,0	365,5	450,0	839,5
130,0	530,0	470,0	889,0
238,0	620,5	480,0	942,0
249,0	630,0	498,0	1243,0

*Table 2*

$l_1$ mm	$E_m$ mV	$E_m$ mV	$D$ mV	$A$ exp.
10	282,6	290	+7,4	167,8
20	336,6	340	+3,4	170,0
30	369,6	370	+0,4	172,3
60	429,0	427	+2,0	175,5
90	467,4	456	-2,4	177,0
120	496,4	495	-1,4	177,4
150	525,3	525	+0,3	174,7
180	551,0	551	0,0	170,6
210	577,0	577	0,0	170,6
240	598,3	598	+0,3	171,5
270	620,0	620	0,0	169,0

( $EMS=1095 \text{ mV}$ ) is determined with a silver wire sonda along the line connecting two openings, with respect to cathode as a zero. In the first column of the table II are given values calculated by means of the equation (1), with a constant  $A$  obtained by measurements on silver, then the values measured in the same points, the differences  $D$ , and constants  $A$  obtained from experimental data.

Values obtained in this way are less accurate but the differences  $D$  do not show any systematic error. The mean value of the constant  $A$  is sufficiently agreeing with the constant  $A=172,7$  found from the equation (8), by measuring on silver ( $B=0,1578$ ).

The constant  $A$  can be theoretically determined in the following way: according to afore mentioned

$$A = \frac{i}{2 \pi \kappa}$$

where  $i$  is a current per length unit of a conductor and  $\kappa$  is a conductance of the electrode. As the distribution of current density through a cylindrical conductor is not symmetrical, the electric axis does not coincide with the axis of the cylindrical conductor. Nevertheless, when electrode radius is small, as in our case, this difference can be neglected and it can be assumed that the distance of a point on the surface of an electrode from the electric axis is equal to the radius. For the point on the electrode surface it will be from equation (1)

$$A = \frac{E_m - C}{\ln \frac{l_k}{l_{Ak}}}$$

where  $l_k$  and  $l_{Ak}$  are respectively distances of a point on the surface of the cathode from its axis i. e. the axis of the anode. It can be seen that the constant  $A$  depends of the relation of electrode radiuses and their mutual distances, and if we apply the constante  $A$  found in our experiments, then for every experiment we are reducing its electrode to the diameter of approximately  $0,2 \text{ mm}$ . We may do that firstly because, in general, the measuring at the distance of about  $3 \text{ mm}$  from the electrode are not accurate enough if we use our method, and secondly the varying of electrode radius for some tenths of milimeter has a negligible effect on the potential distribution on the electrolyte. It is not possible to use the expression given by electrokinetics, as the current along the electrodes is not defined. Therefore it remains as the most adequate way to compute the constant  $A$  from the equation (1).

The author is indebted to Mr. Dr. Ing. D. Tjapkin for helpful suggestions during this investigation

## ИЗВОД

Једначина криволиниске расподеле потенцијала у електролиту  
за време електролизе

ОД

Ивана Бајаловића

Да би једначина 1 могла да се употреби за израчунавање месног потенцијала  $E_m$  у електролиту између паралелних цилиндричних електрода чији је пречник занемарљив према међуелектродном растојању, уведен је члан  $V_p$  који је функција поларизације (једн. 2). На основу ранијих радова претпостављено је да је и у случају криволиниске расподеле потенцијала поларизација  $V_p$  праволиниска функција. Према томе стварна расподела потенцијала добија се алгебарским сабирањем теориске криве (која је симетрична, једн. 1) и поларизационе праве.

Показано је теориски и експериментално доказано да постоји константан однос између константе  $A$  и употребљене  $EMS$ , (једн. 8), а та константа  $B$  експериментално је и одређена. Помоћу ове константе  $B$  могуће је израчунати константу  $A$  из употребљене  $EMS$ . Са два мерења  $E_m$  може се из једн. 2 или 10 израчунати  $V_p$  у две тачке, што је довољно да се израчуна једначина праве поларизације. Пошто је на тај начин одређено  $V_p$  за сваку тачку, могуће је из једн. 2 или 10 израчунати  $E_m$  за било коју тачку.

Фармацеутски факултет

Институт за физичку хемију  
Београд

Примљено 17 септембра 1957

## Literature

1. Adams, W. G., Proc. Royal Soc., **24**, 1 (1876)
2. Haring, H. E., Trans. Electrochem., **49**, 417 (1926)
3. Lukens, H., Electrochem. Soc., 67—23, March 1935
4. Piontelli, R. and others, Gazzetta Chimica Italiana, **70**, 646 (1949); **80**, 581 (1950); C. I. T. C. E. Compt. Rend. Reunion, 30, 1951; Z. Elektrochem., **58**, 86 (1952); **58**, 54 (1954); **58**, 86 (1954)
5. Mashovets, V. P., Forsblom, G. V., Zhur. Priklad. Khim., **23**, 66 (1950); **25**, 532 (1952); Zhur. Fiz. Khim., **26**, 1389 (1952); **27**, 321 (1953)
6. Reed, C. A., Schriever, W., J. Chem. Phys., **17**, 935 (1949)
7. Kangro, W., Wagner, K. W., Z. Elektrochem., **43**, 119 (1937)
8. Тујицуић, П. С., Бајаловић, И., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 275 (1957)
9. Бајаловић, И., Вишоровић, О., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23/24**, (1958/1959) у штампи (in press)
10. Бајаловић И., Цајевић, М. Г.

# POTENTIAL CHANGES ON BISMUTH ELECTRODE

by

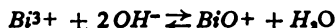
PANČE KIRKOV

Faculty of Medicine, Institut of Chemistry, Skopje

(Received November 28, 1957)

In solution of  $pH$  values from 0,5 to 13,1 obtained with buffer systems (combination of hydrochloric, tartaric, acetic, phthalic, boric, phosphoric acid and their salts) have been investigated the potential dependence of bismuth electrode from  $pH$ . There are three characteristic parts. From  $pH$  0,5 to 4,4 to 10,5 and above 10,5. In the first part the potential of bismuth electrode depends upon employed buffer systems and the potential equilibrium is result of  $Bi/Bi^{3+}$  relation. The potential in above mentioned region not depends upon  $pH$ . The second  $pH$  region is result of equilibria  $Bi/Bi^{3+}$  and  $Bi/BiO^+$ . The electrode potential is characterized with  $Bi^{3+}/BiO^+$  ratio.

The  $BiO^+$  is formed: to reaction



The employed buffer systems have not influences on electrode potential.

They only enlarge the linear region  $pH$  is important for bismuth potential. The third region is result of equilibrium  $Bi/BiOOH$  respectively of corresponding oxidized form  $-BiOOH$ . Formation of intermediate products was indicated with polarized and nonpolarized electrode in galvanic cell  $Bi-Pt$  and  $Bi-Bi$  with and without addition of oxidant. So obtained periodical functions correspond to  $Bi^{3+}$ ,  $BiO^+$  and  $BiOOH$  respectively  $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ . Longitudes of periods depend upon concentration of  $H^+$  ions. According to wellknown equation



the potential of bismuth electrode changes with concentration of oxygen in the air and solution. For reproducibility of results is of greatest importance the structure of surface of electrode. Deflections of circa 50  $mV$  are possible by changes of crystal structure of employed electrode.

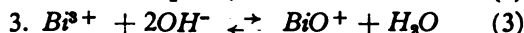
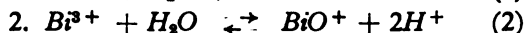
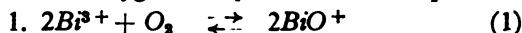
## Introduction

The influence of the composition of solutions in the first place of  $pH$  values on bismuth electrode potential was subject of many

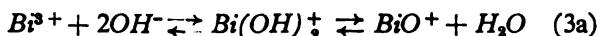


It is very difficult to confirm experiment the analogy with antimony electrode because the oxidation's potentials of bismuth with  $pH$  are different by hydration respectively formation of  $BiO^+$  ion.

Mechanism of the formation of  $BiO^+$  is not so clear because in the presence of oxygen are possible three equilibria:



respectively



It is important to note that the formation of  $BiO^+$  as result of reaction between oxygen and bismuth by hydration or decomposition of hydroxide the potential equilibrium (first case) is not a function of concentration of hydrogen ions. The electrode potential depends upon two equilibria:



In which equilibrium will be shifted the potential of bismuth electrode will depend upon concentration of oxygen. Therefore, the electrode potential is determined by concentration of oxygen in the air or in the solution.

The formation of  $BiO^+$  depends upon the concentration of  $H^+$  ions (equilibria 2 and 3).

The potential of bismuth electrode is determined by two electrode's equilibria against  $Bi^{3+}$  and  $BiO^+$ .

Thus  $Bi^{3+}/BiO^+$  relation depends upon  $H^+$  respectively upon alkalinity of medium. In the both equilibria by rising the values of  $pH$  decreases  $Bi^{3+}/BiO^+$  relation (7, 8).

As result of this is possible to look out for a linear dependence between the potential of bismuth electrode and  $pH$  values.

Independently of equilibrium, on bismuth electrode exist two potential equilibria in "short connection". The potential difference on so formed galvanic cell is circa 94 mV (9, 10).

In consideration of the fact that the equilibrium  $Bi/BiO^+$  gives more positive values than  $Bi/Bi^{3+}$  results a tendency of a constant metal dissolution.

In the meantime bismuth dissolves sparingly - probably result of formation of different sparingly soluble products with  $BiO^+$ . What leads to electrode's passiveness.

The fact that in different  $pH$  regions in the atmosphere of  $H_2$  or  $N_2$  result the potential subordinations proportional to concentration of  $H^+$  confirm the equilibria (2), (3) and (3a).

### Results and discussion

In these examinations of bismuth electrode potential were made

In all cases the electrode surface was prepared from polycrystals.

Bismuth as metal is brittle therefore the measurements have been conducted with small preliminary polished electrodes.

Only with so prepared electrodes may be obtained well reproducible results.

The electrodes were customary in glass tube with bismuth of high purity (99,99 %).

It is very important that the electrodes were prepared under same conditions. Different conditions of preparations lead under same working conditions to deflections of 50 *mV* and more. Explanation: Bismuth gives big crystal by solidification at normal temperature and the surface energies on the crystals are different.

The influence of composition of solution on electrode potential was investigated in the buffer systems.

As buffer have been used salts of  $H_2PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2BO_3$ ,  $C_4H_8O_6$  and  $C_6H_5(COOH)_2$  so that were represented also the anions which give complexes with  $Bi^{3+}$  or leave free  $Bi^{3+}$  in the solutions.

The experiments have been carried at normal laboratory conditions:  $20,0 \pm 0,5^\circ$ .

The results are represented in fig 1.

From the results in fig. 1 follows that in connection with *pH* from one and sort of buffer from another side exist three functional different equilibria.

At the *pH* from 0 to 4 the potential of bismuth electrode depends from concentration of  $H^+$  and buffer. Potential minimum for mentioned *pH* region lies about *pH* 3.

At the *pH* from 4 to 11 the potential of bismuth electrode shows more negative values the nature of buffer in this region has not influence on electrode potential. However on the linear part of dependence of *pH* of medium depends upon stability of complexes which bismuth gives with anions of buffer. For example, in tartrate solution the potential of bismuth electrode linearly depends upon *pH* from 6 to 9,5 in phosphate buffer from *pH* 4 to 10,5. Decreasing of linear part by buffers which give stable complexes is probably result of rising  $Bi^{3+}/BiO^+$  ratio.

In concerning with the fact that linear part lies in basic medium indicates the summary effect of both equilibria (3) and (4) not hydration effect. The more negative electrode potential is result of decreasing of concentration of  $Bi^{3+}$  because of formation of  $BiO^+$ . The measurements show that for each *pH* unit the potential decreases cca 50 *mV*. This value is for 1,60 *mV* greater from theoretical value. At  $20^\circ$  and for each *pH* unit the potential of bismuth electrode changes for 48,8 *mV* if mechanism of the equilibrium is given by equations (3) and (3a).

Decreasing of linear region of potential of bismuth electrode with *pH* and in presence of anions which give complexes with  $Bi^{3+}$  confirms above mentioned facts. Also decreasing of concentration

with  $Bi^{3+}$  give more negative potential on bismuth electrode. The measurements confirm this fact (see fig. 4). In the same manner may be explained the minimum in  $pH$  region from 0-4. To cca  $pH$  2 the concentration of  $Bi^{3+}$  decreases by hydration (2). At the  $pH$  greater than 2 begins the restitutions of equilibrium  $Bi/Bi^{3+}$  and  $Bi/BiO^+$ . When between two equilibria is established a stable relation by further rising of  $OH^-$  concentration the electrode potential becomes proportional to  $Bi/BiO^+$  relation. Above  $pH$  11 comes to a new change in equilibrium on electrode probably result of decreasing of  $BiO^+$  concentration



This change is distinguished by more negative electrode potential which is not more only 50  $mV$  per each  $pH$  unit than greater.

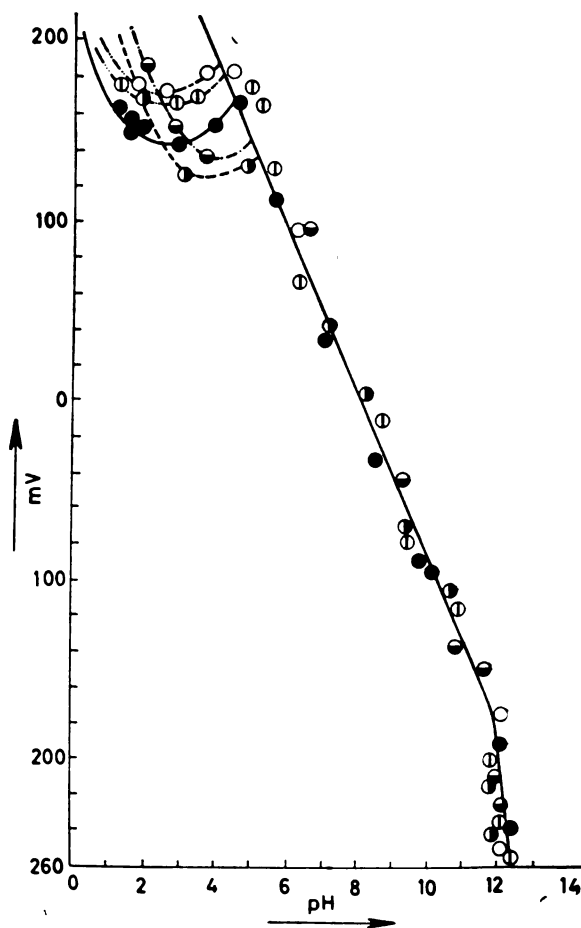
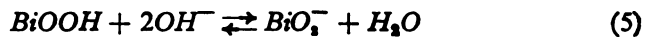


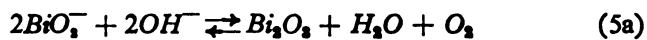
Figure 1

Potential of bismuth electrode in

Also the equation (4) renders possible explanations of electrode potential by equations:



respectively



or

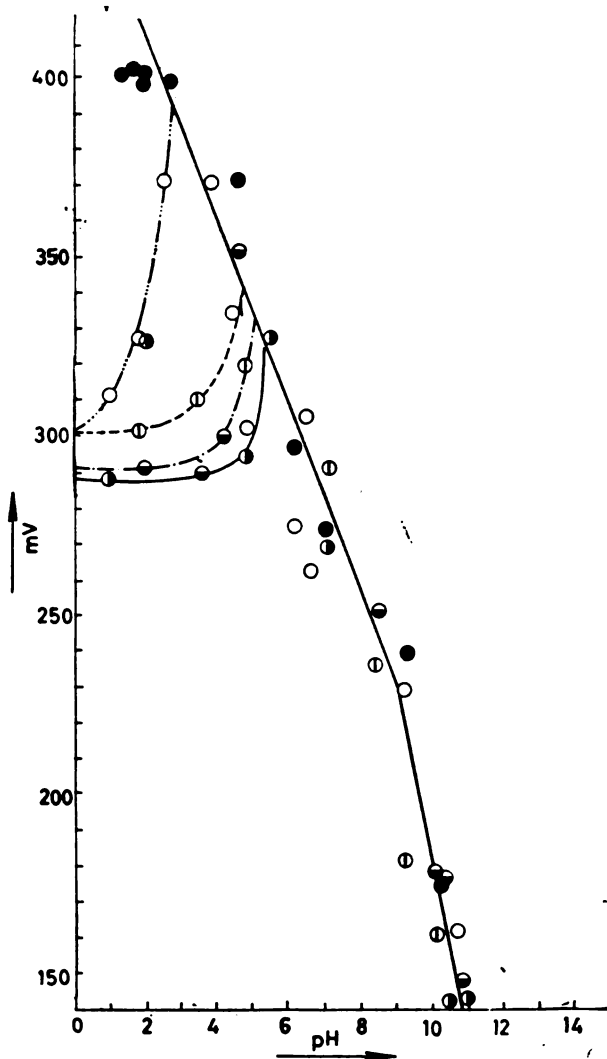


Figure 2

Potential of bismuth electrode in dependence upon pH and presence of 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Above mentioned equations justify the existence of potential region where the electrode is defined by  $Bi/Bi_2O_3$  relation and where the potential of bismuth electrode depends upon  $pH$  values.

But the electrode with  $Bi/Bi_2O_3$  relation has more positive potential than  $Bi/Bi^{3+}$  and  $Bi/BiO^+$ . This fact renders possible utilities of equations (5) and (6) as basis for explanations of potential changes on bismuth electrode in strong alkali solution ( $pH > 11$ ).

A great concentration of oxygen in the air and presence of oxydants make the potential of bismuth electrode more positive independently from  $pH$ .

This was confirmed experimentally with oxidants like: nitric, chromic, chloric, permanganic acid, hydrogen peroxide and their salts.

The best shifting were obtained with  $H_2O_2$  (fig. 2)

The potential dependence of bismuth electrode upon  $pH$  in presence of 0,5%  $H_2O_2$  (shown in fig. 2) not disturbe three existing potential regions. The linear part is only made narrower to circa  $pH$  9. Potential maxima in the first part lies at circa  $pH$  1. In the second part of linear change of potential with  $pH$  of solution is proportional only to circa  $pH$  9. And begins from circa  $pH$  4 and the potential shifting depends upon buffer's nature. At the  $pH$  9 begins the potential shifting towards more positive values.

A such structure of potential changes confirm the earlier theory that equilibrium's restitution between  $Bi/Bi^{3+}$  and  $Bi/BiO^+$  electro-

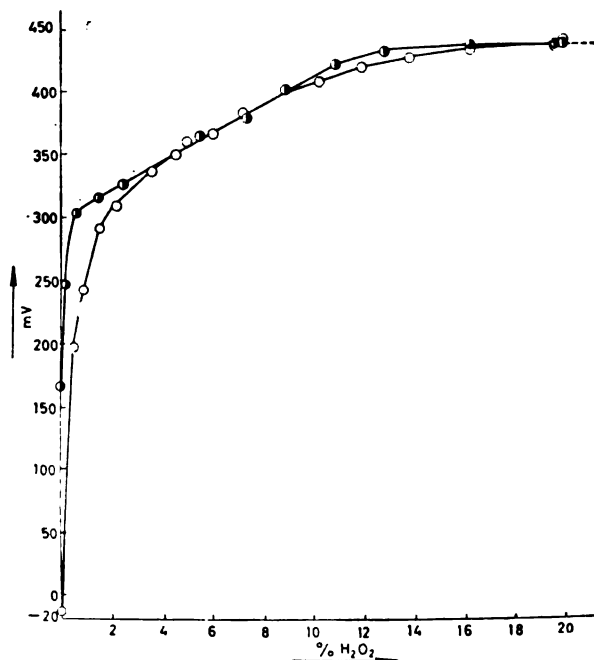
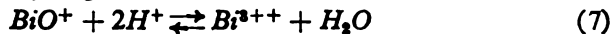


Figure 3

Potential of bismuth electrode in dependence upon concentration of  $H_2O_2$

des, until  $pH$  4, goes to the moment when a definite concentration's ratio between  $Bi^{3+}$  and  $BiO^+$  attained.

Presence of hydrogen in statu nascendi accelerates reaction:



Exponential form of potential curve confirms shifting of reaction in the presence of greater concentration of  $H^+$  to the right side.

Positivation of potential above  $pH$  9 speaks in behalf of formation of electrode  $Bi/Bi_2O_3$  (5 and 5a equations). Here oxygen in statu nascendi inhibits the reaction and the potential of bismuth electrode is not more proportional to the  $pH$ . The straight line comes to be a curve. It is clear: In the basic medium  $H_2O_2$  evolves oxygen.

Rising the oxygen concentration diminishes potential dependence of bismuth electrode upon  $pH$  (fig. 3).

Only in the cases where reversibly exist equilibria given by equations (3), (4) and (5) respectively (2) and (6) the potential of

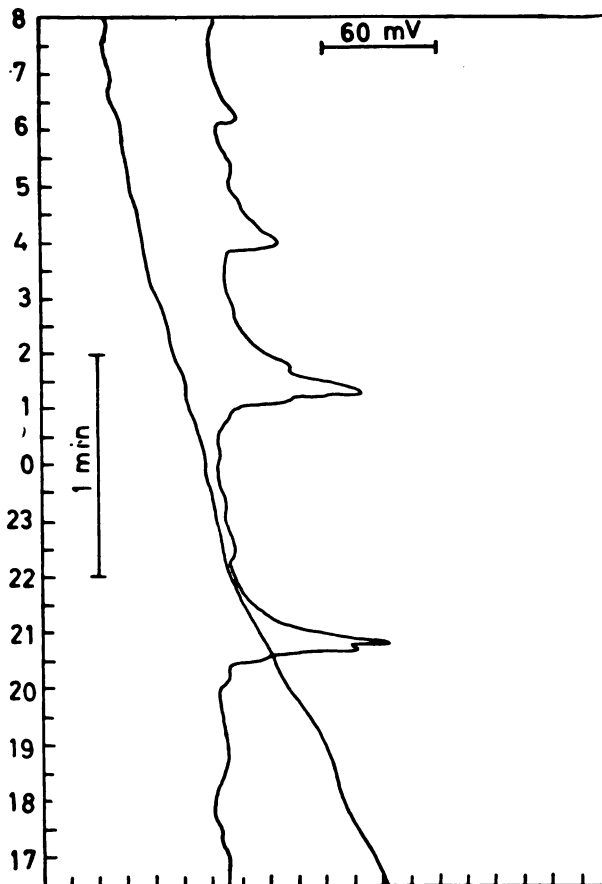


Figure 4

bismuth electrode depends upon  $pH$ . By inhibition of these reactions on the electrode potential influences only equilibrium given by equation 1.

Potential changes on  $Bi$ -electrode in presence of oxydants in cell with  $Pt$  confirm above mentioned theory. This phenomenon in sulfuric acid medium is given in fig. 4.

Nonpolarized cell by dissolution of bismuth shows four potential springs corresponding to formations of  $Bi^{3+}$ ,  $BiO^+$ ,  $BiOOH$  and  $Bi_2O_3$ . Between  $Bi^{3+}$  and  $BiO^+$  exists a intermediat wave with a small potential spring, which is sign of simultaneous effect of  $Bi/Bi^{3+}$  and  $Bi/BiO^+$  electrodes. On polarized electrode these phenomena repeat only with conversely symbols and in the same time-intervals.

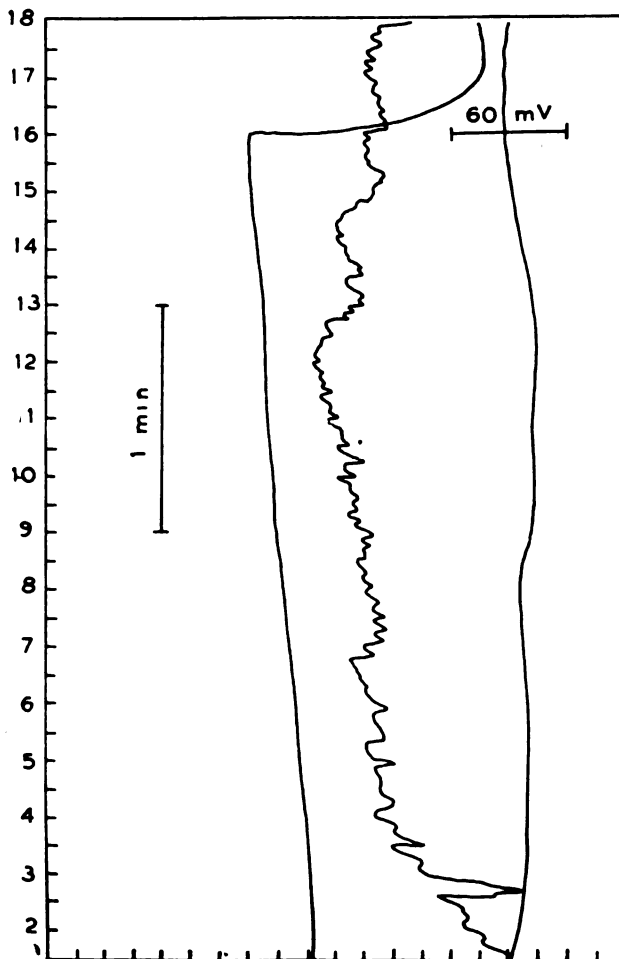


Figure 5

... in acid medium and addition of  $K_2Cr_2O_7$

Activation can be attained with strong oxidant like  $H_2O_2$ . In

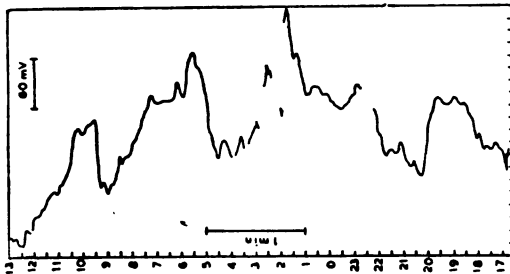


Figure 6

Time-changes of Bi-Bi cell's potential in sulfuric acid solution and addition of  $H_2O_2$  as oxidant

basic medium in which is the evolution of oxygen more intensive periodical potential changes have clearer expressed potential springs (see fig. 7).

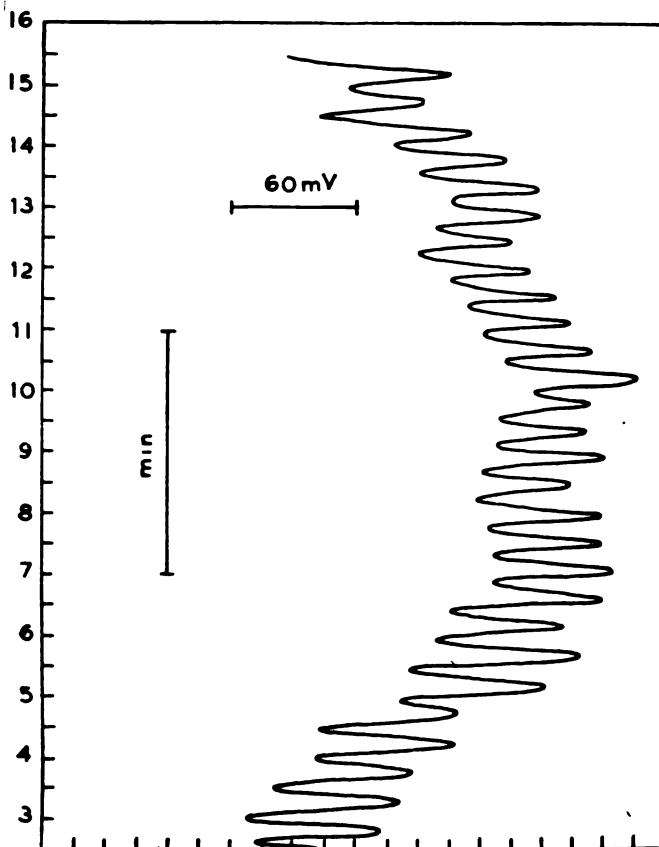


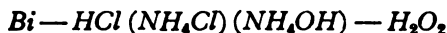
Figure 7

Time-changes of Bi-Bi cell's potential in basic medium and addition of



By formation of bismuth electrode potential the results show that reaction may be represented by equation (3) followed by equilibria given by equations (4), (5) and (6) where concentration of  $H^+$  is significant and influences in mind of restitution of a definite potential equilibrium in short reaction with electrode systems:  $Bi|Bi^{3+} - Bi|BiO^+ - Bi|OOH$  respectively  $Bi|Bi^{3+} - Bi|BiO^+ - Bi|BiOOH - Bi|Bi_2O_3$ . Velocities of formation of electrodes take place in ratio:  $1/9 : 1/14 : 1/19$ .

Periodical changes in system



can be seen in fig. 8 and 9.

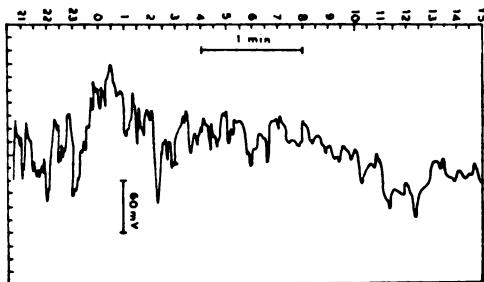


Figure 8

Time-changes of Bi-electrode in cel's  $Bi-H_2Cl-H_2O_2$  (aqueous solution)-/Bi

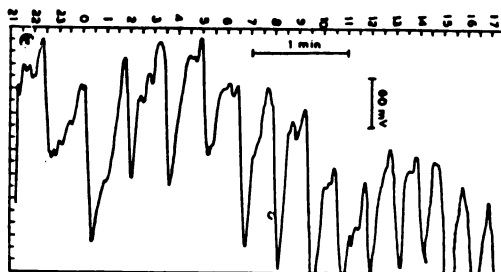


Figure 9

Time-changes of Bi-electrode in cel's  $Bi-NH_4Cl (HCl+NH_4OH), NH_4OH-H_2O_2$  (aqueous solution)-/Bi

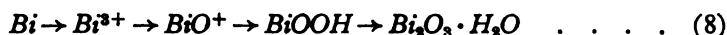
Fig. 9 represents periodical potential changes on bismuth electrode. In basic medium with insufficient concentration of  $H^+$  to react as follows:



In acid medium the periods are considerably shorter by reason of sufficient quantity of  $H^+$  ions which hastens formation of  $BiO^+$  (fig. 8).

Here is of interest that the potential springs are from time to time narrower and by this diminishes to minimum the effect of

*Bi/BiO<sup>+</sup>* electrode. In basic medium is not such case. Periodical dissolution of bismuth in basic medium and acid medium activated by addition of oxidants shows that the ion transit from bismuth electrode in solution is a chained reaction.  $Bi^{3+}$  alone is not able to pass directly in solution. It can be detached from electrode only as  $BiO^+$  respectively  $BiOOH$  or hydrated as  $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ . Dissolution of bismuth metal in basic medium is as follows:



In acidic medium we have an interruption at  $BiOOH$  as follows:



respectively



Therefore after several periods we have not a positive spring (formation of  $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ ) which disappears because of

- a) great concentration of  $H^+$
- b) greater velocity of reaction 9 than 7.

At periodical dissolutions on bismuth electrode the convert of bismuth trivalent to bismuthyl proceeds in two ways: reactions (2) and (3). The velocity of bismuth formation is greater than formation of  $BiOOH$ . Result: lengthening of formation's period of  $BiOOH$ . Therefore only in special cases the bismuth electrode can be employed as electrode for measurements of  $pH$  values.

## ИЗВОД

### Промене потенцијала на бизмутовој електроди

од

Панче Киркова

У растворима са  $pH$  вредностима од 0,5 до 13,1 употреба пуферских система начињених комбинацијом соли и хлороводоничне, винске, сирћетне, фталне, борне и фосфорне киселине испитивана је зависност потенцијала бизмутових електрода од концентрације водоникових јона у раствору. При томе је утврђено да у зависности од  $pH$  средине потенцијал бизмутове електроде показује три карактеристична подручја и то: у подручју од  $pH$  0,5 — 4,0, од 4 до 10,5 и изнад 10,5. У првом подручју потенцијал бизмутове електроде зависи од употребљеног пуферског система, а потенцијална равнотежа је резултат односа  $Bi-Bi^{3+}$ . Ово подручје није пропорционално  $pH$  средине  $pH$ .

при чему је стварање  $\text{BiO}^+$  резултат реакције  $\text{Bi}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . У овом подручју потенцијал бизмутове електроде је линеарно зависан од рН средине, с тим што употребљени пуферски систем не утиче на електродни систем, већ само на ширину линеарног подручја. Трећи део је резултат равнотеже  $\text{Bi}-\text{BiOON}$ , односно одговарајуће оксидне форме  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Стварање међустања показано је употребом поларизоване и неполаризоване електроде у спрегу  $\text{Bi}-\text{Pt}$  и  $\text{Bi}-\text{Bi}$  са додатком и без додатка оксиданса. При томе су добивене периодичне функције које одговарају стварању  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BiO}^+$  и  $\text{BiOON}$ , односно  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при чему дужина периода зависи од концентрације водоникових јона. Показано је постојање потенцијалне зависности од реакције  $2\text{Bi}^{3+} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{BiO}^+$ , чиме је оправдано отступање бизмутове електроде у зависности од састава атмосфере. За репродуктивност наведених резултата особито је наглашено да се структура електродне површине мора држати константном, јер добивени резултати могу варирати и до  $50 \text{ mV}$ , ако се мења кристална структура употребљене електроде.

Медицински факултет  
Институт за хемију  
Скопље

Примљено 28 новембра 1957

#### Literature

1. *Sammour, H. M., Mousse, A. H.*, J. Chem. Soc., **1958**, 1762
2. *Schwabe, K.*, Z. Elektrochemie, **53**, 125 (1949)
3. *Müller E., Schwabe K.*, Z. Elektrochemie, **37**, 185 (1931)
4. *Ћипр, V.*, J. Chim. Phys., **804** (1957)
5. *Кирков П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) (in press)
6. *Кирков П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) (in press)
7. *Кирков, П.*, Год. збор. Мед. фак. Скопје, **340** (1958)
8. *Кирков, П.*, Год. збор. Мед. фак. Скопје, **322** (1958)
9. *Glasstone S.*, Textbook of physical chemistry, London, 1956
10. *Lange, N. A.*, Handbook of Chemistry, Sandusky, 1952

## REACTIONS WITH N-BROMOSUCCINIMIDE.

### I. OXIDATION OF ALCOHOLS

by

VUKIĆ M. MIĆOVIĆ, RASTKO I. MAMUZIĆ and MIHAILO  
LJ. MIHAILOVIĆ

Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, Beograd

(Received September 15, 1957)

The reaction of *N*-bromosuccinimide with various alcohols, in anhydrous solvents, has been studied and the following results have been obtained.

Secondary aliphatic, alicyclic and aromatic alcohols, when heated with *N*-bromosuccinimide in carbon tetrachloride, are converted to the corresponding ketones.

Primary aliphatic alcohols can give either aldehydes or esters of the starting alcohols with the acids derived from those alcohols, the course of the reaction depending on the nature of the alcohols and on the experimental conditions.

Primary aromatic alcohols are oxidized with one equivalent of *N*-bromosuccinimide to the corresponding aldehydes, whereas an excess of oxidizing agent will convert them to acids. Aromatic aldehydes, such as benzaldehyde, give also the corresponding acids, when treated with *N*-bromosuccinimide in boiling carbon tetrachloride.

The stability of *N*-bromosuccinimide in various solvents has been investigated.

The factors influencing the yields of the oxidations of alcohols with *N*-bromosuccinimide are discussed.

Although the first report on *N*-bromosuccinimide appeared in 1893 (1), it was not until 1942, following the work of Ziegler and his collaborators (2), that this compound found application as a specific reagent for the introduction into alkenes of a bromine atom in the allyl position adjacent to a double bond and for the bromination of aromatic side chains.

However, *N*-bromosuccinimide and other *N*-halogenated amides and imides have, in addition, been used in certain cases for the oxidation of alcohols. Thus, Bender (3), in 1886, mentioned that *N*-chloro-*N*-phenylacetamide reacted vigorously with ethanol, and a

oxidize, in aqueous solution, primary and secondary, but not tertiary alcohols (e. g. trimethylcarbinol). These authors did not, however, investigate the nature of the reaction products. *Chattaway* and *Orton* (5, 6) prepared several *N*-chloro- and *N*-bromoacyl anilides and reported that they reacted easily with ethanol to give various products, such as *N*-unsubstituted acyl anilides, ethyl bromide, acetaldehyde and ethyl acetate. *N*-Bromophthalimide (7) as well as 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin (8) have also been reported to undergo change in contact with ethanol, the hydantoin being converted in this reaction to the chlorine-free compound (8). *Reich* and *Reichstein* (9), and later other authors (10), have used *N*-bromoacetamide, in aqueous solutions of *tert*-butanol, acetone, dioxane, methanol or methanol-ether (with or without additional pyridine), to oxidize selectively secondary hydroxyl groups of steroid compounds to carbonyl functions. In some cases, these oxidations have been carried out in anhydrous media (11), such as dry *tert*-butanol-pyridine and dry *tert*-butanol-methylene chloride-(pyridine). The same *N*-brominated amide, in benzene solution and with additional pyridine, was found to oxidize primary and secondary aromatic alcohols to aldehydes and ketones, at room temperature (12). The reaction did not take place (or proceeded in only very low yields) in those cases in which the aromatic nucleus was separated by one and more methylene groups from the carbon atom bearing the hydroxyl group. The oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde has also been effected with *N*-chlorophthalimide (13), 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin (14), and *N*-bromophthalimide in aqueous solution (15). The latter compound in aqueous acetone (16), as well as 3-bromo-5,5-dimethylhydantoin and 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin, in aqueous *tert*-butanol (17), has been shown to oxidize alcohol groups of steroid compounds to carbonyl functions.

*Hebbelynck* and *Martin* (18, 19, 20), and *Grob* and *Schmid* (21, 22), have studied the action of *N*-chlorosuccinimide on primary and secondary alcohols, using various anhydrous solvents, such as benzene, carbon tetrachloride, chlorobenzene, trimethylcarbinol and pyridine. They found that primary and secondary aromatic alcohols, as well as alicyclic secondary alcohols, were oxidized to the corresponding carbonyl compounds, whereas tertiary alcohols were isolated unchanged (18—22); that primary aliphatic alcohols reacted with *N*-chlorosuccinimide to give esters of the alcohol used with the acid derived from that alcohol (22); and that benzaldehyde was converted to benzoyl chloride, which was not isolated but directly hydrolysed to benzoic acid (18, 19). In aqueous *tert*-butanol solution, *N*-chlorosuccinimide in excess has been reported to oxidize the 3 $\alpha$ -hydroxyl group of pregnane derivatives, with simultaneous chlorination at C-4 (17).

*N*-Bromosuccinimide was found to react in a similar manner.

applied this reaction for selective oxidations of polyhydroxylic compounds. In a few cases, non-aqueous solvents, such as *tert*-butanol-pyridine (17) or *tert*-butanol — methylene chloride — pyridine (29), have been used for these oxidations. Recently, ascorbic acid has been dehydrogenated to dehydroascorbic acid, by means of *N*-bromosuccinimide in aqueous solution (31). In anhydrous organic solvents, such as carbon tetrachloride, benzene, and chloroform, primary and secondary aromatic alcohols, secondary aliphatic and secondary alicyclic alcohols have been oxidized to the corresponding aldehydes and ketones, generally in good yields (15, 32—36). In contrast to aliphatic  $\alpha$ -hydroxy acids, which were degraded by *N*-bromosuccinimide in boiling aqueous solution to aldehydes and ketones containing one carbon less than the starting products (37),  $\alpha$ -hydroxy esters, with two moles of the same reagent and in carbon tetrachloride, were converted to the corresponding  $\beta$ -bromo- $\alpha$ -keto esters (38); by addition of pyridine to the reaction mixture containing equimolar quantities of  $\alpha$ -hydroxy esters and *N*-bromosuccinimide, bromine-free keto esters were obtained (36). The different color changes during the reaction of *N*-bromosuccinimide with primary, secondary and tertiary alcohols (in carbon tetrachloride) have been proposed as tests for distinguishing between these compounds (39).

We have undertaken a systematic study of the reaction between *N*-bromosuccinimide and compounds containing oxygen functions; in the present paper are described the results obtained with various alcohols.

Secondary aliphatic, alicyclic and aromatic alcohols, when heated with *N*-bromosuccinimide in carbon tetrachloride solution, were converted to ketones, in yields ranging from 33—83% (see table I). It should be noted that upon heating  $\alpha$ -phenylethyl alcohol with one mole of *N*-bromosuccinimide, for one hour and in the presence of pyridine, acetophenone was obtained in good yield, whereas Kruse and collaborators (38) obtained a 44% yield of the corresponding  $\alpha$ -bromo ketone, i. e. phenacyl bromide, by refluxing the alcohol for five hours with two moles of the oxidizing agent, and in the absence of a proton acceptor\*. Barakat, *El-Wahab* and *El-Sadr* (32) have recently reported the oxidation of benzoin and benzhydrol to benzil and benzophenone, in carbon tetrachloride solution and without addition of pyridine, in yields of 95% and 55—60%, respectively.

Tertiary aliphatic alcohols, such as trimethylcarbinol (*tert*-butanol), were not attacked by *N*-bromosuccinimide in carbon tetrachloride. Tertiary aromatic alcohols (triphenylcarbinol) have also been reported to resist attack under similar conditions (32).

Primary alcohols, however, were found to give either aldehydes or esters of the starting alcohols with the corresponding acids derived from those alcohols, the course of the reaction depending on the nature of the starting products and on the experimental conditions. The lower aliphatic alcohols, ethanol and 1-propanol, were oxidized by *N*-bromosuccinimide to acetaldehyde and propionalde-

hyde, respectively, at room temperature with excess alcohol as solvent. The aldehydes were obtained in low yields (see table I) and were accompanied by other substances which, by analogy with the related work of other authors (5, 6, 36), could be esters, bromides or bromo aldehydes, but which were not further investigated\*. However, by conducting the reaction in boiling carbon tetrachloride, with or without addition of pyridine, 1-propanol and 1-butanol were not converted to aldehydes, but furnished, instead, esters of these alcohols, with propionic and butyric acids, respectively. Higher primary aliphatic alcohols, such as 3-methyl-1-butanol (isoamyl alcohol), 1-heptanol, 1-octanol and cetyl alcohol, were oxidized, similarly, to the corresponding esters, in yields ranging from 24—91% (see table I). At room temperature, in carbon tetrachloride or without solvent and with or without additional pyridine, 1-heptanol did not react with *N*-bromosuccinimide (or only in traces), and even after 5 days only unchanged starting material could be recovered.

This would point to the following conclusion: In contrast to the first members of the series, such as methanol, ethanol and 1-propanol, which can react with *N*-bromosuccinimide in both ways, depending upon experimental conditions, to give either aldehydes or esters, higher primary aliphatic alcohols are not oxidized, at room temperature, to aldehydes or any other products; when heated in carbon tetrachloride the higher alcohols follow a single reaction path to furnish the corresponding esters. The rather low yields (24 and 37%) of ester obtained with cetyl alcohol may be due, in part, to the difficulty in separating unreacted alcohol from the oxidation products.

It is of interest to note that despite the low yield (30%) of ester obtained in the oxidation of  $\beta$ -phenylethyl alcohol, no aldehyde was found in the reaction mixture. This example demonstrates that the benzene ring, which in the reaction of primary aromatic alcohols with *N*-bromosuccinimide promotes the formation of aldehydes (see below), becomes far less influential in the course of the oxidation when it is not adjacent to the carbon atom bearing the hydroxyl group.

In addition to esters, the reaction between aliphatic primary alcohols and *N*-bromosuccinimide usually afforded a certain amount of unchanged starting alcohol, as well as brominated and high-boiling non-brominated condensation products.

Benzyl alcohol, representing primary aromatic alcohols, was smoothly oxidized by *N*-bromosuccinimide in boiling carbon tetrachloride to benzaldehyde, in contrast to the heterocyclic compounds, furfuryl alcohol and  $\beta$ -pyridylcarbinol, which furnished the corresponding aldehydes in only very low yields. In addition, the oxidation of benzyl alcohol with one mole of *N*-bromosuccinimide afforded a small amount of benzoyl bromide, which was hydrolyzed and

*N*-bromosuccinimide, under identical conditions, a 50% yield of benzoic acid was obtained. With an excess of oxidizing agent (3 moles per mole of alcohol) it was possible to convert benzyl alcohol directly to benzoic acid, in 65% yield. *Brown* and *Newbold* (33) have reported similar results with substituted primary aromatic alcohols.

Table I  
Reactions of Alcohols with *N*-bromosuccinimide

Alcohol	Solvent	Equivalents of NBS a)	Pyridine b)	Product obtained	Yield in %
Ethanol e)	Ethanol	d)	—	Aldehyde e)	21,4
1-Propanol	1-Propanol	d)	—	Aldehyde	12,3
1-Propanol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ester	33,3
1-Propanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	27,6
1-Butanol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ester	53,2
1-Butanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	44,4
3-Methyl-1-butanol f)	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	43,4
1-Heptanol	Ether	1	+	Ester	12,9
1-Heptanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	55,0
1-Heptanol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ester	67,8
1-Heptanol	CCl <sub>4</sub>	2	+	Ester	66,1
1-Heptanol	CCl <sub>4</sub>	2	—	Ester	91,2
1-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	57,3
1-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ester	63,5
1-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1,5	+	Ester	67,8
1-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1,5	—	Ester	75,0
1-Octanol	CCl <sub>4</sub>	2	—	Ester	80,7
Cetyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ester	24,2
Cetyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	2	—	Ester	36,7
β-Phenylethyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ester	30,0
β-Phenylethyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	—	g)	—
Benzyl alcohol b)	CCl <sub>4</sub>	1	+	Aldehyde	75,5
Benzyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Aldehyde d)	69,2
Benzyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	3	—	Acid i)	65,0
Furfuryl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Aldehyde	8,3
Furfuryl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	—	g)	—
β-Pyridylcarbinol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Aldehyde	6,3
2-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ketone	55,7
2-Octanol	CCl <sub>4</sub>	1,5	+	Ketone	74,0
α-Phenylethyl alcohol k)	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ketone	80,3
α-Phenylethyl alcohol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ketone	74,4
Benzhydrol l)	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ketone	70,3
Benzhydrol	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ketone	70,3
Benzhydrol	CCl <sub>4</sub>	1,5	+	Ketone	83,2
Benzoin m)	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ketone	51,7
Benzoin	CCl <sub>4</sub>	1	—	Ketone	37,1
Benzoin	CCl <sub>4</sub>	1,5	+	Ketone	53,3
Cyclohexanol n)	Ether	1	+	Ketone	32,7
Cyclohexanol	CCl <sub>4</sub>	1	+	Ketone	34,8
Cyclohexanol	CCl <sub>4</sub>	1,5	+	Ketone	40,1
Benzaldehyde o)	CCl <sub>4</sub>	1	—	Acid	49,5

a) NBS = *N*-bromosuccinimide; number of equivalents per mole of alcohol.

b) When the reaction was run in the presence of pyridine (+), an amount equivalent (in moles) to NBS was used. c) Oxidized previously by *Barakat* and *Mousa* in 51% yield (15). d) At room temperature; a large excess of starting alcohol was used. e) All the aldehydes were determined quantitatively in the form of their 2,4-dinitrophenylhydrazones. f) Oxidation with *N*-chlorosuccinimide in carbon tetrachloride afforded the ester in 40% yield (22). g) Only brominated resinous products were obtained. h) Oxidized previously.



absence of solvent (66%) (15) and in carbon tetrachloride (21), with *N*-chlorosuccinimide in pyridine (74%) (18, 19), in chlorobenzene (74%) (18,19), and in benzene (89%) (21, 22), and also with *N*-bromoacetamide in benzene solution (75%) (12). i) Benzoyl bromide was formed as by-product; it was hydrolyzed and isolated in the form of benzoic acid, in 7,1% yield. With *N*-chlorosuccinimide a 5% yield of benzoic acid was obtained (22). j) A small amount of benzaldehyde (15,3%) was also formed. k) With *N*-bromoacetamide in benzene solution the corresponding ketone was obtained in 80% yield (12). By using 2 moles of *NBS* in carbon tetrachloride,  $\alpha$ -phenylethyl alcohol yielded 44% of the bromo ketone, phenacyl bromide (38), whereas in the presence of pyridine a yield of 65% of acetophenone has been reported (36). l) Oxidized previously with *NBS* in carbon tetrachloride (55–60%) (32), with *N*-chlorosuccinimide in pyridine (77%) (19) and benzene (97%) (22), and with *N*-bromoacetamide in benzene solution (80%) (12). m) A yield of 95% has been reported for this oxidation (32). n) With *N*-chlorosuccinimide in benzene solution, a 50% yield was obtained (22); with *NBS* in carbon tetrachloride a yield of 61% has been reported (36). o) With *N*-chlorosuccinimide in benzene solution the same reaction gave 65% of benzoic acid (19).

A few oxidations were carried out in ether, but the yields were smaller, as compared with reactions run in carbon tetrachloride. It was suspected that one of the reasons for this difference in yields was due to the instability of *N*-bromosuccinimide in ether. Therefore, the stability of *N*-bromosuccinimide in various solvents was examined. As seen from table II, the decomposition of *N*-bromosuccinimide in ether and pyridine was quantitative after one hour of refluxing, whereas in benzene and particularly in carbon tetrachloride the compound was much more stable. The stability in carbon tetrachloride was not much reduced by adding one equivalent of pyridine. Similar results have been reported by *Grob* and *Schmid* for *N*-chlorosuccinimide (22).

Table II  
Decomposition of *N*-Bromosuccinimide at  
Reflux Temperatures

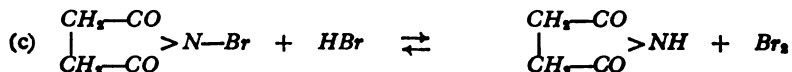
Solvent a)	% of undecomposed <i>NBS</i> after one hour b)
Ether	0,0
Benzene	45,0
Carbon tetrachloride	98,3
Pyridine	0,0
Carbon tetrachloride — pyridine c)	88,2

a) All solvents were anhydrous. b) Undecomposed *NBS* was determined iodometrically (see experimental part). c) An amount of pyridine equivalent (in moles) to *NBS* was added.

The stoichiometry of the oxidation of alcohols to carbonyl compounds or esters by means of *N*-bromosuccinimide can be represented by equations (a) and (b). Accordingly, it would appear that in both cases one mole of alcohol should consume one mole of *N*-bromosuccinimide.

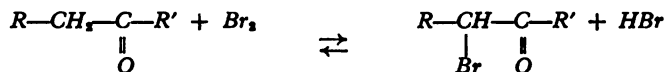


It was found, however, that the yields were usually improved by using 1,5 or 2 moles of the bromo imide. This was probably due to the fact that hydrobromic acid, liberated in the course of the reaction (equations (a) and (b)), reacted with unchanged *N*-bromosuccinimide, evolving bromine, and thus destroying a part of the oxidizing agent (equation (c)).

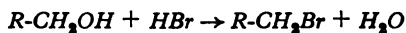


Bromine was actually detected during reactions of alcohols with *N*-bromosuccinimide. The formation of bromine from this compound and hydrobromic acid, in other instances, has been reported by *Miescher* and collaborators (40, 41), and by *Barnes* (42), while hydrochloric acid and *N*-chloroamides have been found to give chlorine (43, 22). Further, the acid-catalyzed aromatic electrophilic rearrangements of *N*-halogeno amides have also been shown to involve the intermediacy of halogen.\*

Moreover, the bromine so formed would probably react, in part, with the products in the reaction mixture to give brominated compounds.\*\*



In fact, it was observed that when oxidations were carried out in carbon tetrachloride, in the absence of pyridine, a certain amount of brominated material usually accompanied the final products\*\*\*. In addition, hydrobromic acid can react with the hydroxyl group of the starting alcohols and convert them to bromides, as demonstrated by the presence of benzyl bromide among the reaction products of benzyl alcohol and *N*-bromosuccinimide.



By running the reaction in the presence of pyridine, however, the liberated hydrobromic acid is bound as soon as it is formed. Consequently, the acidolysis of *N*-bromosuccinimide (equation (c)) as well as the formation of bromides from hydrobromic acid and the alcohol is suppressed, and the products thus obtained are essentially brominefree

\* *C.K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953, pp. 603—610.

\*\* Although direct bromination of ketones with *N*-bromosuccinimide has been reported (44), an observation which would also account for the consumption of more than one mole of bromo imide per mole of alcohol, bromination of ketones and esters with *N*-bromosuccinimide in boiling carbon tetrachloride (in the absence of light and peroxides) proceeded only with difficulty or failed, unless hydrobromic acid was added to the mixture. It should be noted, however, that even oxidations of alcohols which were performed in the presence of pyridine afforded a certain amount, although very small, of brominated material. This fact would suggest that direct bromination did take place to a certain extent. See also reference 36.

and considerably more easy to purify\*. For that reason it is advisable, when possible, to carry out oxidations of alcohols and other hydroxy compounds with *N*-bromosuccinimide in the presence of a proton acceptor, such as pyridine.

It should be noted, finally, that most oxidations of primary aliphatic alcohols carried out in the presence of pyridine, gave esters in slightly lower yields as compared to those obtained in oxidations without addition of the base (see table I). This fact could be explained either by assuming that pyridine in boiling carbon tetrachloride in the presence of alcohol destroys a part of the oxidizing agent (a part which would have to be greater than the amount of *N*-bromosuccinimide destroyed in carbon tetrachloride-pyridine alone (see table II)), or, more likely, that pyridine (or the corresponding cation) catalyzes the formation of high-boiling condensation products.

### *Experimental part*

Melting points and boiling points are not corrected.

*Preparation of NBS\*\*.* — *NBS* was prepared according to the procedure of Ziegler and collaborators (2). The crude product, obtained in 75–80% yields, had a degree of purity not less than 97% (determined iodometrically; see below).

*Purification of NBS.* — The crude material (50 g) was added to 400 ml of boiling water with vigorous stirring and after practically all had dissolved (within no more than 2 minutes), the mixture was filtered into a preheated suction flask. Air was passed through the hot solution in order to remove excess bromine. The filtrate was cooled in ice water, the precipitate was collected by filtration and dried first on a porous plate and finally under reduced pressure at 40°. The yield of colorless *NBS*, m.p. 173° (slow heating), purity over 99%, amounted to 40 g (80%).

*Determination of bromine in NBS (45).* — The purity of the material was determined by mixing a weighed sample of *NBS* (about 0,1 g) with water, completing the volume to 100 ml with distilled water in a volumetric flask, adding 0,5 g of potassium iodide and 1 ml of glacial acetic acid, and titrating the liberated iodine against standard sodium thiosulfate, using as indicator a 1% (w./v.) starch solution.

*Determination of stability of NBS.* — A weighed sample of *NBS* (about 1 g) was added to a tenfold quantity of anhydrous solvent (ether, benzene, carbon tetrachloride, pyridine or carbon tetrachloride - pyridine), and the mixture was refluxed for one hour. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue dissolved in distilled water, the resulting solution transferred to a volumetric flask and the volume completed to 100 ml. Further treatment of 10 ml aliquots was performed as described above.

### *Oxidations with NBS*

*General procedure.* — The alcohol, *NBS*, pyridine (when the reaction was run in the presence of this base, an amount equivalent (+ 5%) in moles to *NBS* was used), and carbon tetrachloride were placed in a flask equipped with a sealed mechanical stirrer and reflux condenser, the apparatus being protected from atmospheric moisture by a  $CaCl_2$ -tube. The mixture was refluxed for one hour on the steam-bath with stirring. After cooling, 100 ml of water was added, and stirring

\* After this work was completed, *Stuckwisch, Hammer and Baul* (36) published a paper on the reaction of *N*-bromosuccinimide with secondary alcohols in anhydrous

was continued for one hour at room temperature. If any undissolved material was still present it was filtered off, and the carbon tetrachloride layer was separated and washed with dilute hydrochloric acid (only in the case when pyridine was used), aqueous sodium bicarbonate (10%) and water. After drying over anhydrous potassium carbonate, the solvent was evaporated and the residue was fractionated or recrystallized.

#### 1) Ethanol.

*Oxidation to aldehyde.* — The oxidation was carried out as described by Barakat and Mousa (15). *Acetaldehyde* was isolated from the reaction mixture in the form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 166,5° (168°)\*. Yield 21,4%.

#### 2) 1-Propanol.

*Oxidation to aldehyde.* — The oxidation was carried out as described by Barakat and Mousa for ethanol (15). *Propionaldehyde* was isolated from the reaction mixture in the form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 153° (154°). Yield 12,3%.

*Conversion to ester.* — (a) 9,0 g (0,15 mole) of 1-propanol and 26,7 g (0,15 mole) of NBS in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride gave 2,9 g of *n-propyl propionate*, b.p. 120—127°. Yield 33,3%. Upon hydrolysis of the ester, 1-propanol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 55° (57°), and propionic acid by conversion to its anilide, m.p. 105° (106°).

(b) The same oxidation, in the presence of 13,0 ml (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, afforded the ester in 27,6% yield.

#### 3) 1-Butanol.

*Conversion to ester.* — (a) 11,1 g (0,15 mole) of 1-butanol and 26,7 g (0,15 mole) of NBS in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride gave 5,75 g of *n-butyl-n-butyrate*, b.p. 163—169°. Yield 53,2%. Upon hydrolysis of the ester, 1-butanol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 59,5° (61°), and *n-butyric acid* by conversion to its anilide, m.p. 94,5° (96°).

(b) In the presence of 13,0 ml (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, 4,80 g (44,4%) of ester was obtained.

#### 4) 3-Methyl-1-butanol (isoamyl alcohol).

*Conversion to ester.* — 13,2 g (0,15 mole) of isoamyl alcohol, 26,7 g (0,15 mole) of NBS and 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, gave, in addition to a considerable amount of starting alcohol, 5,6 g (43,4%) of *isoamyl isovalerate*, b.p. 78—83°/15 mm, as well as high-boiling products. Upon hydrolysis of the ester, isoamyl alcohol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 54,5° (57°), and *isovaleric acid* by conversion to its anilide, m.p. 111° (113°).

#### 5) 1-Heptanol.

*Conversion to ester.* — (a) 17,4 g (0,15 mole) of 1-heptanol, 26,7 g (0,15 mole) of NBS and 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine in 150 ml of anhydrous ether furnished 13,2 g (75,9%) of unchanged 1-heptanol, m.p. 78—83°/13 mm, 2,2 g (12,9%) of *n-heptyl n-heptoate*, m.p. 133—137°/13 mm, and small amounts of higher boiling products. Upon hydrolysis of the ester, 1-heptanol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 62,5° (65°), and *n-heptoic acid* by conversion to its anilide, m.p. 69° (71°).

(b) The same oxidation in anhydrous carbon tetrachloride (150 ml) afforded 6,1 g (35,1%) of starting alcohol, m.p. 82—86°/16 mm, and 9,4 g (55,0%) of ester, b.p. 140—145°/16 mm.

\* The melting points in brackets, when no reference is cited, were taken from *A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co., London-New York-Toronto, 1948, and from *R. L. Shriner, R. C. Fuson and D. Y. ... The Systematic Identification of Organic Compounds*, Fourth Edition

(c) In carbon tetrachloride (150 ml) but in the absence of pyridine, there was obtained 4,1 g (23,5%) of unchanged 1-heptanol, m.p. 86—92°/20 mm, 11,6 g (67,8%) of *n*-heptyl *n*-heptoate, b.p. 139—145°/15 mm, and higher-boiling brominated products.

(d) The same quantity of alcohol was oxidized in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride with 53,4 g (0,30 mole) of *NBS* in the presence of 25,0 g (0,30 mole + 5%) of dry pyridine, to give 4,2 g (24,1%) of starting alcohol, b.p. 83—87°/16 mm, and 11,3 g (66,1%) of ester, b.p. 142—146°/16 mm. From the ester fraction, a small amount (0,2 g) of colorless precipitate was isolated. It proved to be *succinic anhydride*, m.p. 116° (120°).

(e) The same amounts of starting products as in (d), but in the absence of pyridine, gave 0,9 g (5,2%) of unchanged 1-heptanol, b. p. 86—88°/16 mm, 15,6 g (91,2%) of *n*-heptyl *n*-heptoate, b.p. 144—147°/16 mm, and brominated products.

#### 6) 1-Octanol.

*Conversion to ester.* — (a) 19,5 g (0,15 mole) of 1-octanol, 26,7 g (0,15 mole) of *NBS*, and 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, furnished 8,0 g (41,0%) of unchanged octanol, b.p. 105—110°/16 mm, and 11,0 g (57,3%) of *n*-octyl caprylate, b.p. 154—158°/16 mm. Upon hydrolysis of the ester, 1-octanol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 73° (74°), and caprylic acid by conversion to its anilide, m.p. 54,5° (57°).

(b) The same amounts of 1-octanol and *NBS*, but in the absence of pyridine, gave 12,2 g (63,5%) of ester, b.p. 156—160°/16 mm.

(c) With 40,0 g (0,225 mole) of *NBS* and 18,7 g (0,225 mole + 5%) of dry pyridine, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, 19,5 g (0,15 mole) of 1-octanol afforded 13,0 g (67,8%) of *n*-octyl caprylate, b.p. 156—160°/16 mm.

(d) The amounts used in (c), but without addition of pyridine, gave 14,4 g (75,0%) of ester, b.p. 155—161°/16 mm.

(e) 19,5 g (0,15 mole) of 1-octanol and 53,4 g (0,30 mole) of *NBS*, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, furnished 15,5 g (80,7%) of corresponding ester, b.p. 158—162°/16 mm.

#### 7) Cetyl alcohol.

*Conversion to ester.* — (a) A mixture consisting of 24,2 g (0,1 mole) of cetyl alcohol, 17,8 g (0,1 mole) of *NBS*, and 100 ml of anhydrous carbon tetrachloride was refluxed for one hour on the steam-bath, with stirring. Carbon tetrachloride was evaporated under reduced pressure and the solid residue triturated with anhydrous ether. Succinimide, which is insoluble in ether, was separated by filtration. After removal of the solvent from the filtrate, the solid mixture of cetyl alcohol and cetyl palmitate was dissolved in absolute ethanol and the solution was cooled to 0°. At this temperature the ester crystallized, while cetyl alcohol remained in solution. The precipitate was purified by repeated crystallization from absolute ethanol.

*Cetyl palmitate*, m.p. 50° (53—54°) (46), was obtained in 24,2% yield (5,8 g). Upon hydrolysis of the ester, cetyl alcohol was identified by conversion to its phenylurethan, m.p. 71° (73°), and palmitic acid by conversion to its anilide, m.p. 90,5° (91°).

(b) With 0,2 mole of *NBS* (35,6 g) in 100 ml of anhydrous carbon tetrachloride, 0,1 mole of cetyl alcohol (24,2 g) afforded 8,8 g (36,7%) of cetyl palmitate.

#### 8) $\beta$ -Phenylethyl alcohol.

*Conversion to ester.* — (a) A mixture consisting of 12,2 g (0,1 mole) of  $\beta$ -phenylethyl alcohol, 17,8 g (0,1 mole) of *NBS*, 8,3 g (0,1 mole + 5%) of dry pyridine, and 100 ml of anhydrous carbon tetrachloride, was refluxed for 2 hours on the steam-bath, with stirring. The precipitate was filtered off and washed with carbon tetrachloride. The residue, obtained from the filtrate upon evaporation of

(b) By running the oxidation in the absence of pyridine no ester was obtained. Distillation of the residue gave 6,1 g (50,0%) of starting alcohol, b.p. 106—112°/18 mm, and a considerable amount of higher-boiling brominated products.

#### 9) Benzyl alcohol.

*Oxidation to aldehyde.* — (a) The oxidation of 16,2 g (0,15 mole) of benzyl alcohol with 26,7 g (0,15 mole) of NBS, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride and in the presence of 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, was carried out as described in *General procedure*, and afforded 12,0 g (75,5%) of benzaldehyde, b.p. 73—75°/17 mm, which was identified by conversion to its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 236,5° (237°).

(b) Without addition of pyridine, a yield of 69,2% (11,0 g) of benzaldehyde, b.p. 90—95°/25 mm, was obtained.

(c) Oxidation (b) was repeated with a slight modification in the isolation procedure. After heating for one hour on the steam-bath, the mixture was cooled and succinimide separated by filtration. Carbon tetrachloride was evaporated on the steam-bath and the residue was distilled at atmospheric pressure. Only one fraction was obtained, boiling range 150—250°. It was subjected to steam-distillation. Benzaldehyde was isolated from the distillate by ether extraction (11,9 g of crude, undistilled product), whereas in the distillation flask, upon cooling, pure benzoic acid crystallized, m.p. 121° (121°). Yield 7,1% (1,4 g).

*Oxidation to acid.* — 2,16 g (0,02 mole) of benzyl alcohol was refluxed with 10,68 g (3 × 0,02 mole) of NBS in anhydrous carbon tetrachloride (60 ml) for one hour. The filtered mixture was evaporated on the steam-bath, and the residue heated with 20 ml of water for 30 minutes on the steam-bath and finally subjected to steam-distillation. Benzaldehyde was isolated from the distillate by ether extraction (0,315 g; 15,3%) and identified by conversion to its 2,4-dinitrophenylhydrazone m.p. 237° (237°). In the distillation flask, upon cooling, pure benzoic acid crystallized, m.p. 121° (121°). It was identified by conversion to its anilide, m.p. 160° (160°). The yield of acid was 65,0% (1,586 g).

#### 10) Furfuryl alcohol.

*Conversion to ester.* — (a) 9,8 g (0,1 mole) of furfuryl alcohol was refluxed with 17,8 g (0,1 mole) of NBS and 8,3 g (0,1 mole + 5%) of dry pyridine in anhydrous carbon tetrachloride (100 ml), for one hour on the steam-bath, with stirring. The mixture was evaporated under reduced pressure and the black resinous residue was subjected to steam-distillation. From the distillate, 0,8 g (8,3%) of furfural was isolated in the form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 230° (229°).

(b) In the absence of pyridine, oxidation of furfuryl alcohol afforded only traces of furfural.

#### 11) $\beta$ -Pyridylcarbinol.

*Oxidation to aldehyde.* — A mixture consisting of 8,2 g (0,075 mole) of  $\beta$ -pyridylcarbinol, 13,4 g (0,075 mole) of NBS, and 80 ml of anhydrous carbon tetrachloride was refluxed, with stirring, for one hour. The solid residue was dissolved, with cooling, in 50 ml of 20% aqueous potassium hydroxide and the resulting solution was extracted several times with chloroform. The organic layer was dried over anhydrous potassium carbonate, and chloroform was removed under reduced pressure. The residue was fractionated in a stream of nitrogen to furnish 0,50 g (6,3%) of  $\beta$ -pyridinecarboxaldehyde, b.p. 98—110°/15 mm, and 1,82 g (22,2%) of unchanged  $\beta$ -pyridylcarbinol, b.p. 143—145°/15 mm.  $\beta$ -Pyridinecarboxaldehyde was purified through its bisulfite compound (47) and identified by conversion to the corresponding phenylhydrazone, m.p. 157° (158°) (47);  $\beta$ -pyridylcarbinol was characterized in the form of its picrate, m.p. 158° (158°) (47).

#### 12) 2-Octanol.

*Oxidation to ketone.* — (a) The oxidation of 19,5 g (0,15 mole) of 2-octanol in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride with 26,7 g (0,15 mole) of NBS, in the presence of 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, was carried out as described. Distillation of the residue gave only one fraction (16,9 g), mixture of unchanged 2-octanol and

of 2-octanone. The ketone was isolated by conversion to the bisulfite compound and identified in the form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 56° (58°). The yield of 2-octanone amounted to 55,7% (10,7 g)\*.

(b) When an excess of NBS (40,0 g; 0,225 mole) was used, with an equivalent amount of dry pyridine (18,7 g; 0,225 mole + 5%), oxidation of 2-octanol (19,5 g; 0,15 mole) in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride afforded 17,1 g of a mixture, b.p. 68—76°/16 mm, which consisted of starting alcohol and 2-octanone. Isolation and identification of the ketone was carried out as in (a). Yield 74,0% (14,2 g)\*\*.

### 13) $\alpha$ -Phenylethyl alcohol.

*Oxidation to ketone.* — (a) 12,2 g (0,1 mole) of  $\alpha$ -phenylethyl alcohol, 17,8 g (0,1 mole) of NBS, 8,3 g (0,1 mole + 5%) of dry pyridine and 100 ml of anhydrous carbon tetrachloride gave 11,1 g of a fraction, b.p. 90—95°/15 mm, which consisted of a mixture of unchanged  $\alpha$ -phenylethyl alcohol and of acetophenone. The yield of ketone was determined by means of 2,4-dinitrophenylhydrazine and was found to be 80,3% (9,6 g). Acetophenone 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 236° (237°).

(b) The oxidation of  $\alpha$ -phenylethyl alcohol (same quantities as in (a)) in the absence of pyridine furnished 8,9 g (74,4%) of acetophenone.

### 14) Benzhydrol.

*Oxidation to ketone.* — (a) Benzhydrol (27,6 g; 0,15 mole), in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, was oxidized with 26,7 g (0,15 mole) of NBS, in the presence of 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, as described in *General procedure*. Benzophenone, b.p. 163—165°/11 mm, m.p. 48° (48°), was obtained in 70,3% yield (19,2 g). It was identified by conversion to its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 137° (137°).

(b) In the absence of pyridine, the oxidation of benzhydrol gave the same amount of benzophenone (70,3%).

(c) By using an excess of NBS (40,0 g; 0,225 mole), in the presence of dry pyridine (18,7 g; 0,225 mole + 5%), benzhydrol (27,6 g; 0,15 mole) in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride afforded 22,7 g (83,2%) of benzophenone, b.p. 165—167°/11 mm.

### 15) Benzoin.

*Oxidation to ketone.* — (a) 31,8 g (0,15 mole) of benzoin in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride was oxidized with 26,7 g (0,15 mole) of NBS, in the presence of 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, as described in *General procedure*. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the solid residue was recrystallized from ethanol to give 16,3 g (51,7%) of benzil, m.p. 95° (95°).

(b) The oxidation of 10,6 g (0,05 mole) of benzoin with 8,9 g (0,05 mole) of NBS in 50 ml of anhydrous carbon tetrachloride, in the absence of pyridine, furnished 3,9 g (37,1%) of benzil, m.p. 95°.

(c) 31,8 g (0,15 mole) of benzoin was treated with 40,0 g (0,225 mole) of NBS and 18,7 g (0,225 mole + 5%) of dry pyridine, in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, and converted to 16,8 g (53,3%) of benzil, m.p. 95°.

### 16) Cyclohexanol.

*Oxidation to ketone.* — (a) Cyclohexanol (15,0 g; 0,15 mole) was oxidized with 26,7 g (0,15 mole) of NBS, in the presence of 12,5 g (0,15 mole + 5%) of dry pyridine, using as solvent 150 ml of anhydrous ether, as described in *General procedure*. Distillation of the residue afforded only one fraction, b.p. 120—140° (8,7 g), which consisted of a mixture of cyclohexanol, cyclohexanone, and brominated products. By means of sodium bisulfite, 4,4 g of cyclohexanone was isolated from

rectly from the mixture) to its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m.p. 161° (162°), gave a yield of 32,7% (4,8 g) of ketone.

(b) The same amounts of reactants, but in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, furnished 8,4 g of a fraction, boiling at 65—70°/30 mm, from which cyclohexanone was isolated either through its bisulfite compound (4,9 g of ketone was obtained) or by conversion to the corresponding 2,4-dinitrophenylhydrazone (found 5,1 g of ketone; yield 34,8%).

(c) With an excess of *NBS* (40,0 g; 0,225 mole) in the presence of pyridine (18,7 g; 0,225 mole + 5%), cyclohexanol (15,0 g; 0,15 mole), in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride, afforded 5,9 g (40,1%) of cyclohexanone.

### 17) Benzaldehyde.

*Oxidation to acid.* — Benzaldehyde (15,9 g; 0,15 mole) was oxidized with 26,7 g (0,15 mole) of *NBS* in 150 ml of anhydrous carbon tetrachloride. The mixture was refluxed for one hour on the steam-bath, with stirring. The reaction started after 20 minutes of heating and was less vigorous than were the oxidations of alcohols. After cooling, the mixture was treated as described in 9) (c) to give 9,8 g (49,5%) of *benzoic acid*, m.p. 121° (121°).

## ИЗВОД

### Реакције с N-бромсукцинимидом

#### 1. Оксидација алкохола

од

Вукмића М. Мићовића, Растка И. Мамузића и Михаила  
Љ. Михаиловића

Проучаване су реакције N-бромсукцинимида с разним алкохолима у анхидрованим растварачима и добивени су следећи резултати.

- 1) Секундарни алифатични, алициклични и ароматични алкохоли се загревањем с N-бромсукцинимидом претварају у одговарајуће кетоне.
- 2) Примарни алифатични алкохоли дају алдехиде или естре полазних алкохола с киселинама које се из њих изводе, што зависи од природе алкохола и експерименталних услова.
- 3) Примарни ароматични алкохоли се оксидују једним еквивалентом N-бромсукцинимида у одговарајуће алдехиде, а вишак оксидационог средства их претвара у киселине. Ароматични алдехиди, као што је бензалдехид, такође дају одговарајуће киселине кад се третирају N-бромсукцинимидом у кључалом угљентетрахлориду.
- 4) Испитивана је постојаност N-бромсукцинимида у различитим растварачима.
- 5) Дискутовани су фактори који утичу на приносе при окси-



## Literature

1. Selivanow, T., Ber., **26**, 423 (1893)
2. Ziegler, K., Späth, A., Schaaf, E., Schumann, W., Winkelmann, E., Ann., **551**, 80 (1942)
3. Bender, G., Ber., **19**, 2272 (1886)
4. Selivanow, T., Ber., **25**, 3617 (1892)
5. Chattaway, F. D., Orton, K. J. P., Ber., **32**, 3573 (1899)
6. Chattaway, F. D., Orton, K. J. P., J. Chem. Soc., **75**, 1046 (1899)
7. Bredt, J., Hof, H., Ber., **33**, 21 (1900)
8. Biltz, H., Slotta, K. H., J. prakt. Chem. **113**, 248 (1926)
9. Reich, H., Reichstein, T., Helv. Chim. Acta, **26**, 562 (1943)
10. See, for example, Lardon, A., Helv. Chim. Acta, **30**, 597 (1947); Sarett, L. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1165 (1949); Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3935 (1949); Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5530 (1950); Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 118 (1951); Ehrenstein, M., Neumann, H. C., J. Org. Chem., **16**, 335 (1951); Kritchevsky, T. H., Garmaise, D. L., Gallagher, T. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 483 (1952); Fukushima, D. K., Kritchevsky, T. H., Eidinoff, M. L., Gallagher, T. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 487 (1952); Herzog, H. L., Oliveto, E. P., Jevnik M. A., Hershberg, E. B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4470 (1952); Florey, K., Ehrenstein, M., J. Org. Chem., **19**, 1174 (1954); Hanze, A. R., Fonken, G. S., McIntosh, Jr. A. V., Searcy, A. M., Levin, R. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3179 (1954); Jones, R. E., Kocher, F. W., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3682 (1954); Schlegel, W., Tamm, C., Reichstein, T., Helv. Chim. Acta, **38**, 1013 (1957); Clinton, R. O., Christiansen, R. G., Neumann, H. C., Laskowski, S. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6475 (1957)
11. Sarett, L. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1165 (1949); Ehrenstein, M., Barber, G. W., Gordon, M. W., J. Org. Chem., **16**, 349 (1951); Hershberg, E. B., Gerold, C., Oliveto, E. P., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3849 (1952); Oliveto, E. P., Gerold, C., Weber, L., Jorgensen, H. E., Rausser, R., Hershberg, E. B., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5486 (1953); Hanze, A. R., Fonken, G. S., McIntosh, Jr. A. V., Searcy, A. M., Levin, R. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3179 (1954)
12. Lecomte, J., Dufour, C., Compt. rend., **234**, 1887 (1952)
13. Gosselain, P., Emploi de la N-chlorophthalimide comme réactif de synthèse. Mémoire inédit. Université libre de Bruxelles (1949). See reference 15
14. Bogaert-Verhoogen D., Martin, R. H., Bull. soc. chim. Belges, **58**, 567 (1949)
15. Barakat, M. Z., Mousa, G. M., J. Pharm. Pharmacol., **4**, 115 (1952)
16. Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3935 (1949)
17. Hanze, A. R., Fonken, G. S., McIntosh, Jr., A. V., Searcy, A. M., Levin, R. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3179 (1954)
18. Hebbelynck, M. F., Martin, R. H., Experientia, **5**, 69 (1949)
19. Hebbelynck, M. F., Martin, R. H., Bull. soc. chim. Belges, **60**, 54 (1951)
20. Hebbelynck, M. F., Ind. chim. belge, **16**, 483 (1951); Chem. Abstr., **46**, 10127 (1952)
21. Grob, C. A., Schmid, H., Experientia, **5**, 199 (1949)
22. Grob, C. A., Schmid, H., Helv. Chim. Acta, **36**, 1763 (1953)
23. Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3938 (1949)
24. Fieser, L. F., Heymann, H., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2306 (1950)
25. Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5530 (1950)
26. Fieser, L. F., Rajagopalan, S., U. S. ~~2569~~ **300**, Sept. 25, 1951; Chem. Abstr., **46**, 1598 (1952)
27. Fieser, L. F., Rajagopalan, S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 118 (1951)

29. *Hershberg, E. B., Gerold, C., Oliveto, E. P.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3849 (1952)
30. *Romero, M. A.*, J. Org. Chem., **22**, 1267 (1957)
31. *Barakat, M. Z., El-Wahab, M. F. A., El-Sadr, M. M.*, Anal. Chem., **27**, 536 (1955)
32. *Barakat, M. Z., El-Wahab, M. F. A., El-Sadr, M. M.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1670 (1955)
33. *Brown, J. J., Newbold, G. T.*, J. Chem. Soc., 3648 (1953)
34. *Blair, J., Logan, W. R., Newbold, G. T.*, J. Chem. Soc., 2443 (1956)
35. *Petracek, F. J., Zechmeister, L.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1427 (1956)
36. *Stuckwisch, C. G., Hammer, G. G., Blau, N. F.*, J. Org. Chem., **22**, 1678 (1957)
37. *Barakat, M. Z., El-Wahab, M. F. A.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5731 (1953)
38. *Kruse, Jr., P. F., Geurkink, N., Grist, K. L.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5796 (1952)
39. *Kruse, Jr., P. F., Grist, K. L., Mc Coy, T. A.*, Anal. Chem., **28**, 1319 (1954)
40. *Wieland, P., Miescher, K.*, Helv. Chim. Acta, **30**, 1876 (1947)
41. *Meystre, C., Ehmann, L., Neher, R., Miescher, K.*, Helv. Chim. Acta, **28**, 1252 (1945)
42. *Barnes, R. A.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 145 (1948)
43. *Vassaliades, C.*, Bull. soc. chim. France, [5] **3**, 166 (1936)
44. *Schmid, H., Karrer, P.*, Helv. Chim. Acta, **29**, 573 (1946). See also *Djerassi, C.*, Chem. Revs., **43**, 271 (1948)
45. For microdetermination of bromine or chlorine in N-halogenated imides see *Barakat, M. Z., El-Wahab, M. F. A.*, Anal. Chem., **28**, 1973 (1954). See also *Biltz, H., Behrens, O.*, Ber., **43**, 1984 (1910); *Takizawa, T., Hoshiai, K.*, Mem. Inst. Sci. Ind. Research, Osaka Univ., **7**, 136 (1950); Chem. Abstr., **46**, 452 (1952); references 2 und 4
46. *Krafft, F.*, Ber., **16**, 3023 (1883)
47. *Pamisson, L.*, Helv. Chim. Acta, **24**, 24E (1941)



## OXINDOLE - 3 - ACETIC ACIDS

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and SLAVKO MIHAJLOVIĆ

Faculty of Science, Institute of Chemistry, Beograd

(Received September 4, 1957)

The stability of the lactam ring of free oxindole-3-acetic acids has been discussed and the reasons for the transformation of oxindole into quinoline ring have been offered.

By condensing isatin with azlactone of hippuric acid in glacial acetic acid, free  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic acid was obtained and this acid was the starting substance for the preparation of other substituted oxindole-3-acetic acids and their derivatives as well. Azlactone ring of this acid did not exhibit the usual stability of the unsaturated azlactones and it has been hydrolyzed already by boiling alcohols and water. The compounds of the saturated series were obtained by catalytic hydrogenation of the corresponding unsaturated esters with palladium black.

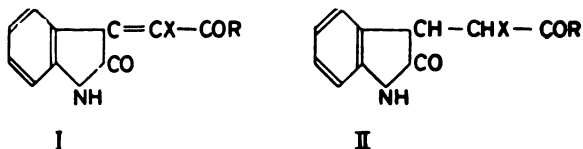
By the action of diluted alkalis at 70° the starting unsaturated acid was converted into  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic (oxindoleglyoxylic) acid which was shown to be an exceptionally stable oxindole-3-acetic acid having properties of a  $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketo acid and the conception that it had been a quinoline derivative was proved to be wrong. The saponification of same unsaturated acid, carried out in diluted alkalis at 0°, yielded, contrary to the existing experience, the unsubstituted  $\alpha$ -iminoacid.

The oxindole ring of the compounds obtained was found to be relatively stable and its transformation into the quinoline structure has occurred only when compounds with saturated side chain were in question.

The structure of the compounds obtained has been confirmed by comparative study of their infrared spectra.

During the past thirty to forty years the chemistry of oxindole-3-acetic acids has been the subject of a great number of discussions full of incorrect and erroneously generalized conclusions, that resulted from the relative instability of the oxindole ring which could have easily been transformed into the quinoline structure. For that reason, some authors ascribed the oxindole structure to the compounds

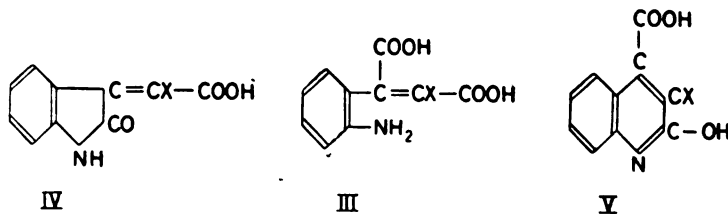
Oxindole-3-acetic acids and their derivatives of the general type: where  $X=H, OH, SH, CH_3, C_6H_5, NH_2, CN, CONH_2, CONHC_6H_5$  and  $COONH_4$ , and  $R=OH, OCH_3, OC_2H_5, OCH_2C_6H_5, NH_2, NHC_6H_5$  and  $ONH_4$ , were either synthesised or attempted to be synthesised from oxindole and ethyl (1, 2, 3) or benzyl oxalate (3),



acetaminoacrylic (3), and pyruvic acid (3); as well as by condensing isatin with phenyl-acetic acid (4) and its ethyl ester (5); malonic acid (6) and its ethyl ester (5, 7), amide (7), anilide (7), nitrile (7), and ammonium salt (7); cyanacetic ester (8, 9) and amide (5); rhodanine (10, 11); hydantoin (12—15); and 2-thio-5-thiazolidone (16).

The primary products, obtained in the course of these syntheses, were compounds of the expected isoindigoid structure, but on their saponification, the corresponding free acids could have been isolated only in exceptional cases.

When investigating the relative stability of the oxindole and quinoline rings, *J. A. Aeschlimann* (17) studied the reaction between isatin and malonic acid. In his opinion the cleavage of the oxindole ring afforded first *o*-aminophenyl-fumaric acid (*III*,  $X=H$ ) which could give two lactams: oxindolylidene-3-acetic acid (*IV*,  $X=H$ )



and 2-oxycinchoninic acid (*V*,  $X=H$ ). Since 2-oxycinchoninic acid was found always to be the final product of the reaction (5, 6, 7, 8, 12, 18), the author concluded that six-membered ring was more stable and that in the cleavage of oxindole structure and the subsequent closure of lactam ring, (from the corresponding *o*-aminophenyl-fumaric and succinic acids) the formation of quinoline structure would always be favoured.

*Aeschlimann's* interpretation of the mechanism of these trans-

be prevented in the presence of the free carboxylic group of the side chain. The conditions for the cleavage of the cyclic lactam linkage in oxindole-3-acetic acids are difficult to define precisely (they depend, nevertheless, on the nature of the substituents in side chain as well), but the isolation of the oxindoleglyoxylic acid (1, 2, 10, 16), whose structure, however, has been denied so far, and the success of *P. Julian* and coworkers (3) have pointed to the existence of conditions under which the carboxylic group of acetic acid could be set free without impairing the basic isoindigoid structure of the compound in question.

Having in mind all these studies we have assumed that the action of isatin on hippuric acid would produce a substance, which could be subjected to some changes in side chain without impairing the stability of the oxindole ring. In the present paper we will give our studies on the condensations of isatin with hippuric acid having thereby obtained the starting substance for the syntheses of other oxindole-3-acetic acids. On the other hand, the oxindole derivatives synthesized proved to be suitable for broader studies of reaction mechanism in that very interesting field where so many controversies have existed so far.

For our synthesis of the free oxindole-3-acetic acids, condensation of isatin with azlactone of hippuric acid in the presence of glacial acetic acid has been applied; thereby  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolydene-3-acetic acid (VI) was obtained in very good yields. When heated with acetic anhydride compound VI was converted into the corresponding azlactone VII ( $X=H$ ). By condensing isatin with azlactone of hippuric acid in the presence of acetic acid anhydride, a mixture of acid VI and azlactone VII ( $X=H$ ) was obtained; these two substances were difficult to separate by fractional crystallisation. But, under the same experimental conditions, acetylisatin gave only one product, acylated azlactone VII ( $X=COCH_3$ ) which was of a pronounced purple red colour, while azlactone VII ( $X=H$ ) was brilliant bronzedcoloured.

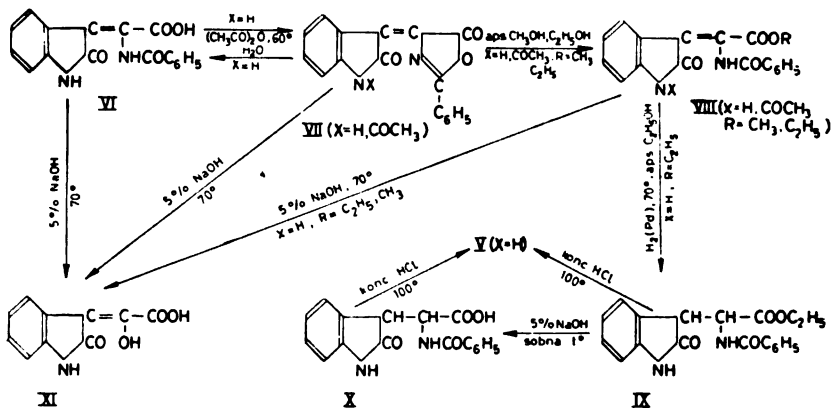
This method of synthesising acid VI and azlactone VII ( $X=H$ ) respectively does not represent the classical azlactone synthesis, but the direct preparation of acylated  $\alpha$ -aminoacrylic acids which could either not have been obtained or were obtained in very low yields by the azlactone method. On the basis of the previous studies of one of us (*Gj. St.*) who succeeded in preparing aryl-substituted  $\alpha$ -benzoylamino- $\beta$ -acetylamino- $\beta$ -arylpropionic acids (19) making use of the same method, we have concluded that the condensations of hippuric acid azlactone in glacial acetic acid could be used as a method for the preparations of acylamino acids with unstable azlactone ring.

Although the unsaturated azlactones were known to be very stable compounds, hydrolyzed only by the action of alkalis and acids (20), azlactone ring of acid VI was opened even when boiled with alcohols or water giving the corresponding esters VIII ( $X=H, COCH_3$ ;  $R=C_2H_5, CH_3$ ) and free acid VI respectively. The catalytic hydro-

ester of  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolyl-3-acetic acid (IX). Under the same experimental conditions the platinum black could be used instead of palladium as catalyst; in that case, however, the yields were found to be much lower and the time required for hydrogenation prolonged. The saturated ester IX was hidrolized by diluted sodium hydroxide even at room temperature giving the expected  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolyl-3-acetic acid (X). Unlike its unsaturated analogue, the acid X was found to be very stable at room temperature even when treated with 50% potassium hydroxide and conc. hydrochloric acid.

Debenzoylation was achieved with conc. *HCl* on elevated temperatures, but thereby the molecule was decomposed and 2-oxycinchonic acid (V,  $X=H$ ) formed.

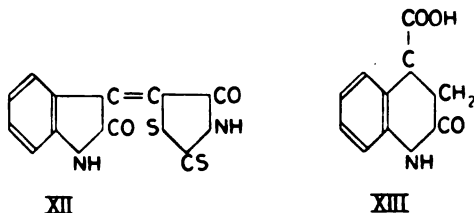
The structure of the compounds obtained was confirmed by the infrared spectra of esters VIII ( $X=H, R=C_2H_5$ ) and IX (tab. 1). The absorption maxima at  $1698\text{ cm}^{-1}$  in compound VIII ( $X=H, R=C_2H_5$ ) and  $1704\text{ cm}^{-1}$  in compound IX, were in full agreement with the absorption given for the lactam  $C=O$  group of 1-ethyl-3-methyloxindole (21), whereas they differed considerably from the value obtained for the characteristic absorption of  $C=O$  group in six-membered lactam ring of 2-oxycinchonic acid V ( $X=H$ ). The other two maxima found in the spectra in question belong very probably to the  $C=O$  stretchings of carboxy and benzoylamino groups. Although these values (tab. 1) were found to be shifted to the longer or shorter wavelengths respectively, in both cases the maxima appear in the spectral regions known to be characteristic for the  $C=O$  vibrations of secondary amides and esters.



Despite the fact that acylaminoacrylic acids and unsaturated azlactones were known not to be easily saponified into the ketoacids (usually six hour heating is required), the saponification of the ben-

for a short period; thereby  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic-acid (oxindole-3-glyoxylic, oxindole-oxalic) (XI) was obtained.

The first syntheses of acid XI were achieved at the same time by *W. Wislicenus* and *H. Bubeck* (1) and *C. Gränacher* and *A. Mahal* (10). *Wislicenus* and *Bubeck* started from oxindole and ethyl oxalate, while *Gränacher* and *Mahal* from rhodanal- $\beta$ -oxindole (XII), obtained by the condensation of isatin with rhodanine; the latter authors saponified compound XII thus obtaining  $\alpha$ -mercapto- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic acid (I,  $X=SH$ ,  $R=OH$ ) which yielded oxindoleglyoxylic acid XI. On reduction (*Clemmensen's* method) the acid XI gave, according to the authors, oxindoleacetic acid (II  $X=H$ ,  $R=OH$ ).



On the basis of identity of *Gränacher-Mahal's* „oxindole-3-acetic acid“ with 2-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acid (XIII) (obtained from isatin and malonic acid), *J. Aeschlimann* (17) concluded that *Gränacher's* mercapto acid (I,  $X=SH$ ,  $R=OH$ ), mentioned above, should be assigned the structure of quinoline derivative. In his opinion the alkaline hydrolysis of rhodanal- $\beta$ -oxindole (XII) must proceed with the opening of the lactam ring and formation of quinoline structure. For that reason he requested the revision of the structural formulas of all the compounds reported by *Gränacher* and *Mahal* to be obtained from mercapto acid, including the formula of oxindoleglyoxylic acid XI. Accepting *Aeschlimann's* suggestion *Gränacher*, in collaboration with *Kouniniotis* (11), restudied the saponification of rhodanal- $\beta$ -oxindole (XII) and concluded that his mercapto acid should be taken as 2-oxy-3-mercaptocinchoninic acid (V,  $X=SH$ ); therefore the structure of 2,3-dioxycinchoninic acid (V,  $H=OH$ ) was to be assigned to the oxindoleglyoxylic acid (XI).

But neither *Aeschlimann* nor *Gränacher* did take into consideration the work of *Wislicenus* and *Bubeck* (1) since they regarded the orange-yellow acid of *m. p.* 267—70° as dihydroxycinchoninic acid V ( $X=OH$ ). According to *Wislicenus* (1) 2,3-dihydroxycinchoninic acid was a colourless substance, melting at 180°, the structure of which was determined by converting it into 2,3-dihydroxyquinoline-4-carboxylic acid.



in colour and melting point with that of *Gränacher*, yielded oxindole as degradation product under the experimental conditions favouring the transformation of oxindole into quinoline ring far more than the reverse process.

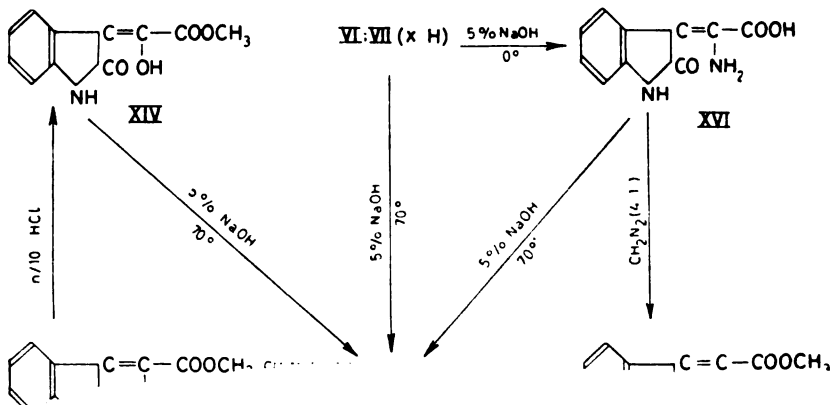
Despite the works of *L. Horner* (2) and *A. Cook* and *J. Pollock* (16) who, having prepared the keto acid XI, considered it an oxindole derivative, nobody has denied the quinoline structure of the acid XI proposed formerly by *Aeschlimann* (17) and *Gränacher* (11). Even in *Beilstein* it has been considered as dihydroxyquinoline acid V ( $X=OH$ ) (22).

Since the structure of acids XI esters is undoubtedly confirmed (3, 18) our route of preparing the methyl ester XIV by hydrolysis of methoxy derivative XV (obtained by the action of diazomethane on the free acid), offers a strong proof that the free acid XI has the oxindole structure as well.

The similarity of the infrared spectrum of  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic acid (XI) with the spectra of other known oxindole derivatives (tab. 1) as well as the differences found when comparing this spectrum with that of 2-hydroxycinchonic acid (V,  $X=H$ ) (tab. 1) gave further evidence that the acid in question was a substituted oxindole-3-acetic acid.

Though the alkaline degradation of  $\alpha$ -acylaminoacrylic acids and their azlactones yields exclusively the corresponding keto acids (23), we have succeeded to isolate  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -oxindolylidene- e. d.  $\alpha$ -imino- $\alpha$ -oxindolyl-3-acetic acid (XVI) by treating the free acid VI, its ester VIII and azlactone VII with 5% *NaOH* at room temperature. Imino acid XVI could be easily converted into the keto acid XI. By the action of diazomethane on imino acid XVI, the corresponding methyl ester XVII was obtained.

The unexpected isolation of the unsubstituted, relatively stable  $\alpha$ -imino acid XVI pointed to the existence of some analogy between the acid XI and  $\alpha,\gamma$ -diketoacids known to give the  $\alpha$ -imino derivati-



ves (24). The evidence for that analogy is found in the oxime of acid XI (obtained by the action of  $NH_2OH$  on the free acid (10) which undergoes ring closure to produce isoxazole ring a phenomenon quite usual for the oximes of  $\alpha, \gamma$ -diketoacids (24—26). Likewise the other homologues of this series (27, 28), the compound XI possessed enolic character which has been established. The enolic group which had a very pronounced acidity could be titrated in the presence of phenolphthalein as indicator. The above mentioned properties of oxindoleglyoxylic as an  $\alpha, \gamma$ -diketoacid, could not have been brought into relation with the quinoline structure of compound XI.

Moreover, acid XI, compared with other oxindole-3-acetic acids, could be considered to be of exceptional stability for its conversion into isomeric cinchoninic acid V ( $X=OH$ ) has not been reported so far. Since these transformations were found to occur when hydrogen or some other substituents ( $CH_3, C_6H_5, CONH_2, CN$  etc.) were present instead of  $OH$  group, the unexpected stability of oxindole ring in  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic acid (XI) could be attributed to the influence of  $\alpha$ -enolic group.

More definite conclusions concerning the nature of the influence mentioned above would require a more detailed study of the molecular structure. However, on the basis of the shifting of absorption maximum of enolic group of oxindoleglyoxylic acid from  $2,80 \mu$  to  $3,23 \mu$  in its infrared spectrum, it could be assumed that there existed a strong hydrogen bonding which might occur between the  $OH$  group and either  $\alpha$ -carbonyl of the oxindole ring or the carboxyl of the side chain. The existence of this bonding would have a negative effect on the ease of opening the oxindole ring on one hand, while on the other it would hinder the favoured formation of quinoline structure.

Table I  
Characteristic infrared frequencies of synthesized compounds

Compound	lactam CO-group		amide CO-group		ester CO-group		OH-group	
	$cm^{-1}$	$\mu$	$cm^{-1}$	$\mu$	$cm^{-1}$	$\mu$	$cm^{-1}$	$\mu$
1-ethyl-3-methyl -oxindole (21)	1701	5,88	—	—	—	—	—	—
VIII ( $X=H, R=C_6H_5$ )	1698	5,89	1669	5,99	1730	5,78	—	—
IX	1704	5,87	1645	6,08	1748	5,72	—	—
---	1700	5,85	—	—	—	—	—	—

## Experimental

The melting points are not corrected

1. *α-benzoylamino-α-oxindolylidene-3-acetic acid (VI)*. — In a three necked round bottomed flask (250 ml) fitted with a sealed mechanical stirrer, a short reflux condenser and protected from atmospheric moisture, hippuric acid (9 gr; 0,05 mole) was dissolved in a mixture of acetic anhydride (20 ml) and glacial acetic acid (20 ml) by heating the reaction mixture rapidly to 120°. The clear solution, thus obtained, was cooled to 60° and to it there was added the solution of isatin (7,3 gr; 0,05 mole) in glacial acetic acid cooled to the same temperature. (The latter was obtained by heating isatin with glacial acetic acid until completely dissolved.) The reaction mixture was stirred and heated to 60–70° for 10 hours. When cooled, the brown yellow powder separated was collected and washed with a little alcohol. The filtrate and washings were evaporated to one third and the additional amount of condensation product was filtered. The overall yield was 12,4 gr (80,5 %). When recrystallised from ethanol, yellow green crystals, melting at 263–5° with decomposition, were obtained.

Molecular weight obtained by titration : 306,9

Calculated for  $C_{17}H_{13}O_4N_2$  : 308

### Analysis:

Calculated for  $C_{17}H_{13}O_4N_2$ : C 66,23 %; H 3,89 %; N 9,09 %.

Found: C 66,49 %; H 4,04 %; N 9,24 %.

2. *Azlactone of α-benzoylamino-α-oxindolylidene-3-acetic acid (VII, X=H)*.

a) *Preparation from acid VI*. — In a flask connected with a sealed mechanical stirrer and protected from atmospheric moisture, a mixture of acid VI (3,1 gr, 0,01 mole) and acetic anhydride (100 ml) was stirred and heated to 60–65° for 8 hours. On cooling, the dark violet crystals (2,7 gr, 92,7 %) were filtered and washed with ether; m. p. 230–3° (decomp.). Recrystallisation from benzene (1 gr in 1 lit of solvent) yielded long bronze coloured needles melting at 231–3° (decomp.)

b) *Preparation from hippuric acid*. — Following the experimental procedure described for preparation of acid VI (see above), hippuric acid (9 gr; 0,05 mole) and isatin (7,3 gr; 0,05 mole) in acetic anhydride (120 ml) gave the condensation product (10,2 gr) which was found to be a mixture of azlactone VII ( $X=H$ ) (3,3 gr, 22,6 %) and acid VI (6,2 gr, 40,2 %). These substances were separated by fractional crystallisation from ethyl acetate and no depression in melting points were observed on admixture with azlactone VII ( $X=H$ ) and acid VI previously described.

### Analysis

Calculated for  $C_{17}H_{10}O_4N_2$ : C 70,34 %; H 3,44 %; N 9,65 %.

Found: C 70,61 %; H 3,24 %; N 9,84 %.

3. — *Azlactone of α-benzoylamino-α-N-acetyl-oxindolylidene-3-acetic acid (VII, X=COCH<sub>3</sub>)*. The condensation of acetylisatin (9,5 gr; 0,05 mole) with hippuric acid (9 gr; 0,05 mole) in acetic anhydride (120 ml) was carried out as described previously for azlactone VII ( $X=H$ ) (preparation a). Long crimson needles (13,4 gr, 79,1 %) melting at 256–7° with decomp. (recrystallized from benzene) were obtained.

### Analysis

Calculated for  $C_{18}H_{13}O_4N_2$ : C 68,67 %; H 3,61 %; N 8,43 %.

Found: C 68,42 %; H 3,55 %; N 8,55 %.

4. — *Esters of α-benzoylamino-α-oxindolylidene-3-acetic acid (VIII, X=H, COCH<sub>3</sub>; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*

a) — *Ethyl ester VIII (X=H, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*. — A mixture of ...

of the solution changed from dark red colour of the azlactone into light yellow of the ester. The reaction was over when no change in colour was noticed. To the hot solution warm water (100 ml) was added and the heating was prolonged for another half an hour. On cooling, the yellow needles (3,2 gr, 95,2 %) of ethyl ester VIII ( $X=H$ ,  $R=C_2H_5$ ) melting at 205—6° were collected.

#### Analysis

Calculated for  $C_{15}H_{16}O_4N_2$ : C 67,85 %; H 4,76 %; N 8,33 %.  
Found: C 67,69 %; H 4,76 %; N 8,57 %.

b) *Methyl ester VIII* ( $X=H$ ,  $R=CH_3$ ). — Following the experimental procedure described for ethylester VIII ( $X=H$ ,  $R=C_2H_5$ ), from azlactone VII ( $X=H$ ) (2,9 gr; 0,01 mole) and absolute methanol (200 ml), yellow needles of methyl ester VIII ( $X=H$ ,  $R=CH_3$ ), (3,0 gr, 93,1 %) melting at 238—9° (decomp.) were obtained.

#### Analysis

Calculated for  $C_{13}H_{14}O_4N_2$ : C 67,08 %; H 4,33 %; N 8,96 %.  
Found: C 67,28 %; H 4,41 %; N 8,55 %.

5. — *Ethyl ester of  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -N-acetyl-oxindolylidene-3-acetic acid* (VIII,  $X=COCH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ). — Following the experimental procedure described for ethyl ester VIII ( $X=H$ ,  $R=C_2H_5$ ), from azlactone VII ( $X=COCH_3$ ) (3,3 gr; 0,01 mole) and absolute ethanol (200 ml), yellow crystals of ethyl ester VIII ( $X=COCH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ) (3,2 gr, 90,6 %) melting at 170—1° (with decomp.) were obtained.

#### Analysis

Calculated for  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ : C 66,66 %; H 4,76 %; N 7,40 %.  
Found: C 66,39 %; H 4,89 %; N 7,61 %.

6. — *Ethyl ester of  $\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolyl-3-acetic acid* (IX). — At 70° heated solution of ethyl ester VIII ( $X=H$ ,  $R=C_2H_5$ ) (3,4 gr; 0,01 mole) in absolute ethanol (600 ml) was shaken in hydrogen atmosphere for 5—6 hours in the presence of palladium black as catalyst. When 215 ccm of hydrogen (reduced to standard temperature and pressure) were taken up the absorption was over (the theoretical value was 227 ccm). The alcoholic solution was filtered and palladium washed with alcohol and ether. The filtrate and washings were evaporated under reduced pressure and the residue (3,2 gr, 93,5 %) recrystallised from benzene; melting point 157—8°.

#### Analysis

Calculated for  $C_{19}H_{18}O_4N_2$ : C 67,45 %; H 5,32 %; N 8,28 %.  
Found: C 67,45 %; H 5,35 %; N 8,35 %.

7. —  *$\alpha$ -benzoylamino- $\alpha$ -oxindolyl-3-acetic acid* (X). — A mixture of ethyl ester IX (2 gr) and 5% aqueous sodium hydroxide (25 ml) was left at room temperature for two days. The alkaline solution was then cooled to 0°, acidified to congo red with 5% hydrochloric acid and allowed to stand for another 24 hours. The separated white crystals (1,7 gr, 92,8 %) of acid X were collected; m. p. 187—9°.

Recrystallisation from ethanol (0,1 gr in 1,7 ml of ethanol) furnished crystals with one mole of ethanol melting at 128—9°.

#### Analysis (for compound X with 1 mole ethanol)

Calculated for  $C_{19}H_{20}N_2O_6$ : C 64,04 %; H 5,62 %; N 7,86 %.  
Found: C 63,93 %; H 5,47 %; N 7,94 %.

When these crystals were dissolved in benzene the colourless crystals melting at 190—2° (acid X without ethanol) were separated.

Molecular weight obtained by titration: 313

for  $C_{17}H_{14}O_4N_2$  : 310

for compound X without ethanol)

8. — *2-hydroxy-cinchonic acid* ( $V, X=H$ ). — The acid  $X$  (1 gr) and conc. hydrochloric acid (30 ml) were refluxed at 115–20° for six hours. The reaction mixture was evaporated to dryness in vacuum and the residue treated several times with ether to remove the benzoic acid. In ether insoluble part was purified by dissolving it in 3% sodium bicarbonate, filtering and precipitating with hydrochloric acid. This operation was repeated many times. The yield was 0,3 gr (49,2 %). Recrystallised from ethanol; m. p. 230–3°.

A mixture of this acid with that obtained from isatin and malonic acid gave no depression in melting point.

Molecular weight obtained by titration: 186,7  
Calculated for  $C_{10}H_7O_2N$ : 189

#### Analysis

Calculated for  $C_{10}H_7O_2N$ : C 63,49 %; H 3,70 %; N 7,40 %.  
Found: C 63,94 %; H 3,97 %; N 7,42 %.

9. —  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetic (oxindoleglyoxylic, oxindoleoxalic) acid (XI). — The azlactone VII ( $X=H$ ) (2,9 gr; 0,01 mole) and 5% aqueous sodium hydroxide (100 ml) were heated on water bath to 60–70° till the evolution of ammonia ceased. The clear, warm solution was acidified to congo red with 5% hydrochloric acid and filtered. The precipitate, thus obtained, was suspended in a little water, enough ammonia was added to obtain clear solution which was heated to boiling. After two or three minutes ammonia was neutralized with equivalent amount of acetic acid, then boiled for an other 5 minutes and after adding some drops of hydrochloric acid, the reaction mixture was left to crystallise. The orange crystals separated were filtered (1,8 gr, 87,8 %). Recrystallised from ethanol, m. p. 267–9°. The alcoholic solution of acid XI, when treated with  $FeCl_3$ , gave a brown green coloration.

Neutralisation equivalent calcd. for a monobasic acid: 205  
Neutralisation equivalent obtained by titration in the presence of phenolphthalein as indicator: 103  
in the presence of bromophenolblue as indicator: 207,2

#### Analysis

Calculated for  $C_{10}H_7O_4N$ : C 58,53 %; H 3,41 %; N 6,82 %.  
Found: C 58,68 %; H 3,64 %; N 7,09 %.

10. — *Methyl  $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetate* (XV). — A solution of diazomethane (1,69 gr; 0,04 mole) in anhydrous ether (100 ml) was added to a suspension of acid XI (2 gr; 0,01 mole) in anh. ether (50 ml). After being kept at room temperature for an day, the reaction mixture was evaporated till 20 ml were left and set apart for crystallisation. The crystals obtained (1,6 gr; 79,2 %) were collected and recrystallised from 50% methanol.

The alcoholic solution of compound XV gave a negative  $FeCl_3$  test.

Saponification of compound XV by 0,1 N hydrochloric acid at room temperature yielded methyl ester XIV melting at 167–8° (decomp.) (in agreement with *Wislicenus* (1).

#### Analysis

Calculated for  $C_{12}H_{11}O_4N$ : C 61,80 %; H 4,72 %; N 6,00 %.  
Found: C 62,06 %; H 4,75 %; N 6,17 %.

11. —  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -oxindolylidene ( $\alpha$ -imino- $\alpha$ -oxindolyl)-3-acetic acid (XVI). — A mixture of azlactone VII ( $X=H$ ) (2,9 gr; 0,01 mole) and 5% aqueous sodium hydroxide (100 ml) was left in an ice bath for 24 hours and shaken occasionally. The clear solution, thus obtained, was acidified with diluted hydrochloric acid at 0° and the yellow green voluminous precipitate was filtered and washed with water until chloride ion could not be detected any more. The substance obtained (1,8 gr, 88,2 %), melting at 245–6° (decomp.), was recrystallised from ethyl acetate, but it had been precipitated from the

## Analysis

Calculated for  $C_{10}H_8O_2N_2$ : C 58,80 %; H 3,92 %; N 13,72 %.

Found: C 58,68 %; H 3,64 %; N 13,65 %.

12. — *Methyl  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -oxindolylidene-3-acetate* (XVII). — A solution of diazomethane (1,69 gr; 0,04 mole) in anhydrous ether (100 ml) was added to the suspension of acid XVI (2 gr; 0,01 mole) in anhydrous ether (50 ml). After one day standing, the solution was evaporated to 20 ml and left for crystallisation. The crystals thus separated were filtered and crystallised from ethyl acetate. On further evaporation a dark red oil was obtained which did not crystallise even after long keeping. There were obtained 0,8 gr (37,9 %) of ester XVII melting at 178—9° (decomp.)

The alcoholic solution of compound XVII gave a positive  $FeCl_3$  test.

## Analysis

Calculated for  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ : C 60,55 %; H 4,58 %; N 12,84 %.

Found: C 60,16 %; H 4,40 %; N 12,83 %.

Acknowledgements. — The authors thank gratefully to Mrs. R. Tasovac for the microanalyses; thanks are also due to D. Jeremić for the infrared measurements and for the help with their interpretation.

## ИЗВОД

## Оксиндол - 3 - сирћетне киселине

од

Ђорђа Стефановића и Славака Михајловића

Као примарни производи при синтезама оксиндол-3-сирћетних киселина већином се добивају очекивана једињења индигоидне структуре, али њихова сапонификација до слободних киселина остварена је само у извесним случајевима. Тешкоће изоловања слободних оксиндол-3-сирћетних киселина потичу од релативне нестабилности њиховог оксиндоловог прстена који се, под одређеним експерименталним условима, лако раскида и прелази у шесточлано лактамско језгро тј. стварају се одговарајуће хинолинске киселине. Стога су извесни аутори приписивали структуру оксиндолових деривата једињењима хинолинског типа, а с друге стране, негирало се постојање оксиндоловог прстена чак и онда кад су несумњиво биле у питању супституисане оксиндолсирћетне киселине.

Кондензацијом изатина с азлактоном хипурне киселине у глацијалној сирћетној киселини добива се  $\alpha$ -бензоиламино- $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетна киселина (VI) која загревањем с анхидридом сирћетне киселине даје азлактон (VII, X=H). Кондензација изатина и хипурне киселине по азлактонској методи даје смесу киселине и азлактона, али су приноси далеко слабији него по првој методи. Ацетилизатин, пак, под условима азлактонске синтезе даје директно чист азлактон (VII, X=COCH<sub>3</sub>).

Азлактон  $\alpha$ -бензоиламино- $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетне кис., као и његов ацетил дериват, не показује за незасићене азлактоне

Каталитичком хидрогенизацијом етилестра  $\alpha$ -бензоиламино  $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетне киселине, помоћу црног паладијума у апсолутном етанолу на  $70^\circ$ , квантитативно се добива засићени естар (IX) који се већ на собној температури, разблаженим алкалијама и киселинама, сапонификује до  $\alpha$ -бензоил-амино- $\alpha$ -оксиндолил-3-сирћетне киселине (X).

Покушај добивања оксиндолил-гликокола из засићене киселине X није успео, јер се дебензоилирање врши само загревањем с конц. HCl, при чему се деградира цео молекул и постаје 2-оксиндонинска киселина (V, X=H).

Насупрот одговарајућој засићеној киселини,  $\alpha$ -бензоил-амино- $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетна кис. (VI), као и њен азлактон и естар, губе бензоиламиногрупу дејством разблажених алкалија већ на  $70^\circ$  при чему се добива  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетна киселина (оксиндолглиоксилна, оксиндол-оксална) (XI).

Иако ова киселина често постаје при синтезама оксиндол-3-сирћетних киселина, неки аутори су оспоравали да је то оксиндолов дериват и против те негације њене структуре није досада изнесен супротан став. Како је изоиндигоидна структура њених естара несумњиво утврђена, наша синтеза метилестра ове киселине (XIV) хидролизом метоксидеривата (XV), добивеног дејством диазометана на киселину, може се сматрати као доказ да и слободна киселина припада оксиндоловој серији. Интрамолекуларно затварање изоксазоловог прстена дејством  $\text{NH}_4\text{OH}$  на киселину, затим њен јасно изражени енолни карактер и најзад, чињеница да се киселина приликом титрације у присуству фенолфталеина понаша као двобазна, указују на потпуну аналогију оксиндол-глиоксилне (XI) са  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дикетокиселинама, при чему функцију  $\gamma$ -кетогрупе врши карбонилна група лактамског прстена. На основу  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дикето-структуре ова киселина се мора схватити као оксиндолов дериват, јер изомерна хинолинска киселина чију су јој формулу приписивали не може имати ове особине.

Ако се сапонификација наших једињења незасићене серије (киселине VI, њеног естра и азлактона) помоћу алкалија врши на  $0^\circ$ , онда се као деградациони производ добива  $\alpha$ -амино- $\alpha$ -оксиндолилиден( $\alpha$ -имино- $\alpha$ -оксиндолил)-3-сирћетна киселина (XVI). Познато је да су несупституисане иминокиселине нестабилне те се изоловање овог једињења, деградацијом ациламиноакрилне киселине и незасићеног азлактона, може сматрати изузетком. Дејством диазометана на иминокиселину добивен је метилестар (XVII) који има таутомерне особине као и сама киселина.

Оксиндолов прстен синтетизованих киселина је релативно стабилан и трансформација у хинолинске деривате врши се само

синдолилиден-3-сирћетне кис., етилестра  $\alpha$ -бензоиламино- $\alpha$ -оксиндолил-3-сирћетне кис. и  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -оксиндолилиден-3-сирћетне кис. (табл. 1) са спектрима 2-оксицинхонинске киселине и неким, већ познатих и, спектрима оксиндолових једињења.

Природно-математички факултет  
Хемиски институт  
Београд

Примљено 4 септембра 1957

#### Literature

1. Wislicenus, W., Bubeck, N., Ann., **436**, 113 (1924)
2. Horner, L., Ann., **548**, 117 (1941)
3. Julian, P., Printy, H., Ketcham, R., Doone, R., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5306 (1953)
4. Gysae, G., Ber., **28**, 2484 (1893)
5. Zrike, E., Lindwall, H., J. Am. Chem. Soc., **58**, 49 (1936)
6. Schoeller, W., Schmidt, K., DRP. **431510**; C. **1928** II, 1462
7. Lindwall, H., Hill, A., J. Am. Chem. Soc., **57**, 735 (1935)
8. Yokoyama, M., J. Chem. Soc. Japan, **57**, 521 (1936); C. A. **1936**, 5204
9. Sumpter, W., Chem. Rev., **34**, 393 (1944)
10. Gränacher, C., Mahal, A., Helv. Chim. Acta, **6**, 467 (1923)
11. Gränacher, C., Kouninotis, C., Helv. Chim. Acta, **11**, 1241 (1928)
12. Hill, A., Henze, H., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2806 (1924)
13. Hill, A., Schultz, A., Lindwall, H., J. Am. Chem. Soc., **52**, 769 (1930)
14. Henze, H., Blair, C., J. Am. Chem. Soc., **55**, 4621 (1933)
15. Kotake, M., Paper Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, **6**, 61 (1927); C **1928** I, 66
16. Cook, A., Pollock, J., J. Chem. Soc., **1949**, 3007
17. Aeschlimann, J., J. Chem. Soc., **1926**, 2902
18. Sumpter, W., Miller, M., NellHendrick, L., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1037 (1943)
19. Stefanović, Gj., Stefanović, M., J. Org. Chem., **21**, 161 (1956)
20. Carter, H., Organic Reactions, Vol. III, 198 (1949)
21. Randall, H., Fowler, R., Fuson, N., Dangel, J., Infrared Determination of Organic Structures, D. Van Nostrand Comp., Inc. 1949, New York, 224
22. Beilsteins Handbuch der Org. Chem., II Ergänzungswerk, B. XII, 273 (1953)
23. Erlenmeyer, E. and collab., Ann., **307**, 70, 138, 146 1889)
24. Munnn, O., Bergell, C., Ber., **45**, 3040 (1912)
25. Claisen, L., Ber., **24**, 3900 (1891)
26. Couturier, N., C. R., 150, 928 (1910)
27. Brühl, J., J. prakt. Chem. **50**, 119 (1894)
28. Scheiber, J., Herold, P., Ber., **46**, 1105 (1913)





# ÜBER DIE REAKTION VON CHINOLINIMID UND N-SUBSTITUIERTEN CHINOLINIMIDEN MIT AMINEN

von

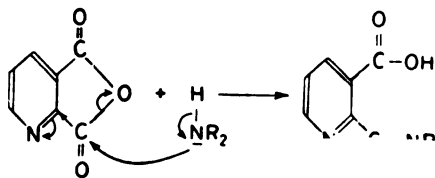
DJORDJE M. DIMITRIJEVIĆ und ŽIVORAD D. TADIĆ

Technologische Fakultät, Institut für Organische Chemie, Beograd

(Eingegangen den 28. September 1957)

Auf Grund einiger Betrachtungen über den Einfluss des Pyridinstickstoffatoms, sowie der Substituenten am Imidringstickstoffatom, auf die Reaktionsfähigkeit des Chinolinimids, beziehungsweise der *N*-substituierten Chinolinimide, wurden gewisse Voraussagen über den Verlauf der Reaktion dieser Verbindungen mit Aminen gemacht. Diese Voraussagen konnten auch experimentell bei der Ausführung dieser Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen in Benzol als unpolarem Lösungsmittel bestätigt werden.

In unseren früheren Arbeiten über die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit Aminen (1, 2, 3) haben wir gezeigt, dass das Stickstoffatom im Pyridinkern einen ganz bestimmten dirigierenden Einfluss auf den Verlauf dieser Reaktion ausübt. Wir hatten nämlich festgestellt, dass das unter der Einwirkung desamins stattfindende Öffnen des Anhydridrings immer in der Weise vor sich geht, dass die Bindung zwischen dem Anhydridringsauerstoffatom und dem  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoffatom gelöst wird, und somit immer nur die entsprechenden  $\alpha$ -*N*-substituierten Chinolinaminsäuren gebildet werden. Diesen dirigierenden Einfluss des Pyridinstickstoffatoms hatten wir unter Berücksichtigung des induktiven Effektes, welchen dieses im Molekül hervorruft, und welcher das Auftreten einer grösseren positiven Teilladung am  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoffatom im Vergleich zum  $\beta$ -Carbonylkohlenstoffatom zur Folge hat so dass das Amin als nucleophiles Reagens vorzugsweise an das  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoff gebunden wird, erklärt (3).



Beim Chinolinimid könnte man jedoch erwarten, dass infolge des Resonanzeffektes, welcher in Anbetracht der geringeren Elektronenaffinität des Imidstickstoffatoms und der grösseren Beweglichkeit seines einsamen Elektronenpaares im Vergleich zum Anhydridringsauerstoffatom hier mehr zum Ausdruck kommt, und welcher eine Verschiebung des Elektronenpaares vom Stickstoffatom zum  $\alpha$ -Carbonylsauerstoffatom und dadurch eine Herabsetzung seiner positiven Teilladung zur Folge hat, der dirigierende Einfluss des Pyridinstickstoffatoms auf den Reaktionsverlauf mit Aminen bedeutend geschwächt sein wird. Deshalb könnte man auch erwarten, dass bei dieser Reaktion die beiden isomeren *N*-substituierten Chinolinamide gebildet werden, wobei aber die Bildung des  $\alpha$ -Isomeren immer noch den Vorzug haben sollte.

Dem erwähnten Resonanzeffekt und dem dadurch bedingten schwächeren Hervortreten des elektrophilen Charakters der Carbonylkohlenstoffatome zufolge ist die Reaktionsfähigkeit des Chinolinimids sowie der *N*-substituierten Chinolinimide im Vergleich zum Chinolinsäureanhydrid bedeutend geschwächt, so dass man nun bei der Reaktion der Imide mit Aminen einen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten müsste, in Abhängigkeit von der Stärke des basischen Charakters des betreffenden Amins.

Während nämlich das Chinolinsäureanhydrid bereits mit allen Aminen (1, 2, 3), und sogar mit so schwach basischen wie das Diphenylamin (1), derart schnell reagiert, dass man qualitativ keinen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten kann, könnte man andererseits erwarten, dass das Chinolinimid mit schwach basischen aromatischen Aminen sehr schwer oder sogar überhaupt nicht in Reaktion treten wird.

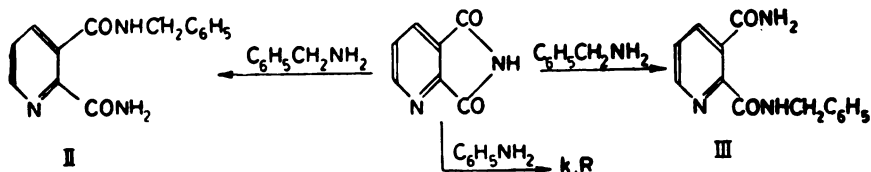
Weiterhin könnte man bei den *N*-substituierten Chinolinimiden auch einen bestimmten Einfluss des Substituenten am Imidringstickstoffatom auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Aminen erwarten.

Die *N*-alkylsubstituierten Chinolinimide würden wahrscheinlich mit Aminen ähnlich wie das unsubstituierte Chinolinimid reagieren, während man bei *N*-arylsubstituierten Chinolinimiden, bei denen das einsame Elektronenpaar am Imidringstickstoffatom in Konjugation mit den Elektronen des Arylrestes treten kann, wodurch die Wahrscheinlichkeit seiner Verschiebung zu den Carbonylkohlenstoffatomen verringert wird, ein dem Chinolinsäureanhydrid ähnlicheres Verhalten erwarten könnte.

Unsere Versuche haben die erwähnten Erwartungen bestätigt.

Durch Einwirkung von Benzylamin auf Chinolinimid (I) in Benzol als unpolarem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur wurden zwei Verbindungen mit derselben Molekularformel  $C_{14}H_{13}O_2N_3$  erhalten, von denen sich die in Alkohol schwerer lösliche, vom Schmp. 188°, welche mit geringerer Ausbeute erhalten wurde, identisch mit

dem in Alkohol leichter löslichem zweiten Isomeren, vom Schmp. 134—135°, welches mit viel grösserer Ausbeute erhalten wurde, die Formel des  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinamids (III) zuschreiben.

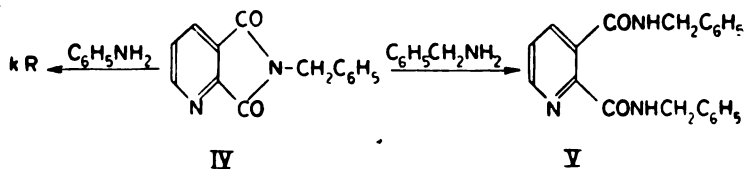


Wie ersichtlich, fand in diesem Falle, unter der Einwirkung von Benzylamin, die Imidringöffnung sowohl in der  $\alpha$ - als auch in der  $\beta$ -Stellung statt, so dass die beiden isomeren *N*-Benzylchinolinamide II und III erhalten wurden und zwar überwiegend das  $\alpha$ -Isomer.

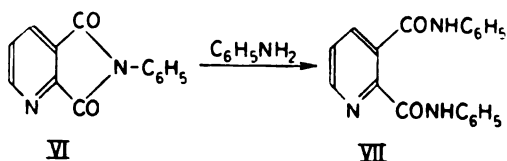
Unter denselben Bedingungen unter welchen das Chinolinimid mit Benzylamin ganz glatt reagiert, tritt es dagegen mit Anilin überhaupt nicht in Reaktion; aus einer Mischung von Chinolinimid und Anilin in Benzol wurden nach sechzehntägigem Stehen bei Zimmertemperatur die Ausgangsstoffe unverändert zurückgewonnen.

Ebensowenig reagiert das *N*-Benzylchinolinimid (IV), welches durch Behandeln von  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinaminsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wurde (3), mit Anilin bei Zimmertemperatur in Benzollösung. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach mehrtägigem Stehen wieder nur die Ausgangsstoffe zurückerhalten.

Mit Benzylamin hingegen reagiert das *N*-Benzylchinolinimid, unter den erwähnten Reaktionsbedingungen, ziemlich leicht unter Bildung von *N,N'*-Dibenzylchinolinamid (V). Aus dem Reaktionsgemisch wurde nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$  vom Schmp. 140°, erhalten, welche keine Schmelzpunktniedrigung mit dem, durch Erhitzen des Benzylammoniumsalzes der  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinaminsäure gewonnenen *N,N'*-Dibenzylchinolinamid (3), ergab.

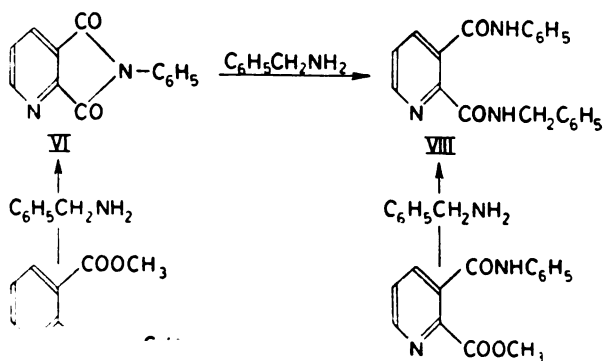


Das *N*-Phenylchinolinimid (Chinanil) (VI) reagiert jedoch unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen sowohl mit Benzylamin als auch mit Anilin. Die Reaktion mit Anilin verläuft sehr träge; erst nach zweiwöchentlichem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmer-



Mit Benzylamin reagierte das Chinanil (VI) jedoch viel rascher; bereits nach einer halben Stunde konnte aus der Reaktionsmischung eine Verbindung vom Schmp.  $149^{\circ}$  abgeschieden werden, für welche wir auf Grund ihrer Molekularformel  $C_{20}H_{17}O_2N_3$ , sowie auf Grund unserer früheren theoretischen Betrachtungen (3), und auch unter Berücksichtigung unserer experimentellen Ergebnisse in analogen Fällen, mit ziemlicher Sicherheit annehmen könnten, dass es sich um das  $\alpha$ -*N*-Benzyl- $\beta$ -*N*-Phenylchinolinamid (VIII) handelt, obgleich ein ganz sicherer experimenteller Beweis für die Konstitution dieser Verbindung noch nicht erbracht werden konnte. Zwar wurde erwartungsgemäss beim Einwirken von Benzylamin auf den Methylester der  $\beta$ -*N*-Phenylchinolinaminsäure (IX) eine Verbindung vom Schmp.  $149^{\circ}$  erhalten, welche sich als identisch mit unserer Verbindung erwies; es zeigte sich aber dass dieselbe Verbindung auch beim Einwirken von Benzylamin auf den Methylester der isomeren  $\alpha$ -*N*-Phenylchinolinaminsäure (X) gebildet wird.

Obgleich sich das Ergebnis dieser Reaktionen dadurch erklären liesse, dass die Reaktion von Benzylamin mit dem Ester IX direkt, mit dem Ester X aber unter Imidringbildung mit anschliessendem Öffnen des Imidrings in  $\alpha$ -Stellung, wobei das  $\alpha$ -*N*-Benzyl- $\beta$ -*N*-phenylchinolinamid (VIII) gebildet wird, verlaufen könnte (ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde bereits früher (4) bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Methylester der  $\alpha$ -*N*-Phenylchinolinaminsäure beobachtet und experimentell nachgewiesen), so bleibt doch der Ein-



wand bestehen, dass auch umgekehrt eine direkte Umsetzung des Esters X, und eine Imidringbildung mit nachträglichem Öffnen des Imidrings in  $\beta$ -Stellung bei dem Ester IX denkbar wäre, wobei das, dem Amid VIII isomere,  $\alpha$ -*N*-Phenyl- $\beta$ -*N*-benzyl-chinolinamid entstehen sollte.

Zum Schluss möchten wir noch unsere Feststellung erwähnen, dass Ammoniak ohne Wirkung weder auf das Chinolinimid, noch auf das *N*-Benzylimid, noch auf das *N*-Cyclohexylimid in Benzollösung bei Zimmertemperatur bleibt, während es mit *N*-Phenylchinolinimid sehr träge reagiert, wobei das  $\beta$ -*N*-Phenylchinolinamid in geringer Ausbeute gebildet wird, im Gegensatz zum Chinolinsäureanhydrid, welches unter den erwähnten Bedingungen mit Ammoniak sehr glatt, unter Bildung von  $\alpha$ -Chinolinaminsäure, reagiert (7).

Obgleich das Ammoniak in Bezug auf seinen basischen Charakter viel eher den aliphatischen als den aromatischen Aminen zu Seite gestellt werden kann, so spielt hier jedoch seine Schwerlöslichkeit in Benzol eine entscheidende Rolle, so dass die stark herabgesetzte Reaktionsfähigkeit des Chinolinimids, sowie der beiden anderen *N*-alkyl-substituierten Chinolinimide im Vergleich zum Chinolinsäureanhydrid hier zum Vorschein kommt. Der Einfluss des Phenylrestes als Substituenten am Imidringstickstoffatom lässt sich auch hier, ähnlich wie bei der Reaktion mit Anilin, erkennen.

Unsere frühere Feststellung dass sämtliche oben erwähnten Reaktionen in alkoholischer Lösung sehr glatt, unter Bildung der entsprechenden  $\beta$ -*N*-substituierten Chinolinamide in guter Ausbeute, verlaufen (4), findet ihre Erklärung in der viel grösseren Löslichkeit des Ammoniaks im Alkohol, sowie auch in der Möglichkeit, dass diese Reaktion im polaren Lösungsmittel auch nach einem anderen Reaktionsmechanismus verlaufen könnte (6).

### Experimenteller Teil

#### 1) $\beta$ -*N*-Benzylchinolinamid (II)

1 g Chinolinimid (7) wurde in 40 ml trockenen Benzol suspendiert, mit 2 ml Benzylamin versetzt und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei ging das Chinolinimid allmählich in Lösung, während sich andererseits ein voluminöser faserförmiger Niederschlag bildete, der abfiltriert und aus 40 ml heissen Alkohol umkristallisiert wurde. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde nach Eindampfen auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eine weitere Menge Kristalle gewonnen. Die beiden Niederschläge wurden vereinigt und nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,25 g, Schmp. 188° (Zers.). Die gewonnene Substanz gab mit dem, von uns früher dargestellten,  $\beta$ -*N*-Benzylchinolinamid (4) keine Schmp.-Erniedrigung.

#### 2) $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinamid (III)

Die vereinigten alkoholischen Filtrate aus dem vorhergehenden Versuch wurden am Wasserbad eingedampft; der Rückstand wurde aus 100 ml Benzol umkristallisiert. Es wurden 0,85 g Substanz erhalten, welche, aus 20 ml Alkohol umkristallisiert, bei 134—135° (Zers.) schmolz. Zur Analyse wurde 4 Stunden über  $P_2O_5$  bei 90° im Vakuum (15 mm Hg) getrocknet.

0,178 mg Substanz geben 52,37 mg  $CO_2$  und 10,37 mg  $H_2O$ .

## 3) Versuch der Umsetzung von Chinolinimid mit Anilin

0,5 g Chinolinimid wurden in 20 ml trockenem Benzol suspendiert und mit 1 ml Anilin versetzt. Die Substanz ging auch nach 16-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht in Lösung. Nach Zugabe von Petroläther wurde filtriert, die Kristalle mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Es wurden 0,5 g unveränderten Chinolinimid zurückgewonnen (Schmp. 232°; mit Chinolinimid vermischt zeigt keine Schmp.-Erniedrigung).

4) *N,N'*-Dibenzylchinolinamid (V)

0,5 g *N*-Benzylchinolinimid (IV), welches durch Behandeln von  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinaminsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde (3), wurden in 30 ml trockenem Benzol gelöst, mit 1 ml Benzylamin versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei fiel ein kristalliner Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurde. Die erhaltene Substanz, vom Schmp. 140°, gab mit *N,N'*-Dibenzylchinolinamid, welches durch Erhitzen des Benzylammoniumsalzes der  $\alpha$ -*N*-Benzylchinolinaminsäure erhalten wurde (3), keine Schmp.-Erniedrigung. Zur Analyse wurde 3 Stunden im Vakuum (15 mm Hg) bei 100° getrocknet.

3,520 mg Substanz gaben 0,376 ml  $N_2$  (23°, 738 mm Hg)

$C_{21}H_{19}O_2N_2$  Ber. N 12,17 %, Gef. N 11,96 %

5) Versuch der Umsetzung von *N*-Benzylchinolinimid (IV) mit Anilin

0,5 g *N*-Benzylchinolinimid wurden in 20 ml trockenem Benzol gelöst und mit 1 ml Anilin versetzt. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur, während dessen keine Veränderung bemerkt werden konnte, wurden 200 ml Petroläther hinzugefügt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfiel, welcher abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurde. Diese Kristalle, deren Menge 0,48 g betrug, zeigten den unveränderten Schmelzpunkt des *N*-Benzylchinolinimids, 164—165°. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Vakuum (15 mm Hg) bei 100° getrocknet.

4,700 mg Substanz gaben 0,507 ml  $N_2$  (26°, 747 mm Hg)

$C_{14}H_{16}O_2N_2$  Ber. N 11,76 %, Gef. N 12,10 %

6) *N,N'*-Diphenylchinolinamid (VII)

0,5 g *N*-Phenylchinolinimid (5, 8) wurden in 30 ml trockenem Benzol suspendiert und mit 1 ml Anilin versetzt, wobei das Phenylimid in Lösung ging. Nach 16-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Ausscheidung der ersten Kristalle bemerkt; nach weiteren 4 Tagen wurde zum Reaktionsgemisch Petroläther zugegeben, die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit Petroläther ausgewaschen. Ausbeute 0,69 g. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz schmolz bei 223—224°. Zur Analyse wurde 3 Stunden im Vakuum (15 mm Hg) bei 100° getrocknet.

4,880 mg Substanz gaben 12,908 mg  $CO_2$  und 2,094 mg  $H_2O$

3,338 mg Substanz gaben 0,402 ml  $N_2$  (23°, 747 mm Hg)

$C_{19}H_{15}O_2N_2$  Ber. C 71,91 %, H 4,77 %, N 13,24 %  
Gef. C 72,18 %, H 4,80 %, N 13,65 %

7)  $\alpha$ -*N*-Benzyl- $\beta$ -*N*-phenylchinolinamid (VIII)a) aus *N*-Phenylchinolinimid (VI)

1 g *N*-Phenylchinolinimid wurde in 30 ml trockenem Benzol suspendiert, mit 0,84 ml Benzylamin versetzt und zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das *N*-Phenylchinolinimid allmählich in Lösung ging. Der bereits nach einer halben Stunde auftretende weisse Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit dem vorher erhaltenen Benzol zweimal aus Benzol und mehrmals aus Propylalkohol

4,312 mg Substanz gaben 11,496 mg  $CO_2$  und 1,980 mg  $H_2O$   
 4,320 mg Substanz gaben 0,480 ml  $N_2$  (22°, 756 mm Hg)  
 $C_{10}H_{17}O_2N_2$  Ber. C 72,49 % H 5,17 % N 12,16 %  
 Gef. C 72,75 % H 5,14 % N 12,79 %

b) aus  $\beta$ -N-Phenylchinolinaminsäuremethylester (IX)

1 g Ester IX, welcher durch Umsetzen von Chinolinsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid mit Anilin dargestellt wurde (1), wurde in 100 ml trockenem Benzol suspendiert, mit 0,84 g Benzylamin versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei der Ester IX in Lösung ging. Die Lösung wurde abfiltriert, das Filtrat durch Abdampfen des Benzols auf ein Volumen von 40 ml eingeeengt und der dabei reichlich ausfallende weisse Niederschlag abfiltriert. Durch Eindampfen des Filtrats wurde eine weitere Menge Niederschlag erhalten; beide Niederschläge wurde vereinigt und aus Benzol umkristallisiert. Es wurden 1,18 g Substanz erhalten, welche aus Propylalkohol mehrmals umkristallisiert bei 149° schmolz, und mit der im Versuch a) gewonnenen Substanz vermischt, keine Schmp.-Erniedrigung zeigte. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Vakuum (15 mm Hg) bei 110° getrocknet.

5,136 mg Substanz gaben 0,578 ml  $N_2$  (22°, 756 mm Hg)  
 $C_{10}H_{17}O_2N_2$  Ber. N 12,68 %  
 Gef. N 12,95 %

c) aus  $\alpha$ -N-Phenylchinolinaminsäuremethylester (X)

1 g Ester X, welcher durch Umsetzen von Chinolinsäure- $\alpha$ -chlorid- $\beta$ -methylester mit Anilin dargestellt wurde (1), wurde in 30 ml trockenem Benzol gelöst, mit 0,84 ml Benzylamin versetzt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Daraufhin wurde das Benzol bei Zimmertemperatur abgedampft und der kristalline Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Es wurden 1,4 g Substanz erhalten, welche mehrmals aus Propylalkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 149°; Mischungen mit den in den Versuchen a) und b) erhaltenen Substanzen zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Vakuum (15 mm Hg) bei 110° getrocknet.

8) 4,046 mg Substanz gaben 0,441 ml  $N_2$  (22°, 752 mm Hg)

$C_{10}H_{17}O_2N_2$  Ber. N 12,68 %  
 Gef. N 12,48 %

8) Versuch der Umsetzung von Chinolinimid mit Ammoniak

0,5 g Chinolinimid (7) wurden in 40 ml trockenem Benzol suspendiert und trockener Ammoniak eingeleitet, zuerst unter Erwärmen am Wasserbad und nachträglich im Verlaufe von einer Stunde bei Zimmertemperatur. Aus dem Reaktionsgemisch wurde nur die unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen (Schmp. 233°; mit Chinolinimid vermischt zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung).

9) Versuch der Umsetzung von N-Benzylchinolinimid mit Ammoniak

0,5 g N-Benzylchinolinimid (3) wurden in 50 ml heissen trockenem Benzol gelöst und trockener Ammoniak eingeleitet, zuerst im Verlaufe von einer Stunde unter Erwärmen am Wasserbad und anschliessend während zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden 0,48 g unveränderter Ausgangssubstanz zurückgewonnen (Schmp. 164°; mit N-Benzylchinolinimid vermischt zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung).

10) Versuch der Umsetzung von N-Cyclohexylchinolinimid mit Ammoniak

0,5 g N-Cyclohexylchinolinimid, welches durch Behandeln der  $\alpha$ -N-Cyclohexylchinolinaminsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde (3), wurden in 50 ml trockenem, heissen Benzol gelöst und trockener Ammoniak eingeleitet, zuerst im Verlaufe von einer Stunde unter Erwärmen am Wasserbad und anschliessend während zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden 0,47 g unveränderter Ausgangssubstanz zurückgewonnen (Schmp. 101-102°; mit N-Cyclohexylchinolinimid vermischt zeigt keine Schmelz-



### 11) Versuch der Umsetzung von *N*-Phenylchinolinimid mit Ammoniak

1 g *N*-Phenylchinolinimid (5) (8) wurde in 40 ml heissen trockenem Benzol gelöst und trockener Ammoniak eingeleitet, zuerst im Verlaufe von einer Stunde unter Erwärmen am Wasserbad und anschliessend während zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden 0,8 g unveränderter Ausgangssubstanz zurückgewonnen (Schmp. 209°; mit *N*-Phenylchinolinimid vermischt zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung).

Das benzolische und alkoholische Filtrat wurden vereinigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heissem Benzol aufgenommen. Es blieb 0,15 g in Benzol unlöslicher Substanz zurück, welche nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 217° schmolz und mit dem von uns früher dargestellten  $\beta$ -*N*-Phenylchinolinimid (8) vermischt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Für die Ausführung der Mikroelementaranalysen sind wir Ing. *Mirko Pletić*, Assistent der Technologischen Fakultät, zum Dank verpflichtet.

## ИЗВОД

### О реакцији хинолинимиди и *N*-супституисаних хинолинимиди са аминима

од

**Борђа М. Димитријевића и Живорада Д. Тадића**

На основу неких разматрања о утицају азотовог атома пиридинског прстена и утицају супституената на азотовом атому имидног прстена на хемиску активност хинолинимиди односно *N*-супституисаних хинолинимиди учињена су извесна предвиђања о реакцијама ових имида са аминима. Ова су се предвиђања могла и експериментално да потврде изводећи ове реакције под благим условима у бензолу као неполарном растварачу.

Констатовано је да хинолинимид (I) реагује са бензиламином дајући оба изомерна *N*-бензилхинолинамида II и III и то претежно  $\alpha$ -изомер (III), а да међутим са анилином не ступа у реакцију. *N*-бензилхинолинимид (IV) реагује са бензиламином дајући *N,N'*-добензилхинолинамид (V); са анилином не реагује као ни хинолинимид. *N*-фенилхинолинимид (VI) реагује са анилином веома споро дајући *N,N'*-дифенилхинолинамид (VII), много брже реагује са бензиламином дајући вероватно  $\alpha$ -*N*-бензил- $\beta$ -*N*-фенилхинолинамид (VIII), чија се конституција међутим није могла са сигурношћу да докаже. Амонијак не реагује под наведеним условима ни са хинолинимидом, ни са *N*-бензилхинолинимидом ни са *N*-циклохексилхинолинимидом; са *N*-фенилхинолинимидом реагује веома споро дајући  $\beta$ -*N*-фенилхинолина-

## Literatur

1. *Димитријевић, Б. М., Тадић, Ж. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 187 (1955)
2. *Димитријевић, Б. М., Тадић, Ж. Д., Шайер, Р. П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 201 (1957)
3. *Димитријевић, Б. М., Тадић, Ж. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 207 (1957)
4. *Димитријевић, Б. М., Тадић, Ж. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 317 (1957)
5. *Das, A. K., Sarker, I. B.*, J. Indian Chem. Soc., **11**, 707 (1934)
6. *Emery, R., Gold, F.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1452
7. *Philips, A.*, Ber., **27**, 839 (1894); Ann., **288**, 253 (1896)
8. *Димитријевић, Б. М., Тадић, Ж. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **10**, 41 (1954)



# ÜBER DIE REDUKTIONSPRODUKTE DER ELEMISÄUREN MIT LITHIUMALUMINIUMHYDRID

von

MILOŠ MLADENović und MILORAD DUGANDŽIĆ

Pharmazeutische Fakultät, Institut für Pharmazeutische Chemie,  
Beograd

(Eingegangen den 13. September 1957)

Einige Elemiharzsäuren und ihre Derivate wurden durch Reduktion mit  $LiAlH_4$  zu Diolen reduziert und ihre Zusammenhänge besprochen. Es wurden Diole der Elemadienonsäure, der Elemenolsäure und der Isoelemadienonsäure dargestellt, die teils kristallinisch, teils auch amorph erhalten wurden.

Die Reduktion der Säuren in entsprechende Alkohole dient oft, besonders in der Reihe der höheren Säuren, zur Konstitutionsermittlung und zur Prüfung der Zusammenhänge zwischen diesen Säuren. In der Gruppe der Elemisäuren wurden diese Untersuchungen zuerst von Jeger und Mitarbeitern (1) vorgenommen. In einer früheren Mitteilung (2) haben wir uns auch mit den Reduktionsprodukten der Elemadienolsäure und ihres Acetylderivates (I) beschäftigt und durch Reduktion mit  $LiAlH_4$  nach etwas abgeänderter Methode von Jeger ein Diol erhalten, das entsprechend der von Ruzicka vorgeschlagenen Nomenklatur Elemadiendiol genannt wurde (II).

Im Anschluss an diese Arbeit führten wir die Reduktionen mit  $LiAlH_4$  auch mit einigen weiteren Elemiharzsäuren und ihren Derivaten. Es handelt sich um Methylester der Elemadienonsäure, Isoelemadienonsäure und dem Acetylderivat der Elemenolsäure.

Die Reduktion der Isoelemadienonsäure (III) mit  $LiAlH_4$  lieferte bis jetzt nur ein amorphes Produkt, welches aber keine Säure-Eigenschaften aufweist und als ein Diol zu betrachten ist (IV).

Bei der Reduktion der Elemadienolsäure erhaltenes Diol ist verschieden von dem Diol, welches durch Reduktion der Isoele-

tritt. Wahrscheinlich handelt es sich bei unserem Produkt um ein amorphes Isoelemadiendiol.

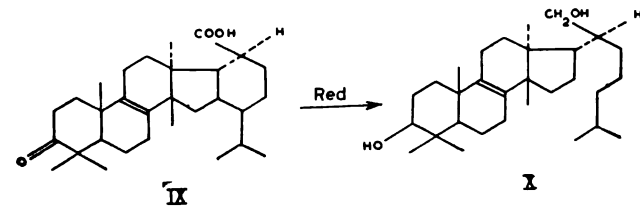
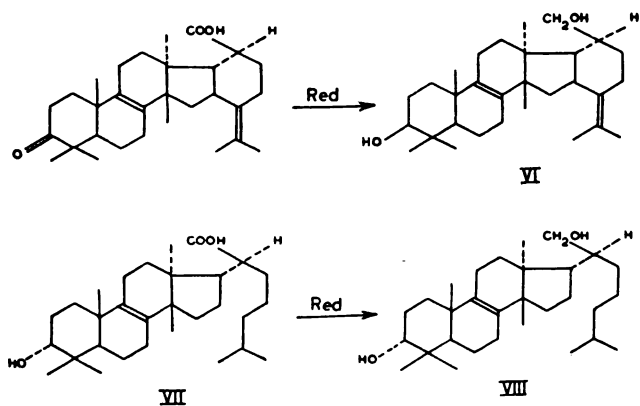
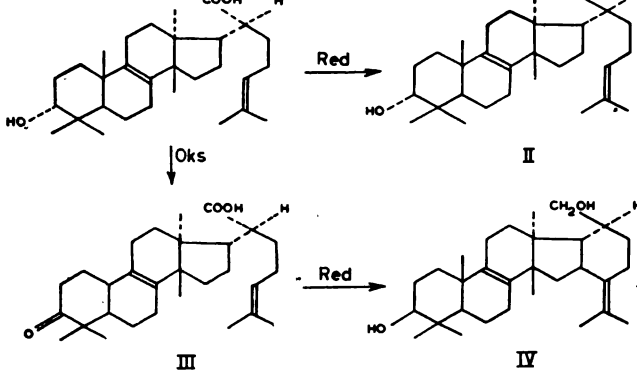
Bei der Reduktion des Methylesters der Elemadienonsäure (V) wurde ein neutrales, kristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt  $175^{\circ}$  und  $[\alpha]_{\text{D}} = -22,95^{\circ}$  erhalten. Dieses Diol (VI) ist verschieden von den Diolen die aus Elemadienolsäure und aus Isoelemadienonsäure erhalten wurden. Da die Elemadienonsäure das Ketoderivat der Elemadienolsäure ist, sollten aus beiden Säuren bei der Reduktion identische Diole entstehen. Die erhaltenen Diole sind aber verschiedene Substanzen die sich in ihren physikalischen Konstanten unterscheiden (verschiedene Schmelzpunkte und Schmelzpunktdepression des Gemisches beider Diole). Wahrscheinlich stellt das Reduktionsprodukt der Elemadienonsäure ein Epimeres des Elemadiendiols. Dies steht im Einklang mit der Feststellung von *Ruzicka* und Mitarbeitern (4), die bei der Reduktion der Elemadienonsäure die Epielemadienolsäure erhalten haben. Aus diesem Grunde geben wir unserem Reduktionsprodukt den Namen Epielemadiendiol.

Bei der Reduktion des Acetylderivates der Elemenolsäure (VII) wurde ein Diol erhalten das bei  $155^{\circ}$  schmilzt und  $[\alpha]_{\text{D}} = -29,3^{\circ}$  hat. Dieses Diol (VIII) unterscheidet sich von dem Diol welchen *Ruzicka* und Mitarbeiter (5) bei der Reduktion der Elemenolsäure erhielten. Dies steht ebenfalls im Einklang mit der Annahme von *Ruzicka* und Mitarbeitern über zwei epimere Elemadiendiole. Die Reduktionsprodukte der Elemenolsäure und Elemenonsäure sind als hydriertes Elemadiendiol und Epielemadiendiol aufzufassen und sie werden deshalb Elemendiol und Epielemendiol genannt.

Isoelemadiendiol ist gleichzeitig Iso- und Epielemadiendiol. Dies steht im Einklang mit der Tatsache dass man Epielemadiendiol durch Reduktion der Elemadienonsäure erhält. Da dieselben funktionellen Gruppen anwesend sind, ist es selbstverständlich, dass man aus Isoelemadienonsäure das gleiche Isoprodukt erhält, wie auch bei der Reduktion der Elemadienonsäure. Da dieses Produkt Epielemadiendiol ist, muss das Reduktionsprodukt der Isoelemadienonsäure das Epiisoelemadiendiol sein.

Nach bisherigen Untersuchungen findet bei der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid keine Racemisierung statt und die Reaktion mit diesem Reagens ist eine nukleophile bimolekulare Reaktion (6). Bei seinen Untersuchungen der alicyclischen Ketone mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen stellte aber *Hückel* (7) fest, dass die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid manchmal mit einer Aenderung der Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom, das sich neben der Ketogruppe befindet, stattfindet. Er machte dabei auch die Beobachtung, dass das Verhältnis der Mengen der Stereoisomeren, die bei der Reduktion eines Ketons zum entsprechenden Alkohol, sowie eines Oxims zu einem Amin, entstehen, ziemlich verschieden ist.

Mit Rücksicht auf die bisherigen Ergebnisse wie auch bezüglich der Angaben von *Hückel*, glauben wir dass, wenn es auch bei der Reduktion der Keto-Gruppe in Keto-Elementen zu einer teilweisen



### Experimenteller Teil

#### Reduktion des Methylesters der Elemadienonsäure mit $\text{LiAlH}_4$

0,17 g des Methylesters der Elemadienonsäure wurde in 100 ml Äther gelöst, 0,2 g  $\text{LiAlH}_4$  dazugegeben und unter Rückflusskühlung mit Magnetrührer gerührt. Die Lösung wurde 8 Stunden im Sieden gehalten. Nach der Reaktion wurde der Überschuss des Reduktionsmittels und der entstandene Komplex der reduzierten Elemadienonsäure mit  $\text{LiAlH}_4$  mit 50%-iger Essigsäure zerstört. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Suspension wurde mit konzentrierter Salzsäure solange behandelt, bis die Lösung klar wird und der Niederschlag sich zu Boden setzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dieses Produkt wurde dann aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 175° umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert in langen Nadeln, löst sich in Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform und ist unlöslich in Wasser.

Die Substanz addiert Brom giebt mit Tetranitromethan positive Reaktion. Bei der *Liebermann-Burchard*-schen Reaktion entsteht eine intensive rotbraune Färbung (beim Methylester Gelbfärbung), bei der *Hesse-Salkowsky*-Reaktion intensive Grünfärbung (Methylester Gelbfärbung).

Die spezifische Drehung beträgt  $-22,95^\circ$  ( $c = 0,392$ ;  $l = 100$  mm, Lösungsmittel Äthanol;  $\alpha = 0,09^\circ$ ).

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

5,646 mg Sbst. gaben 5,943 mg  $\text{H}_2\text{O}$  und 16,87 mg  $\text{CO}_2$

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : H 11,37 % C 81,44 %

Gefunden: H 11,78 % C 81,30 %

#### Reduktion des Acetylderivates der Elemenolsäure mit $\text{LiAlH}_4$

1 g der Acetylenelemenolsäure wurde in 200 ml trockenem Äther gelöst und 1 g  $\text{LiAlH}_4$  dazugegeben. Die Reduktion und die Isolierung wurde auf dieselbe Weise wie vorher angegeben ausgeführt. Die erhaltene Substanz ist ein kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 155°, unlöslich in Wasser, löslich in Äthanol, Aceton, Chloroform und Eisessig. Die Substanz ist neutral, addiert nicht Brom und die Probe mit Tetranitromethan ist negativ. Bei der *Liebermann-Burchard*-Reaktion entsteht eine intensive rotbraune Färbung (Acetylenelemenolsäure grüne Färbung), bei der *Hesse-Salkowsky*-Reaktion entsteht eine orangegelbe Färbung (Acetylenelemenolsäure Grünfärbung).

Die spezifische Drehung beträgt  $-29,3^\circ$  ( $c = 1,6$ ;  $l = 100$  mm; Lösungsmittel Äthanol;  $\alpha = 0,47^\circ$ ).

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

6,006 mg Sbst. gaben 6,415 mg  $\text{H}_2\text{O}$  und 17,899 mg  $\text{CO}_2$

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : H 11,71 % C 81,08 %

Gefunden: H 11,95 % C 81,23 %

#### Reduktion der Isoelemadienonsäure mit $\text{LiAlH}_4$

1 g Isoelemadienonsäure wurde in 150 ml trockenem Äther gelöst und 1 g  $\text{LiAlH}_4$  dazugegeben. Die weitere Aufarbeitung wurde wie oben schon angegeben ausgeführt. Beim Arbeiten unter diesen Versuchsbedingungen wurde nur das Ausgangsmaterial erhalten. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen von Reduktionsmittel und bei längerer Reaktionsdauer (15 Stunden) wurde nur ein amorphes Produkt erhalten, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Produkt

## ИЗВОД

## О редукционим продуктима елеми киселина са литијум-алуминијумхидридом

од

Милоша Младеновића и Милорада Дуганџића

При редукцији даљих деривата разних елеми киселина са  $\text{LiAlH}_4$  добијени су нови продукти типа диола. Тако је при редукцији елемедиенонске киселине (њеног метилестра) добијен кристалан продукт који се топи на  $175^\circ$  а скреће лево  $[\alpha]_D^{20} = -22,95^\circ$ .

Редукцијом елеменолне киселине (њеног ацетилног деривата) добијен је такођер кристални диол са тачком топљења  $155^\circ$  и скрећањем  $[\alpha]_D^{20} = -29,3^\circ$ . Редукција изоелемедиенонске киселине дала

је засад само аморфан продукт типа диола.

Приређивањем ових диола из одговарајућих киселина потврђено је мишљење Ружичке и сарадника да при оксидацији елемедиенолне киселине са Cr-VI-оксидом долази до изомеризације, а да при редукцији елемедиенонске киселине настаје епиелемедиенолна киселина.

Фармацеутски факултет  
Институт за фармацеутску хемију  
Београд

Примљено 13 септембра 1957

## Literatur

1. Arnold, R. T., Koller, E., Jeger, O., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 555 (1951)
2. Mladenović, M., Dugandžić, M., *Acta Pharm. Jug.*, **7**, 13 (1957)
3. Ruzicka, L., Rey, Ed., Spielmann, M., Baumgartner, H., *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1638 (1943)
4. Ruzicka, L., Rey, Ed., Spielmann, M., *Helv. Chim. Acta*, **25**, 1375 (1942)
5. Menard, E., Wyler, H., Hiestand, A., Arigoni, D., Jeger, O., Ruzicka, L., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1517 (1955)
6. Mihajlović, M., Dissertation SAN, Beograd, 1956
7. Hüchel, W., Mitteilung am Internat. Kongress für reine u. angew. Chem., Paris, 1957





## THE BEHAVIOR OF *L*-ASCORBIC ACID IN SOLUTIONS UNDER VARYING CONDITIONS OF THE LATTER

by

ALEKSANDAR F. DAMANSKI and MILICA MILOSAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Beograd

(Received September 27, 1957)

In systems composed of *L*-ascorbic acid, a suitable buffer system and hydrogen peroxide, experiments were made in order to obtain knowledge concerning the influence of *pH* values in the medium and of the oxygen present on the state of *L*-ascorbic acid in the solution.

It was established that the definite state of the acid corresponds to the definite conditions of the solutions. The changes of these states taking place due to the changed conditions are not reversible.

On the basis of the results of the determination of enediol and highly reducing forms on one hand and measurements of the specific rotation on the other, one can justifiably state that merely the determination of enediol forms cannot be considered as a criterion for the identification of *L*-ascorbic acid.

The knowledge of the role of *L*-ascorbic acid in the plant world is mainly confined to hypotheses on its biocatalytic action. During the last few years experiments *in vivo* have showed that, in the course of the vegetation period of plants, the content of *L*-ascorbic acid varies within a wide range. In the initial stages of growth, ascorbic acid in the various organs is present in the dry matter of them up to 30 % while this content can, within a relatively short period, fall to a minimum figure, even zero (1). It has likewise been established that in certain periods of growth only *L*-ascorbic acid is present without dehydroascorbic acid so that one cannot speak of a redox system: ascorbic-dehydroascorbic acid (2). All these findings clearly point toward the conception that the role of *L*-ascorbic acid is not merely catalytic as this role should be based on redox-system mentioned but possibly of some other nature as well.

In seeking the solutions to this problem the first stage of our studies included, apart from experiments *in vivo*, investigations on the state of ascorbic acid in solutions *in vitro*. This was done with the intention of finding out to what extent its structure depends on the conditions existing in solutions, in this case on the *pH* value of the medium and the presence of oxygen. We have already

we were able to conclude that the influence of the  $pH$  medium on the state of *L*-ascorbic acid in solutions is considerable while the influence of oxygen is directed towards even more rapid formation of degradation products some of which have acid character (3).

The aim of our work whose results we are presenting in this paper was to ascertain whether the changes in the structure of *L*-ascorbic acid are reversible, i. e. would *L*-ascorbic acid from a state corresponding to definite conditions, in this case a definite value of  $pH$  solution and the presence of hydrogen peroxide as the oxygen donor, by a simple change in the value of  $pH$  (rise or fall), enter a new state characteristic for the changed conditions or would remain in its initial state.

Such knowledge would be extremely useful in explaining certain phenomena concerning the dynamics of *L*-ascorbic acid *in vivo* as in the course of plant maturing certain changes in the  $pH$  values of their juices take place varying from a low to practically neutral medium while plant cells contain certain quantities of free oxygen. Such knowledge would likewise help us to become acquainted with the processes which take place in the course of vegetable food stuffs storage during which the  $pH$  values of the juices decrease while there is a simultaneous fall in the content of the enediol forms of *L*-ascorbic acid.

### *Experimental*

The tests were made in chemical systems simple as compared with those existing in plants. They consisted of: *L*-ascorbic acid, a corresponding buffer system and hydrogen peroxide.

The  $pH$  values varied from 2,9 to 7 representing the range of  $pH$  in plant juices in the course of their respective stages of growth.

The procedure was as follows: first of all with the aid of a suitable buffer a solution of ascorbic acid was made with a  $pH$  value of 2,9; this was then determined. Then the  $pH$  value was gradually increased by means of a 0,2 *N* solution of sodium hydroxide to 3,8; 5,7 and 7 while the same determinations were made with all these solutions. Then solutions were made with  $pH$  values 3,8; 5,7 and 7, the determinations were made and then  $pH$  was brought down to 2,9 with mixture of acetic, boric and phosphoric acid and determinations again taken.

The determinations included: titration with 0,001 *N* solution of 2,6-dichlorophenol indophenol (*Tillmans'* reagent), titration with 0,1 *N* solution of potassium permanganate at 0° and measurements of the specific rotation. The results of titration with *Tillmans'* reagent represent the content of compounds with enediol group, while the titration with potassium permanganate represents total content of highly reducing compounds.

The mentioned determinations as well as the specific rotation measurements were taken every 24 hours in the course of three days. Hydrogen peroxide was added in a concentration of 28,5 ml of 0,1 *N* solution and 28,5 ml of 0,2 *N* solution, respectively, in the presence of ferric chloride as a catalyst (0,003 ml 10% solution). The solutions of ascorbic acid were 2 % and the acid was a product of „Carlo Erba, p. a.“, melting point 190-192°,  $[\alpha]_D^{20} + 20,2$ . The buffer systems were made according to *Britton and Robinson* and were a mixture of acetic, boric and

Table 1  
Consumption of 2,6 dichlorphenolindophenol in equivalents

pH	2,9			3,8			5,7			7		
	1 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>
in hours												
solution of H = 2,5	1,0	0,97	0,95	0,94								
ut. of A.A. added	0,68	0,66	0,64	0,63	0,65	0,65	0,64	0,63	0,63	0,62	0,60	0,59
ut. of A.A. added	0,70	0,67	0,64	0,61	0,71	0,68	0,64	0,60	0,68	0,64	0,59	0,56
ut. of A.A. and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> added	0,54	0,51	0,49	0,46	0,54	0,51	0,48	0,46	0,52	0,48	0,44	0,41
	pH 2,9 from pH 3,8			pH 3,8 from pH 2,9			pH 5,7 from pH 2,9			pH 7 from pH 2,9		
	0,52	0,49	0,43	0,39	0,52	0,43	0,30	0,15	0,53	0,41	0,30	0,16
	pH 2,9 from pH 3,8			pH 2,9 from pH 5,7			pH 2,9 from pH 7					
	0,53	0,50	0,48	0,45								
	0,52	0,49	0,47	0,44								
	0,52	0,49	0,46	0,44								
tion of and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ded	0,47	0,43	0,40	0,38	0,47	0,43	0,39	0,37	0,46	0,42	0,39	0,33
	pH 2,9 from pH 3,8			pH 3,8 from pH 2,9			pH 5,7 from pH 2,9			pH 7 from pH 2,9		
	0,45	0,42	0,38	0,36	0,46	0,39	0,32	0,29	0,43	0,36	0,28	0,16
	pH 2,9 from pH 5,7			pH 2,9 from pH 7								
	0,46	0,43	0,39	0,36								
	pH 2,9 from pH 7											
	0,46	0,43	0,39	0,36								

ascorbic acid

Table 2  
Consumption of potassium permanganate in equivalents

Hours	2,9						3,8						5,7						7					
	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	62h				
solution of H=2,5 ition ition of s added ition of s and d added	1,3	1,29	1,23	1,21																				
	1,18	1,16	1,13	1,11	1,18	1,16	1,13	1,10	1,15	1,14	1,13	1,12	1,13	1,11	1,04	1,0	1,15	1,14	1,12	1,12	1,12			
	1,17	1,16	1,15	1,13	1,19	1,17	1,16	1,13	1,13	1,11	1,04	1,0	1,14	1,12	1,05	1,0	1,14	1,12	1,05	1,05	1,0			
	0,89	0,87	0,83	0,76	0,89	0,86	0,84	0,76	0,90	0,85	0,74	0,65	0,90	0,85	0,73	0,56	0,90	0,85	0,73	0,56	0,73	0,64		
	pH 2,9 from pH 3,8						pH 3,8 from pH 2,9						pH 5,7 from pH 2,9						pH 7 from pH 2,9					
	0,89	0,82	0,76	0,70	0,88	0,85	0,73	0,63	0,88	0,73	0,57	0,35	0,88	0,73	0,56	0,36	0,88	0,73	0,56	0,36	0,88	0,73	0,56	
solution of FeCl <sub>3</sub> and ,2 N) added																								
	0,90	0,78	0,70	0,63																				
	0,90	0,79	0,69	0,63																				
	0,67	0,64	0,59	0,56	0,67	0,64	0,60	0,56	0,74	0,71	0,68	0,62	0,83	0,80	0,77	0,68	0,83	0,80	0,77	0,68	0,83	0,80	0,77	
	pH 2,9 from pH 3,8						pH 3,8 from pH 2,9						pH 5,7 from pH 2,9						pH 7 from pH 2,9					
	0,67	0,60	0,56	0,52	0,66	0,51	0,61	0,47	0,67	0,60	0,48	0,30	0,67	0,55	0,47	0,29	0,67	0,55	0,47	0,29	0,67	0,55	0,47	
	pH 2,9 from pH 3,8						pH 2,9 from pH 5,7						pH 2,9 from pH 7											
	0,74	0,63	0,56	0,50	0,83	0,71	0,62	0,52	0,83	0,71	0,62	0,52	0,83	0,71	0,62	0,52	0,83	0,71	0,62	0,52	0,83	0,71	0,62	

A.A. = ascorbic acid

Table 3  
 $\left[ \begin{matrix} 20 \\ \alpha \\ D \end{matrix} \right]$

pH	2,9			3,8			5,7			7						
	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h				
Aqueous solution of A.A. pH=2,5	20,2	+20	19,5	19,3												
Buffer solut. of A.A.	+23,5	+22,5	+20,0	+18,5	+46,5	+44,5	+39,5	+35,5	+112,5	+110,5	+105,5	+99,5				
solution of FeCl <sub>3</sub> added	+27,5	+26,1	+23,35	+20,5	+47,0	+44,75	+39,9	+35,2	+110,0	+108,0	+100,0	+90,0				
solution of FeCl <sub>3</sub> and (0,1N) added	+37,5	+27,0	+21,0	+15,75	+48,5	+35,0	+27,6	+21,0	+84,5	+70,0	+55,0	+40,0				
					pH 3,8 from pH 2,9				pH 7 from pH 2,9							
					+45,3	+30,6	+18,6	+9,5	+79,4	+46,7	+21,9	-0,80	+81,8	+47,7	+21,25	-6,4
					pH 2,9 from pH 3,8											
					+37,5	+25,9	+16,3	+9,6								
					pH 2,9 from pH 5,7											
					+37,4	+24,7	+17,6	+9,8								
					pH 2,9 from pH 7											
					+37,2	+25,0	+17,1	+10,0								
solution of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> added	+31,5	+20,0	+16,5	+10,0	+43,5	+30,0	+24,3	+18,0	+74,5	+58,0	+49,0	+35,5	+84,5	+67,6	+54,1	+40,0
					pH 3,8 from pH 2,9				pH 5,7 from pH 2,9				pH 7 from pH 2,9			
					+44,9	+27,0	+14,8	+9,0	+57,8	+33,1	+16,2	0(-0,1)	+61,5	+35,0	+7,8	0(-0,1)
					pH 2,9 from pH 3,8											
					+28,0	+16,0	+10,25	+6,0								
					pH 2,9 from pH 5,7											
					+30,0	+20,0	+14,0	+6,0								
					pH 2,9 from pH 7											
					+37,5	+24,0	+17,0	+7,0								

= ascorbic acid

first of all be made in order to ascertain the most suitable working conditions. The acid solutions were kept in a dark place and analyses were made exactly after 24 hours. As the analyses frequently required only very small portions of solution we always used the same burettes and pipettes, in order to reduce the possible experimental errors to a minimum. The temperature changes of the environment were likewise taken into consideration.

The results are given in tables 1, 2 and 3.

We must point out that we were unable to check process of autooxidation which took place in the course of standing of the solutions for three days due to the influence of oxygen catalysed by the metal present. Therefore the figures in the tables especially those referring to determinations made after 24, 48 and 72 hours, must be considered as the results of the action of two processes: oxidation and autooxidation.

### *Results and discussion*

Comparing the values of the contents of compounds with enediol group in aqueous and in buffer solutions of ascorbic acid, one is immediately struck by the fact that in the latter the content of the mentioned compounds is already in the first hour by 30—37% (depending on the *pH* value) lower than the content in the aqueous solution. This is undoubtedly the result of the action of some constituents of the buffer system on the state of ascorbic acid.

The addition of  $FeCl_3$  to the buffer solutions tends towards a more intensive degradation which is here illustrated by the forming of compounds with new enediol groups. However after 48 hours the content of these compounds falls to values lower than those in the solutions without any  $FeCl_3$ .

The presence of  $H_2O_2$  has some effect on the destruction of compounds containing enediol groups. It is interesting that at a lower concentration of  $H_2O_2$  the destruction in the course of the first few hours is 23 % in relation to the same solution containing no  $H_2O_2$ , while at a higher, i. e. double concentration of the latter, the percentage is 33 % only.

In solutions with *pH* values of 3,8; 5,7 and 7 which contain  $H_2O_2$ , made by the addition of 0,2 *N*  $NaOH$  to a solution of *pH* 2,9, during the first few hours there are no changes in the content of compounds with enediol group, i.e., the values obtained in such solutions are within the limits corresponding to *pH* 3,8; 5,7 and 7, respectively. After standing, the content of these compounds shows a sudden fall which at *pH* 5, 7 and 7 amounts to 63 % - 70 % as compared with the initial values.

In solutions, however, in which the *pH* from initial values of 3,8; 5,7 and 7 has been brought to 2,9, the content of the compounds with enediol group is both during the first few hours and after 72 hours within the limits of values characteristic *pH* 2,9.

The total content of highly reducing compounds in buffer solutions both with and without  $FeCl_3$  is already at the initial stage by about 10 % lower than that in the aqueous solution. It is common

and containing  $FeCl_3$  show a fall in the content of these compounds greater than in the solutions without  $FeCl_3$ .

The addition of  $H_2O_2$  likewise leads to a fall in their content, as compared with the solutions without  $H_2O_2$  and this can be observed in the course of the first hour after the latter has been added being more pronounced at lower  $pH$  values (2,9 and 3,8). This shows that in the given buffer system this range of  $pH$  is more favourable for the action of  $H_2O_2$ . A greater stability of these compounds is found in the course of standing of the solutions with higher  $pH$  values (5,7 and 7) and such findings indicate that at higher  $pH$  values in solutions more stable compounds are formed by the oxidation (or degradation) of ascorbic acid.

All the results referring to the content of highly reducing forms in aqueous and buffer solutions clearly show that  $KMnO_4$  added causes degradation and the products of degradation, in this case peroxides, show a considerably reactivity to  $KMnO_4$ . As oxalic acid and dehydroascorbic acid, under such conditions, i.e. at  $0^\circ$ , do not react with  $KMnO_4$ , it cannot be stated that they are among the degradation products. It is, however, probable that the aldehyde of oxalic acid is among them as the latter reacts with  $KMnO_4$  at a temperature of  $0^\circ$ . The fall in values in the course of standing of solutions might possibly mean that the peroxides had been transformed into oxides which do react with  $KMnO_4$ .

One might suppose that the peroxides which are formed in the initial stage of photosynthesis, as reported by certain authors, are precisely peroxide derivatives of ascorbic acid.

In solutions with  $H_2O_2$  whose  $pH$  has been increased from 2,9 to 3,8; 5,7 and 7, respectively the contents of highly reducing forms in the beginning is still within the limits of values corresponding to 2,9. However the fall of the content in solutions with  $pH$  values of 5,7 and 7 after 24<sup>h</sup>, 48<sup>h</sup> and 72<sup>h</sup> is sudden so that values found after 72 hours are by about 50 % lower than the values which are specific for  $pH$  values 5,7 and 7.

Following the opposite direction, i. e. reducing the solutions  $pH$  values from 3,8; 5,7 and 7 to 2,9 it was established that the content of highly reducing forms during a period of a few hours retains the values obtained in the original solutions i. e., in those where the  $pH$  values amounted to 3,8; 5,7 and 7. When the solutions were standing even longer the values continued to fall reaching a level lower than the one which should correspond to a solution of  $pH$  2,9.

As may be seen from these results and from those referring to the compounds with enediol groups, a double increase in the concentration of  $H_2O_2$  does not cause a double increase in the decomposition of ascorbic acid as might have been expected. This shows that over certain concentration of  $H_2O_2$  in the solution, ascorbic acid alone



greater, the higher the  $pH$  values. However while the values of the  $[\alpha]_D^{10}$  at  $pH$  2,9 and 3,8 are higher in solutions with  $FeCl_3$  than in those without it, at  $pH$  values of 5,7 and 7 the case is reversed. The fall in values after standing of the solutions has been recorded here as well: it is larger at lower  $pH$  values than at higher ones.

In solutions whose  $pH$  values are 2,9 and 3,8, respectively at a lower concentration of  $H_2O_2$ , the values of the  $[\alpha]_D^{10}$  are higher both as compared with solutions without hydrogen peroxide and with those where the concentration of the latter is twice as high. However in the same solutions but with  $pH$  values 5,7 and 7, the values of the  $[\alpha]_D^{20}$  are higher than those in solutions with a higher  $H_2O_2$  concentration but not than those in the solutions without  $H_2O_2$ .

The specific rotation of solutions in which  $pH$  from original value of 2,9 has been brought to 3,8 already in the course of the first few hours changes so that it reaches values characteristic for  $pH$  3,8. In the course of standing this value falls steeply and after 72 hours amounts to only 50 % of the value found in the solution with  $pH$  3,8. In the solution in which  $pH$  has been brought to 5,7 and 7, the  $[\alpha]_D^{10}$  increases already after one hour, but the values obtained are below those corresponding to the respective  $pH$ . This is especially marked at higher  $H_2O_2$  concentration. After 72 hours the values become negative which indicates radical changes in the configuration of ascorbic acid in the solutions or else the formation of new compounds which show *levo* rotation.

When the  $pH$  values of the solutions are changed from 3,8; 5,7 and 7 to 2,9, the specific rotation in the new medium, i. e. at  $pH$  2,9 rapidly falls to values characteristic for this medium with the difference that after 72 hours the values are lower than those which would correspond to such a medium in the same period.

By comparing the difference in the  $[\alpha]_D^{10}$  of the various solutions with and without  $H_2O_2$ , made in various manners, and with  $pH$  ranging from 5,7 to 7, with the difference in the content of enediol and highly reducing forms in the same solutions it was established the former difference considerably exceeds the latter. This fact as well as the finding that in two solutions with the same content of enediol compounds, the values of  $[\alpha]_D^{20}$  are different, clearly show that the determination of enediol forms alone with the aim of identifying ascorbic acid cannot be sufficient.

All these tests with change the acidity in the solutions of ascorbic acid show that each medium has its corresponding state of ascorbic acid, i. e. special structural forms with definite reactivity, (and also definite oxidation and degradation products). The change in these states caused by changing the conditions in the solutions are

methods of its extraction from vegetable matter with trichloroacetic or metaphosphoric acid?

On the other hand its subtle structure which enables it to change into other new compounds and which is especially marked by varying the conditions in the solutions, indirectly indicates that its role cannot be exclusively biocatalytic.

## ИЗВОД

### Понашање L-аскорбинске киселине у растворима при променама услова који владају у њима

од

**Александра Ф. Дамански и Милице Милосављевић**

У системима који су се састојали од: L-аскорбинске киселине, одговарајућег регулаторског система и водоникпероксида, извршена су испитивања са циљем да се дође до сазнања о утицају рН средине и присутног кисеоника на стања L-аскорбинске киселине у раствору. Нађено је да одређеним условима раствора одговарају одређена стања ове киселине. Промене стања до којих долази при мењању тих услова нису реверзибилне.

На основу резултата одређивања ендиолних и јако редуктивних облика с једне стране и мерења оптичке ротације с друге, с правом се може тврдити да само одређивање ендиолних облика не може бити критеријум за идентификацију L-аскорбинске киселине.

Хемиски институт  
Београд

Примљено 27 септембра 1957

### Bibliography

1. *Damanski, A. F., Stanimirović, S.*, C. R. Acad. Sci., **234**, 1907 (1952)
2. *Damanski, A. F., Stanimirović S.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **7—8**, 881 (1955)
3. *Milosavljević, M.* VI Meeting of the Serbian chemists, Belgrade, January 1957
4. *Damanski, A. F., Milosavljević, M.*, XVI Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, 1957, Paris



# ACTION RÉCIPROQUE DU PLOMB ET DU COBALT SUR LES VARIATIONS DU NOMBRE D'ÉRYTHROCYTES ET SUR LES CHANGEMENTS DU TAUX DE CES ÉLÉMENTS DANS LE SANG DES RATS INTOXIQUÉS PAR LE PLOMB

par

MOMČILO MOKRANJAC et SAVA RADMIĆ

Faculté de Pharmacie.

Institut de Chimie Toxicologique Beograd

(Reçu le 4 Novembre 1957)

Les résultats de ces recherches ont montré que le plomb et le cobalt, donnés simultanément, provoquent des actions inverses sur la formation des érythrocytes, c'est à dire que dans les conditions données, l'action négative du plomb sur la formation des érythrocytes est compensée par l'action positive du cobalt. D'autre part on a constaté que le plomb déplace dans le sang le cobalt.

Nous nous sommes déjà occupé de la question de l'action de certains facteurs sur le changement du taux de plomb, de l'hémoglobine et du nombre d'érythrocytes dans le sang des animaux soumis aux conditions d'intoxication chronique par le plomb (1, 2, 3, 4). Comme suite à ces travaux nous avons entrepris l'étude de l'action que provoquerait le cobalt donné à des animaux intoxiqués par le plomb. Cette recherche nous a paru d'autant plus intéressante que l'action, non seulement favorable, mais même indispensable du cobalt dans le processus hématopoïétique est aujourd'hui bien connue et admise (5, 6, 7, 8, 9, 10). L'étude que nous présentons dans ce travail a pour le but de montrer quelle est l'action réciproque du cobalt et du plomb aussi bien sur le changement du taux de ces deux métaux dans le sang et leur élimination, que sur les variations de la teneur du sang en érythrocytes. Cela nous a paru en particulier intéressant étant donné que l'intoxication chronique par le plomb (le saturnisme) est accompagnée par une anémie lente, mais progressive.

Sur l'action simultanée et réciproque de ces deux métaux dans le sens définie plus haut nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature.

## *Partie expérimentale*

Pour pouvoir faire les expériences nécessaires en vue d'aborder le problème posé, nous avons, du d'abord, déterminé, quelles sont les

quantités du cobalt et du plomb que l'on trouve normalement dans le sang des rats, puisque c'est avec des rats que nous avons entrepris les expériences.

Il est évident que pour des expériences de ce genre, où il s'agit de doser des quantités infinitésimales des métaux dans le matériel biologique, il faut choisir les méthodes appropriées. Nous ne nous arrêterons pas ici sur le détail des méthodes que nous avons utilisées. Nous dirons seulement que le plomb a été déterminé par la méthode que nous avons publiée (11) et que nous utilisons depuis plusieurs années dans nos recherches. Quand au cobalt il a été dosé colorimétriquement par la formation du complexe coloré que forment les sels de cobalt avec le Nitrozo-R-sel (12, 13, 14).

Dans les expériences où il s'agissait de doser de trop petites quantités du métal dans le sang (comme c'était le cas pour la détermination du cobalt et du plomb normal dans le sang) on a travaillé sur des séries de cinq rats, c'est à dire les résultats concernant la détermination de ces métaux représentent les valeurs moyennes du groupe de cinq animaux. Les quantités normales de plomb et de cobalt ont varié dans des limites assez étroites. La moyenne pour le plomb normal étant  $12 \gamma$  et pour le cobalt  $0,17 \gamma$  pour  $100 \text{ ml}$  de sang.

En ce qui concerne les déterminations du nombre d'érythrocytes, ces valeurs ont été déterminées séparément pour chaque rat mis en expérience.

Toutes les expériences ont été réparties en quatre groupes. Dans le premier groupe on a examiné l'influence du plomb seul sur les variations du nombre des érythrocytes. La seconde série comprenait les expériences sur l'action du cobalt sur les variations des érythrocytes. Le troisième groupe d'expérience comprenait les recherches sur l'action des mêmes quantités de ces deux métaux introduits simultanément par voie intrapéritonéale. Dans le quatrième groupe d'expérience on a étudié l'action que produit l'introduction simultanée de grandes quantités de plomb et de très petites quantités de cobalt.

Le plomb, ainsi que le cobalt, a été introduit par voie intrapéritonéale, et sous forme de solutions de nitrate.

**Expériences du groupe I.** — Dans ce groupe on a fait l'étude de l'action du plomb seul sur les changements du nombre d'érythrocytes. Les expériences ont été faites en trois séries, chaque série comprenant cinq rats. Dans la première série les animaux recevaient chaque matin, pendant vingt jours,  $0,5 \text{ mg}$  de plomb par  $\text{kg}$  du poids d'animal, dans la deuxième série  $2 \text{ mg/kg}$ , et dans la troisième série  $4 \text{ mg/kg}$ . Après vingt jours on a cessé d'administrer aux animaux le plomb, mais on a continué de contrôler tous les trois jours le nombre d'érythrocytes jusqu'à ce que ces valeurs ne fussent revenues aux valeurs trouvées au commencement de l'expérience. Cette période a duré environ vingt jours; à ce moment les animaux ont été sacrifiés et dans le sang on a déterminé le taux du plomb par  $0,5 \text{ mg/kg}$   $27 \gamma \%$ , chez l'animal avant

où les animaux ont reçu les plus grandes quantités de plomb (c'est à dire le vingtième jour d'expérience). Quand on cesse de donner le plomb, et que, par conséquent, son taux dans le sang diminue, le nombre d'érythrocytes commence à augmenter. Cependant le nombre d'érythrocytes revient à la valeur initiale bien avant le taux du plomb.

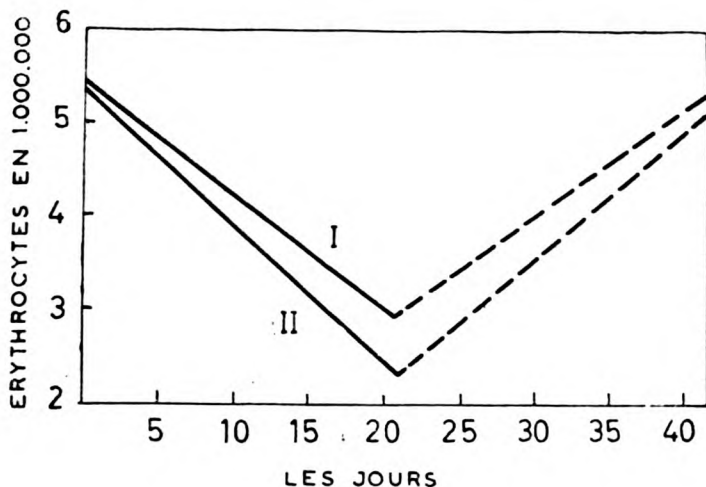


Figure I

La courbe I représente la valeur moyenne des changements du nombre d'érythrocytes chez les rats intoxiqués par 0,5 mg/kg de plomb.

La courbe II représente la valeur moyenne des changements du nombre d'érythrocytes dans séric des rats intoxiqués par des doses journalières de 2 et 4 mg/kg.

La partie de la courbe représentée par la ligne continue correspond à la période d'introduction du plomb; la partie de la courbe en pointillé correspond à la période où les animaux ne recevaient plus de plomb.

Expérience du groupe II. — Avec ce groupe on a étudié l'influence du cobalt seul sur les variations du nombre d'érythrocytes. Là aussi les expériences ont été faites en trois séries, avec cinq rats par série. Dans la première série les rats recevaient pendant vingt jours chaque matin 0,5 mg de cobalt par kilo d'animal. (Dans toutes les expériences tous les animaux avait été à peu près du même poids — environs 200 gr); dans la deuxième série les animaux recevaient 2 mg/kg de cobalt et dans la troisième 4 mg/kg. Après 20 jours on a cessé de donner du cobalt, mais on a continué le contrôle des erythrocytes jusqu'à ce que leur nombre ne fût revenu à la valeur initiale. Après cela les rats ont été sacrifiés et on a déterminé le cobalt dans le sang. Le sang des animaux ayant reçu quotidiennement 0,5 mg/kg contenait 10 γ % de cobalt, celui des animaux ayant reçu 2 mg/kg par jour contenait 30 γ % et le sang des animaux ayant reçu 4 mg/kg de cobalt par jour contenait 55 γ % de cobalt.

Les variations du nombre d'érythrocytes au cours de l'expérience sont représentées sur la fig. II.

Là aussi on constate que les variations du nombre d'érythrocytes vont parallèlement avec l'augmentation des doses de cobalt que reçoivent les rats, et par conséquent le plus grand nombre d'érythrocytes est atteint quand le taux du cobalt

rience recevait quotidiennement 0,05 mg de plomb et de cobalt par kilo de poids d'animal.

Les variations des érythrocytes sous l'effet de ce traitement sont exprimés sur la fig. III, la courbe 1.

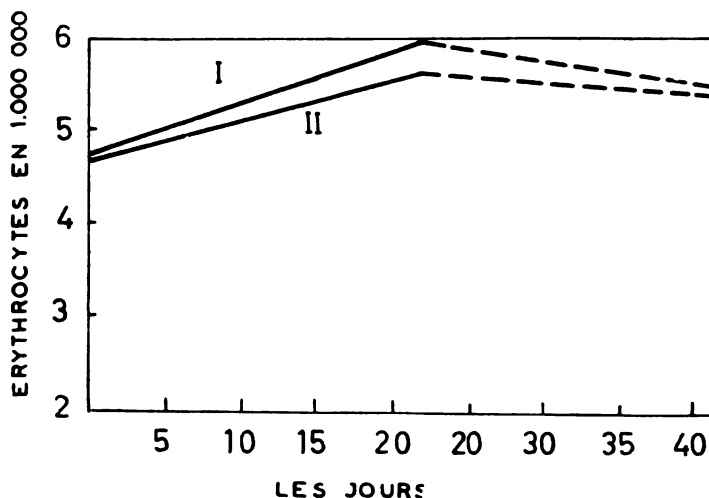


Figure II

La courbe I représente la valeur moyenne des changements du nombre d'érythrocytes dans la série des rats recevant de 2 à 4 mg/kg de cobalt par jour.

La courbe II représente la valeur moyenne des changements du nombre d'érythrocytes dans la série des rats ayant reçu 0,5 mg/kg de cobalt par jour.

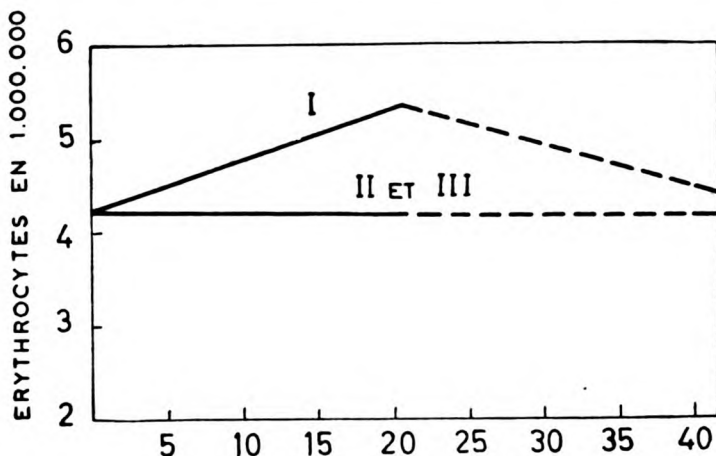
La partie de la courbe représentée par la ligne continue correspond à la période d'introduction du cobalt; la partie de la courbe en pointillé correspond à la période où les animaux ne recevaient pas de cobalt.

Comme on le voit sur les courbes de la fig. III, même ces très petites quantités de cobalt introduites, en même temps avec le plomb ont une influence favorable sur la hémato-poïèse, c'est à dire sur l'augmentation du nombre d'érythrocytes.

Une partie des rats de cette série a été sacrifiée au moment où l'on a cessé de donner aux animaux le cobalt et le plomb. A ce moment le nombre d'érythrocytes a été au niveau le plus élevé. Dans le sang de ces animaux on a trouvé 1,2 γ % de cobalt et 25 γ % de plomb. Une autre partie des animaux de cette série a été sacrifiée au moment où le nombre d'érythrocytes est revenu à la valeur que l'on a trouvé au commencement de l'expérience. A ce moment on a trouvé dans le sang 0,3 γ % de cobalt et 12 γ % de plomb.

La troisième série des animaux de cette expérience recevait 0,5 mg de cobalt et de plomb par kilo d'animal. Les variations du nombre d'érythrocytes sont données sur la fig. III, courbe 2. Comme on voit sur cette courbe dans ce cas là il n'y avait aucun changement dans le nombre d'érythrocytes, ce qui veut dire que, par l'introduction simultanée de 0,5 mg/kg de plomb et de cobalt, les effets opposés s'annulent.

Dans la série suivante les animaux recevaient des quantités beaucoup plus grandes de ces deux métaux : 4 mg/kg de cobalt et de plomb par jour. Dans ce cas aussi le nombre d'érythrocytes n'a pas changé durant toute la durée de l'expérience, comme on le voit en se rapportant à la courbe 3 de la fig. III.



LES JOURS

Figure III

La courbe I représente la valeur moyenne des changements du nombre d'érythrocytes dans la série des rats qui ont reçu par jour 0,05 mg/kg de cobalt et 0,05 mg/kg de plomb.

Les courbes II et III représentent les valeurs moyennes des changements du nombre des érythrocytes dans les séries des rats qui ont reçu par jour: 0,5 mg/kg du cobalt et 0,5 mg/kg du plomb, et: 4 mgr/kg du cobalt et 4 mgr/kg du plomb.

La partie de la courbe représenté par la ligne continue correspond à la période d'introduction du cobalt et du plomb; la partie de la courbe en pointillé correspond à la période où les animaux ne recevaient ni de cobalt et ni de plomb.

Une partie des rats de cette série est sacrifié immédiatement après la cessation de l'absorption du plomb et du cobalt, et la seconde partie a été sacrifiée 20 jours plus tard. Dans le premier cas on a trouvé dans le sang des rats 100 γ % de cobalt et 140 γ % de plomb, et dans le second, c'est à dire dans le sang des animaux sacrifiés après 20 jours, on a trouvé 30 γ % de cobalt et 60 γ % de plomb.

Expérience IV. — Dans ces expériences on a voulu étudié l'action de très petites quantités de cobalt données aux rats en même temps que beaucoup plus grandes quantités de plomb, aussi bien sur le changement du nombre d'érythrocytes que sur les changement du taux du cobalt et du plomb dans le sang. Ces expériences ont été faites en trois séries.

Dans la première série on a donné aux rats, toujours par voie intrapéritonéale, 0,05 mg/kg de cobalt et 1 mg/kg de plomb pendant vingt jours. Les variations du nombre d'érythrocytes au cours de cette série d'expérience sont représentées sur la fig. IV.

De la courbe représenté sur la fig. IV il ressort que le nombre d'érythrocytes a diminué progressivement pendant toute la période d'introduction de ces deux métaux et que ce nombre augmentait aussi progressivement après la cessation



60  $\gamma$  % de plomb. Une autre partie a été sacrifiée vingt jours plus tard et à ce moment on a trouvé dans le sang 0,2  $\gamma$  % de cobalt et 25  $\gamma$  % de plomb.

Dans la deuxième série de ces expériences on a donné aux rats 0,5 mg/kg de cobalt et 2 mg/kg de plomb par jour. Les variations ont été les mêmes que dans la première série (voir fig. IV).

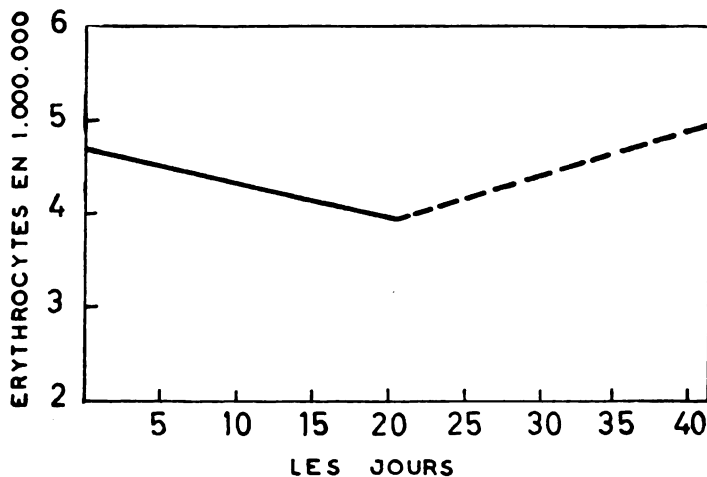


Figure IV

La courbe représente la valeur moyenne du changement du nombre d'érythrocytes dans la série des rats qui ont reçu 0,05 mg/kg du cobalt et 1 mg/kg du plomb; 0,5 mg/kg du cobalt et 2 mg/kg du plomb; 0,5 mg/kg du cobalt et 4 mg/kg du plomb.

La partie de la courbe représentés par la ligne continue correspond à la période d'introduction du cobalt et du plomb; la partie de la courbe en pointillé correspond à la période où les animaux ne recevaient pas le cobalt et le plomb.

Tous les rats de cette série ont été sacrifiés au moment où le nombre d'érythrocytes trouvés dans le sang a atteint le niveau constaté au commencement de l'expérience, c'est à dire avant le traitement par le cobalt et le plomb. Le taux de cobalt trouvé dans le sang a été de 1,5  $\gamma$  %, quand au plomb on en a trouvé 52  $\gamma$  %.

Dans la troisième série on a donné aux rats 0,5 mg/kg de cobalt et 4 mg/kg de plomb. Les variations du nombre d'érythrocytes ont été du même ordre de grandeur comme dans les deux séries précédentes.

Une partie des rats de cette série est sacrifiée au moment où l'on a cessé de leur donner du cobalt et du plomb: on a trouvé 6  $\gamma$  % de cobalt et 110  $\gamma$  de plomb. Une autre partie des animaux est sacrifiée au moment où le niveau des érythrocytes est revenu aux valeurs trouvées avant le commencement de l'expérience. On a trouvé dans le sang 0,7  $\gamma$  % de cobalt et 68  $\gamma$  % de plomb.

En considérant les changements du nombre d'érythrocytes enregistrés dans cette expérience (expérience IV) on constate que ce nombre diminue, mais, cependant, dans une mesure beaucoup moins grande que ce n'est le cas quand on injecte aux rats les mêmes quantités de plomb, mais en absence de cobalt. Par conséquent on peut conclure que, même ces petites quantités de cobalt, en présence d'une in-

Tableau I

Série	Quantités du métal introduites journellement en mg/kg		Les rats sacrifiés le jour où l'on a cessé d'introduire ces métaux		Les rats sacrifiés au moment où le nombre d'érythrocytes et revenu aux valeurs trouvées avant le commencement de l'expérience	
	Pb	Co	Pb	Co	Pb	Co
I	0,5	—	—	—	27	—
II	2	—	—	—	42	—
III	4	—	—	—	60	—
IV	—	0,5	—	—	—	10
V	—	2	—	—	—	30
VI	—	4	—	—	—	55
VII	0,05	0,05	25	1,2	12	0,3
VIII	0,5	0,5	45	30	25	4
IX	4	4	140	100	60	30
X	1	0,05	60	0,5	25	0,2
XI	2	0,5	—	—	52	1,5
XII	4	0,5	100	6	68	0,7

En ce qui concerne l'action réciproque du cobalt et du plomb sur leur métabolisme respectif, c'est à dire sur le changement de leur taux respectifs dans le sang, les chiffres obtenus à ce sujet dans toutes les expériences exposées dans ce travail ont été rassemblées dans le tableau I.

Si l'on examine ce tableau, il y a un fait qui se dégage nettement, c'est que le taux de cobalt trouvé dans le sang diminue sous l'action de plomb introduit en même temps que le cobalt. Si nous nous rapportons, par exemple, à la série IV du tableau I, où l'on a fait absorber aux rats seulement le cobalt, tous les jours 0,5 mg par kg d'animal, nous verrons que l'on y a trouvé dans le sang 10  $\gamma$  % ; mais si nous examinons maintenant la série XI et XII du tableau I, où l'on a fait absorber aux rats toujours 0,5 mg/kg de cobalt par jour, mais en même temps des quantités assez importantes de plomb (2 et 4 mg/kg), nous verrons que l'on a trouvé dans le sang des animaux ayant reçu 2 mg/kg de plomb seulement 1,5  $\gamma$  % de cobalt, et dans le sang de ceux ayant reçu journellement 4 mg/kg de plomb on a trouvé encore moins de cobalt (0,7  $\gamma$  %).

De ces résultats il ressort que le plomb, introduit en quantités anormales dans l'organisme des animaux, diminue la concentration de cobalt dans le sang. Pour le moment nous ne sommes pas en mesure de donner l'explication du mécanisme de ce déplacement du cobalt par le plomb. Mais la question est certainement intéressante, surtout quand on considère le fait aujourd'hui bien admis du rôle de cobalt dans l'hématopoïèse, (en particulier par intermédiaire de vitamine  $B_{12}$  et l'effet contraire que produit le plomb chez des hommes exposés aux conditions d'intoxication chronique par le plomb.

### Conclusions

Les conclusions générales que l'on peut tirer des résultats exposés dans ce travail sont les suivantes :

1. — Le sang des rats contient normalement en moyenne 12  $\gamma$  de plomb et 0,17  $\gamma$  de cobalt pour 100 ml de sang.

2. — Les quantités de plomb allant de 0,5 à 4 mg/kg d'animal, introduites, par voie intrapéritonéale, chaque jour, pour une période de 20 jours, diminuent le nombre d'érythrocytes à peu près à la moitié de la valeur initiale ; les mêmes quantités de cobalt données dans les

3. — De petites quantités de plomb (0,05 mg/kg) données aux rats simultanément avec les mêmes quantités de cobalt n'annulent pas l'action positive du cobalt sur l'augmentation du nombre d'érythrocytes.

4. — L'introduction simultanée de plomb et de cobalt en quantités égales, mais variant de 0,5 à 4 mg par kg d'animal n'a pratiquement aucun effet sur le changement du nombre d'érythrocytes, ce qui veut dire, que dans ces conditions l'action négative du plomb et l'action inverse du cobalt sur la formation des érythrocytes s'annulent réciproquement.

5. — La présence de quantités anormales de plomb dans le sang diminue le taux du cobalt. Ce problème du déplacement du cobalt par le plomb dans le sang sera le sujet de nos recherches futures.

## ИЗВОД

**Међусобно деловање олова и кобалта па промену броја еритроцита и на садржај ова два елемента у крви пацова трованих оловом.**

од

**Момчила Мокрањца и Саве Радмића**

Експериментима изнетим у овоме раду установљено је следеће:

1. Крв пацова садржи нормално просечно 12 гама олова и 0,17 гама кобалта на 10 мл крви.

2. Количине олова дате животињама свакодневно за време од 20 дана (интраперитонеално) у количинама од 0,5 до 4 мг/кг, смањују број еритроцита приближно на половину почетне вредности; исте количине кобалта, дате под истим условима, повећавају број еритроцита приближно на двоструку вредност од почетне.

3. Мале количине олова (0,05 мг/кг) даване животињама истовремено са малим количинама кобалта не спречавају потпуно позитивно деловање кобалта на повећање броја еритроцита.

4. Истовремено уношење олова и кобалта, у количинама од 0,5 до 4 мг/кг, нема практично никаквог ефекта на промену броја еритроцита, што значи да се, под тим условима, негативно деловање олова и позитивно деловање кобалта потиру.

5. Присуство ненормалних количина олова у крви смањује садржај кобалта у крви. Овај проблем истискивања кобалта под

## Bibliographie

1. *Mokranjac, M., Radmić, S.*, Acta Pharm. Jug., **7**, 143 (1957)
2. *Mokranjac, M., Radmić, S., Stojimirović, B., Danilović, V., Djurišić, M.*, Acta Pharm. Jug., **8**, 27 (1958)
3. *Mokranjac, M., Radmić, S., Soldatović, D.*, Acta Pharm. Jug., **8**, 41 (1958)
4. *Mokranjac, M., Soldatović, D.*, Comptes Rend. Ac. Sci., **246**, 3386 (1958)
5. *Hart, E. B., Steenbock, H., Elvejhem, C. A., van Denk, E., Reising, B. M.*, I. Biol. Chem., **77**, 797 (1928)
6. *Patterson, J. B.*, Nature (London), **140**, 363 (1937)
7. *Walter, K., Walter, K.*, Arch. exp. Path., **141**, 123 (1929)
8. *Rickes, E., Brink, N. G., Koniuszy, F. R., Wood, T. R., Folkers, K. J.*, Sciences, **108**, 2797 (1948)
9. *Smith L.*, Nature, **161**, 638 (1948)
10. *Hodgkin, D. C., Pickworth, J., Robertson, J. H., Trueblood, K. N., Prosen, R. J., White, J. G.*, Nature, **176**, 325 (1955)
11. *Mokranjac, M., Radmić, S.*, Acta Pharm. Jug., **3**, 253 (1953)
12. *Kidson, E. B., Askew, H. O., Dixon, J. K.*: New Zeal. Jour Sci Techn., **7**, 601
13. *Mokranjac, M., Medaković, B.*, Acta Pharm. Jug., **3**, 5 (1953). (1936)
14. *Sandell, E.*, Colorimetric Determination of Traces of Metals (1944) New-York — Interscience Publ.



INVESTIGATIONS ON CELLULOSE ETHERS. V. DETERMINATION OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE BY VOLUMETRIC TITRATION WITH MERCUROUS NITRATE

by

ALEKSANDAR HOROVIC and BRANKA DJORDJEVIĆ

Faculty of Technology, Institute of Organic Chemical Technology, Beograd  
Institute of Chemistry, Beograd

(Received September 15, 1957)

A new method has been developed for the determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose. The determination is carried out by volumetric titration, i.e. by precipitation of the ether in form of its mercurous salt with a mercurous nitrate solution of known concentration. For the determination of the end-point congo red is used as adsorption indicator. The results of comparative analyses of a number of samples, having degrees of substitution within the range of commercial products, tallied very well with the results obtained by the copper salt, viz. the uranyl methods, considered at present as the most accurate ones. Apparently, from all methods known this one gives the best results.

A complete determination can be carried out in 60 minutes, while the two methods mentioned above require about 24 hours.

Investigations to determine the degree of substitution by volumetric and coulometric titrations with other metallic salts are carried on.

Carboxymethyl cellulose, the sodium salt of the glycolic ether of cellulose, nowadays widely produced on a commercial scale, is continually finding new applications in many industrial fields.

Carboxymethyl cellulose is produced with a different number of introduced substituents — i.e. with different degrees of substitution (*D. S.*) — depending on its utilization. Accordingly, determination of the *D. S.* is very important for the evaluation of the physico-chemical properties of a given carboxymethyl cellulose. So far, however, no simple, reliable, and inexpensive analytical method has been available.

For the determination of the *D. S.* a great many analytical methods have been proposed. Such a large number of methods show that actually none of them is satisfactory, being either

Shortly resumed, the existing methods consist in:

1. determination of the sodium content (5, 7, 8, 9, 10, 11),
2. liberation of the free acid and its volumetric determination (2, 5, 9, 10, 11),
3. precipitation as a salt of a heavy metal, e.g. copper or uranyl, and subsequent determination of the metal content (4, 6, 7, 9, 10),
4. cleavage of the ether linkage and determination of the glycolic acid so obtained (5),
5. combinations of the above mentioned methods.

We shall not describe in detail all mentioned analytical methods but will discuss only the simplest and the most relying ones.

The most simple and most rapid method by determining the sodium content is carried out by destroying the purified ether with concentrated sulfuric acid and weighing the sodium sulfate thus obtained. This method gives only then accurate results if the carboxymethyl cellulose contains no other sodium ions except those bound to the carboxyl group. This is, however, almost impossible, the best purified product containing always more or less sodium ions originating either from sodium hydroxide, from the alkalization of the cellulosic material before etherification, or from sodium monochloracetate, the etherifying agent. That is why this method is not often applied, except when only approximate values are required.

The methods giving most accurate results, so far, are by precipitation of the copper or of the uranyl salt of carboxymethyl cellulose. The precipitation of the copper salt is rather complicated and gives accurate results only if carried out in a quite narrow range of  $pH$ . At  $pH$  values below 4.0 the precipitation is not quantitative, above 4.1 the values of  $D.S.$  become too high, due to precipitation of copper hydroxide. The precipitation has, therefore, to be carried out carefully, constantly controlling the  $pH$  by means of a glass electrode. The precipitate has to stay overnight and upon filtering has to be washed thoroughly in order to eliminate the excess of non reacted copper ions. Finally, the copper content of the precipitate obtained has to be determined by titration or, better, by electrolysis. The determination requires approximately 24 hours and gives well reproducible results.

The precipitation with uranyl nitrate does not depend on the  $pH$  of the solution of carboxymethyl cellulose. The precipitate has also to stay several hours and, upon filtering, has to be washed thoroughly. The precipitate should be dried to constant weight, its organic part destroyed by calcination, and the  $D. S.$  calculated from the received uranyl oxide. This method gives too well reproducible results but requires also about 24 hours. A further disadvantage is the high price of uranyl nitrate.

Owing to the above mentioned reasons we started investigations

of substitution of carboxymethyl cellulose which would be as accurate as possible, simple and quick to perform, inexpensive, and giving, of course, well reproducible results.

We began with the examination of direct volumetric and coulometric determinations by precipitating the ether in form of insoluble salts of various metals as lead, aluminium, cadmium, copper, silver, and mercury, by ascertaining the end-point by adsorption indicators.

In this paper we shall describe only the results we obtained by volumetric titration of carboxymethyl cellulose with mercurous nitrate in the presence of congo-red as adsorption indicator, that proved to be the most suitable one for this purpose.

The investigations with other heavy metals as well as the coulometric determinations are still under work and will be published later.

The values obtained by volumetric determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose by the cations cited above, showed a considerable dependence on the  $pH$  of the solution. For each of these cations, except mercurous ion, exists a narrow optimal interval of definite  $pH$  values for the best analytical result. This limitation is, however, not required by volumetric determination of carboxymethyl cellulose if precipitated in the form of mercurous salt.

### *Experimental*

The crude ether is purified in the usual manner by precipitating it repeatedly from concentrated aqueous solution with methyl alcohol at a definite  $pH$  value. The precipitate so obtained is then air-dried and stored in a good-stoppered bottle, the moisture content being determined on a separate sample.

To avoid possible errors by pipeting from a larger quantity of prepared solution the samples have been for each titration separately weighed and dissolved in quantities of about 0.03 g, calculated on bone-dry substance. The solutions have been prepared by adding first a small quantity of water for swelling and then, after approximately 40 minutes, the rest of water has been added gradually in small portions, so that the weighed substance would be dissolved in 40 ml. of water.

For the titration a 0.1 *N* solution of mercurous nitrate was used and as indicator a 1% aqueous solution of congo-red.

The titration was carried out at room-temperature, two drops of indicator solution being added before starting.

At the end-point the solution decolors and, simultaneously, the hitherto white color of the precipitate of the mercurous salt of carboxymethyl cellulose turns into an intensive red.

The results are very well reproducible. Temperature does not affect the results, as titration of the hot solution as well as heating at the end-point of the titration do not change either the speed of the reaction or the values of the results.

The whole determination, from the weighing to the end of the titration takes about 60 min., if, of course, the normality of the mercurous nitrate solution has already been determined before. The solution of mercurous nitrate remains unchanged, even after 6 months of storage.

A number of carboxymethyl celluloses of different degrees of substitution, in order to check



*Table 1*  
Degrees of Substitution of Carboxymethyl Cellulose Determined by Three Different Methods

Sample	Determined as uranyl salt	Determined as cupric salt	Determined as mercurous salt	Remarks
Tylose MGC 600 (Kalle & Co.)	0.71	0.70	0.70	Mean values from three determinations
Tylose MGC (Kalle & Co.)	0.63	0.60	0.62	
Carboxymethyl cellulose from viscose; prepared on semicommercial scale (6a)	0.60	0.57	0.58	"
"	0.42	0.40	0.41	"
"	0.53	0.49	0.51	"
Carboxymethyl cellulose from cottonised hemp; prpd. on semi-com. scale (6a)	0.70	0.69	0.69	"

### *Discussion*

In table 1 are presented the results obtained as mean values of three determinations. An inspection of the table reveals that our results, obtained by the volumetric mercurous nitrate method, agree very well with the values obtained by methods considered at present as the most accurate ones.

According to data found in the literature (6) the results for the *D. S.* obtained by the uranyl salt method gives somewhat higher values, as the excess of uranyl nitrate, used for precipitation, cannot be washed out properly from the precipitate. On the other hand, the copper salt method gives somewhat lower results. Here, to avoid precipitation of the added copper salt in form of copper hydroxide, that would increase the results, the precipitation is performed in the range of *pH* values that gives usually lower results.

It may be concluded, therefore, that by this method of ours — which appears to be simple, quick and cheap as well — the most accurate results are obtained. This is comprehensible enough if one bears in mind that, unlike the other two above mentioned methods, this one involves one analytical operation only, what greatly reduces any possible errors.

## ИЗВОД

**Прилог познавању стара целулозе. V. Одређивање степена супституције карбоксиметилцелулозе волуметриском титрацијом помоћу меркуронитрата**

од

**Александра Хоровица и Бранке Ђорђевић**

Предложена је нова метода за одређивање степена супституције карбоксиметилцелулозе. Одређивање се врши помоћу раствора меркуронитрата познатог титра, а завршна тачка се одређује помоћу атсорпционог индикатора конго црвено. Упоредна одређивања више препарата карбоксиметилцелулозе, са степенима супституције у интервалу техничких производа, показала су врло добро слагање добијених резултата са вредностима добијеним помоћу двеју метода које данас важе као најтачније — таложење у облику уранилове и у облику бакрове соли. Утврђено је да се овом методом, у поређењу са данас познатим, добијају најтачнији резултати.

Цело одређивање траје око 60 минута, док иначе треба око 24 часа.

У току су испитивања одређивања степена супституције карбоксиметилцелулозе волуметриском, односно кулометриском титрацијом и помоћу других катјона.

Технолошки факултет  
Завод за органску хемиску технологију

Примљено 15 септембра 1957

Хемиски институт  
Београд

**Literature**

1. *Bouttemy, M.*, Bull. soc. chim. France, **1952**, 343
2. *Brown, C. J., Houghton, A. A.*, J. Soc. Chem. Ind., **60**, 254 (1941)
3. *Chowdhury, J. K.*, Biochem. Z., **148**, 76 (1924)
4. *Conner, A. Z., Eyley, R. W.*, Anal. Chem., **22**, 1129 (1950)
5. *Eyley, R. W., Klug, E. D., Diephuis, F.*, Anal. Chem., **19**, 24 (1947)
6. *Fransis, C. V.*, Anal. Chem., **25**, 941 (1953)
- 6a. *Хоровиц, А.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **16**, 217 (1951)
7. *McLaughlin, R. R., Herbst, J. H. E.*, Can. J. Research, **288**, 737 (1950)
8. *Pacault, A., Bouttemy, M.*, Bull. soc. chim. France, **1950**, 663
9. *Reid, J. D., Daul, G. C.*, Textile Research J., **17**, 554 (1947)



## DIE BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES VON HEFEZELLEN (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*)

von

SLAVKO RAŠAJSKI und JOVAN VELIČKOVIĆ

Technologische Fakultät, Institut für Organische Chemische Technologie, Beograd

(Eingegangen den 6. September 1957).

Die parallelen Wasserverteilungsbestimmungen in dem Presshefekuchen, unter Verwendung von Lösungen einiger makromolekularen Verbindungen — Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30), Polyvinylalkohol (Mowiol N50—98), Dextran (Glaxo) und Inulin (aus Zichorie) — und Pepton, haben gezeigt dass die Peptonlösung die grössten Werte für den Gehalt des interzellularen Wassers liefert (Tabelle 9). Grössere Werte erhält man auch mit dialysierter Peptonlösung bei Parallelbestimmungen mit dialysierten Lösungen von deaminiertem Pepton (Tabelle 3). Ein solches Verhalten könnte man als Resultat der „Anhäufung“ der Peptidmoleküle in der Umgebung der elektrisch geladenen Hefezellen in der Suspension auffassen, obwohl auch der Polymerisationsgrad der angeführten Stoffe dazu beiträgt.

Die Werte für die Wasserverteilung in dem Presshefekuchen sind von der Konzentration der verwendeten Lösungen von Polyvinylpyrrolidon (im Bereiche von 3,5% bis 0,8%) (Tabelle 5) und Polyvinylalkohol (im Bereiche von 4,2 % bis 1,6 %) (Tabelle 7) praktisch unabhängig.

Die mit den Mischungen gleichkonzentrierter Lösungen von Pepton und Polyvinylpyrrolidon erhaltenen Werte zeigen eine lineare Abhängigkeit von dem Anteile der Pepton- bzw. Polyvinylpyrrolidonlösung in der Lösungsmischung.

Ueber die Abhängigkeit der Resultate von Wasserverteilungsbestimmungen in dem Presshefekuchen von dem Polymerisationsgrad der makromolekularen Verbindungen, unter Verwendung von Polyvinylpyrrolidon- und Dextranlösungen verschiedener Polymerisationsgrades, wird später berichtet werden.

Die Kenntnis des Wassergehaltes der Zellen von Mikroorganismen gibt einen Einblick in die Änderungen, die unter dem Einfluss verschiedener Faktoren zustande kommen, und ermöglicht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Zellen verschiedener Mikroorganismen. Ausserdem ist die Kenntnis des Wassergehaltes der Zellen und die Verteilung des Wassers in der abgepressten Biomasse von Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) auch von praktischem Interesse, weil es auch die Konsistenz des

Obwohl der Bestimmung des Wassergehaltes von Hefezellen (Bier- und Bäckerhefe) schon seit 1912 besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde (s. die Literatur-Zusammenstellung bei *E. A. V. Montgomery* und *J. White* (1), ist die Methode der Wasserbestimmung in Zellen jedoch bis zum heutigen Tage im Grunde unverändert geblieben. Die Verteilung des Wassers in Presshefe und der Wassergehalt der Hefezellen wird auf Grund der Konzentrationsänderung der Lösung einer geeigneten Substanz, die durch das interzellulare Wasser verursacht wird bestimmt, wenn die abgepresste Biomasse in dieser Lösung aufgeschlämmt wird. Die verwendete Substanz darf weder in die Zelle difundieren, noch darf sie an ihr adsorbiert werden, auch darf sie keinerlei Änderungen in der Zelle hervorrufen, sei es durch osmotischen Druck, sei es durch Toxizität usw. Bis jetzt wurden zu diesem Zweck makromolekulare Verbindungen niedrigen Molekulargewichtes verwendet, und zwar: Dextrin (2, 3), Haemoglobin (3, 4), Pepton (1, 3, 5), Gelatine und Inulin (5). Da einige dieser Substanzen keine genau bestimmte Zusammensetzung haben (Dextrin, Pepton, Gelatine) und auch Verbindungen enthalten, welche die Zellmembran passieren können, so wurden ihre Lösungen mit grossen Mengen Presshefe behandelt (1, 2, 3) oder wurden sie dialysiert (5), auch wurde der Einfluss des osmotischen Druckes berücksichtigt (1). Da die Moleküle von Pepton und Gelatine in Lösung, wegen der Anwesenheit von  $-NH_3^+$  und  $-COO^-$  Gruppen, eine elektrische Ladung besitzen, sowie wegen der negativen elektrischen Aufladung der Hefezellen in wässriger Aufschlammung (6), kann es unter gewissen Bedingungen zur Adsorption von Pepton und Gelatine an der Oberfläche der Zellen und zur Koagulation kommen (6, 7). Wegen der Abhängigkeit der Adsorption von Pepton und Gelatine von  $pH$ , ist es nicht ausgeschlossen, dass es, ausserhalb bestimmter  $pH$ -Bereiche, in der Nähe der Zellenoberfläche zu einer Konzentrationserhöhung der Pepton- und Gelatine-Moleküle kommt und dass man durch diese „Anhäufung“ höhere Werte für den interzellularen Wassergehalt erhält. Nach *E. A. V. Montgomery* und *J. White* (7) wird Pepton in neutraler Lösung, sowie in sauren Lösungen bis zu einem  $pH$  von 4,4 nicht adsorbiert; Gelatine, hingegen, bis zu einem  $pH$  von 4,85. Falls man für die Bestimmung, statt Pepton, deaminiertes Pepton verwenden würde, so sollte man für den interzellularen Wassergehalt niedrigere Werte als bei der Bestimmung mit Pepton erhalten, weil deaminiertes Pepton eine geringere Anzahl  $-NH_2$  Gruppen enthält. Jedenfalls müssen die Resultate der Bestimmung des Wassergehaltes der Zelle, sowie der Verteilung des Wassers in der abgepressten Biomasse, in bestimmtem Masse von der Wasserstoffionenkonzentration der Aufschlammung der Mikroorganismen abhängen. Bei Verwendung von Haemoglobin und von Farbstoffen, die bei der Bestimmung als kolloide Lösungen vorliegen, kann die grosse spezifische Oberfläche der Hefezellen ( $3-4.000\text{ cm}^2/\text{g}$ ) (8) die Verteilung der Moleküle in der wässrigen Phase der Hefezellen-Aufschlammung beeinflussen und damit auch

Presshefe mehr oder weniger unterschiedliche Resultate ergeben. Da Inulin diese nachteilige Eigenschaft nicht besitzt, sind *C. Lamanna* und *M. Mallette* (9) der Meinung, dass Inulin jene Substanz ist, die „wahrscheinlich“ für diesen Zweck am meisten entsprechen würde, da es nicht toxisch ist und die Zellmembran nur einer geringen Anzahl von Organismen passieren kann.

Daher sind für den Wert des Volumens des interzellularen Wassers die Ausdrücke „inulin space“ und „peptone space“ geprägt worden (5, 9), die auf die Abhängigkeit dieses Wertes von der Substanz, die zur Bestimmung der Verteilung des Wassers benutzt wurde, hinweisen.

Da die Zellmembrane der Hefe ein relativ grosses Volumen und einen komplizierten Aufbau hat (10, 11) und in funktionelle Bereiche aufgeteilt werden kann (5, 12), so wird eine genauere Kenntnis der Verteilung des Wassers in der abgepressten Biomasse auch ein getreueres Bild der Dimensionen der funktionellen Bereiche ergeben. Daher waren wir der Meinung, dass es von Bedeutung wäre, für diese Bestimmungen ungiftige wasserlösliche makromolekulare Verbindungen zu benutzen, die keine ionisierten Gruppen im Makromolekül besitzen, nämlich: Polyvinylpyrrolidon, Dextran, Polyvinylalkohol, sowie deaminiertes Pepton. Beim Arbeiten mit diesen Substanzen besteht keine Möglichkeit einer Anhäufung ihrer Makromoleküle um die Zellen von *S. cerevisiae* durch elektrostatische Anziehung. Ausserdem bietet die Verwendung makromolekularer Substanzen die Möglichkeit eine eventuelle Abhängigkeit der Resultate vom Polymerisationsgrad festzustellen. Die Resultate dieser Untersuchungen sollen später mitgeteilt werden.

### Experimenteller Teil

I. Makromolekulare Substanzen zur Wasserbestimmung in Hefezellen. — Zur Wasserbestimmung in der Hefezelle wurden folgende makromolekulare Substanzen verwendet:

1. Pepton (Peptone Bacto-Oxoid; L. Light & Co.)
2. Deaminiertes Pepton
3. Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30, Mol. Gew. 38.000; BASF <sup>1)</sup>)
4. Polyvinylalkohol (Mowiol N50—98; Mol. Gew. 65.000; Farbwerke Höchst A.—G. <sup>2)</sup>)
5. Dextran (Mol. Gew. 135.000; Glaxo Lab. Ltd. <sup>3)</sup>)
6. Inulin (isoliert aus getrockneter Zichorie <sup>4)</sup>).

Pepton, Dextran und Inulin wurden ohne irgendwelche Vorbehandlung verwendet, während Polyvinylpyrrolidon, zur Entfernung zurückgebliebener Monomeren, sowie von Verbindungen mit charakteristischem Geruch, mit Äthyl-Äther gewaschen wurde. Polyvinylalkohol wurde, mittels der Reaktionen auf  $Cl^-$  und  $SO_4^{2-}$ , auf Elektrolytfreiheit geprüft. Deaminiertes Pepton wurde, nach der Vor-

<sup>1)</sup> Für die überlassenen Polyvinylpyrrolidon-Muster danken wir, auch bei dieser Gelegenheit, der Fa. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.

<sup>2)</sup> Für die überlassenen Polyvinylalkohol-Muster danken wir, auch bei dieser Gelegenheit, der Fa. Farbwerke Höchst A.—G., Frankfurt/M.

<sup>3)</sup> Das Dextran zur Transfusion haben wir von der Anstalt für Blut-Transfusion in Beograd erhalten.

<sup>4)</sup> Für die getrocknete Zichorie danken wir, auch bei dieser Gelegenheit, der

schrift von *A. W. Thomas* und *S. B. Foster*, durch Diazotieren von Pepton und Dialyse des erhaltenen Produktes hergestellt (13). Außerdem wurden Titrationskurven 1%-iger Lösungen der einzelnen Substanzen bestimmt, die in Abb. 1 und 2 wiedergegeben sind.

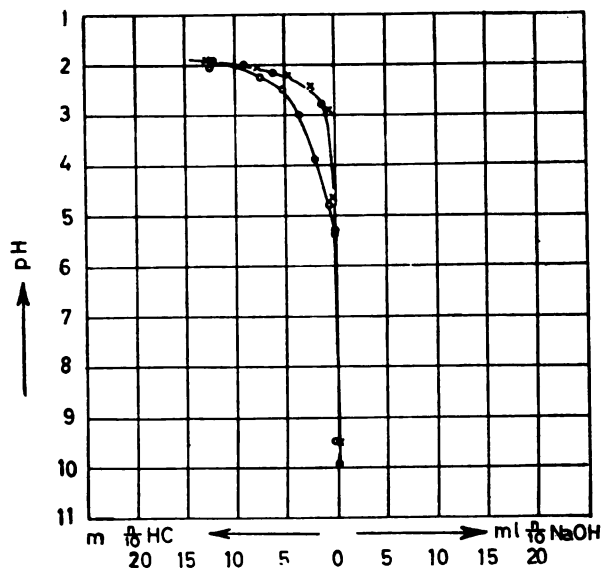


Abb. 1. — Titrationskurven von 100 ml 1% Lösungen von Polyvinylpyrrolidon (x), Polyvinylalkohol (o) und von 100 ml Wasser (●)

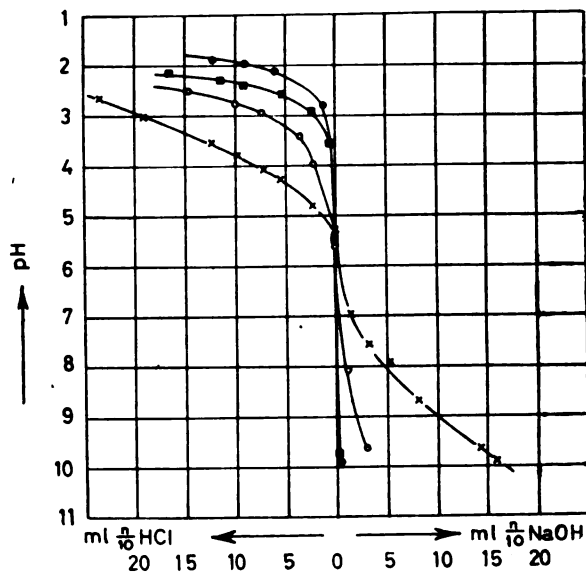


Abb. 2. — Titrationskurven von 100 ml 1% Lösungen von Pepton (x)

Zur Wasserbestimmung in der Zelle wurde Bäckerhefe der Hefe-Fabrik „Kombinat šećera i vrenja „Dimitrije Tucović“, Beograd“ verwendet, die vorher mit Wasser gewaschen wurde, um die Konzentration der im interzellularen Wasser gelösten Substanzen zu verringern.

II. *Methode zur Wasserbestimmung in der Zelle.* — Der Wassergehalt der Hefezelle wurde nach der Methode von *E. A. V. Montgomery* und *J. White* (1) und *E. J. Conway* und *Mary Downey* (5) bestimmt. Die Bestimmung des Wassers in der Hefezelle besteht aus der Bestimmung des Gesamtwassergehaltes der Presshefe und der Messung der Konzentrationsverringerng der Lösungen der angeführten makromolekularen Verbindungen, nach Aufschlammung einer bekannten Hefemenge in einem bestimmten Lösungsvolumen bekannter Konzentration der einzelnen makromolekularen Substanzen (100 g gewaschener Hefe + 50 ml 1—2%iger wässriger Lösung der makromolekularen Verbindung). Die Konzentrationsverringerng der angewandten Lösung der makromolekularen Substanz rührt dabei vom Mischen mit dem interzellularen Wasser der Hefezelle her. Parallel werden blinde Proben ausgeführt, bei denen die Lösung durch ein gleiches Volumen Leitungswasser ersetzt wird. Die Konzentration der Lösung der makromolekularen Substanz vor und nach dem Mischen mit der abgepressten Hefe, sowie die Konzentration der Substanzen aus dem interzellularen Wasser in der blinden Probe wird bestimmt durch Eindampfen eines geeigneten Volumens des klaren Filtrates im Vakuum (20—50 mm Hg) bei 70—80°. Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die makromolekularen Substanzen im Laufe sechsständigen Trocknens unter den genannten Bedingungen nicht zersetzen. Die Hefe-Aufschlammung wurde, nach Homogenisierung, im Laufe von 10—20 Minuten, unter Druck abgepresst und das erhaltene Filtrat mit Kieselgur (acid washed; BDH) vermischt und durch geeignetes Filtrierpapier filtriert. Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, dass Kieselgur in den angewandten Mengen die makromolekulare Substanz nicht adsorbiert. Durch Untersuchung des Einflusses der Dauer des Stehens der Hefe-Aufschlammung im Wasser, bzw. in der Lösung der makromolekularen Verbindung, wurde festgestellt, dass die Hefezellen nicht einen Teil ihres Inhaltes abgeben, falls die Temperatur der Aufschlammung zwischen 0 und 4° gehalten wird, dass jedoch bei 20° gewisse Substanzen aus der Zelle herausdifundieren. Deswegen wurden die Aufschlammungen im Laufe von 20 bis 25 Minuten nach Zusatz der Lösung, bzw. des Wassers, zur abgewogenen Presshefe, filtriert. Das pH der filtrierten Lösungen wurde mittels Glaselektrode gemessen und variierte zwischen 5,0 und 5,5. Der Wassergehalt der Presshefe wurde festgestellt durch Bestimmen des Gewichtsverlustes nach vierständigem Trocknen bei 105°.

Aus den Daten für den Gesamtwassergehalt der Presshefe (UV) und des interzellularen, äusseren, Wassers (SV) wurde der Wassergehalt der Zelle (V)

$$V = UV - SV$$

berechnet. Das interzellulare Wasser (SV) wurde berechnet nach Gleichung (1)

$$SV = \frac{x + z - y}{y - z} \cdot 50\%.$$

Darin ist:

- x* — Konzentration der makromolekularen Verbindung in der zur Bestimmung verwendeten Lösung
- y* — Konzentration der makromolekularen Verbindung im Filtrat der Lösung in der die Hefe aufgeschlämmt war
- z* — Konzentration der im interzellularen Wasser gelösten Stoffe im Filtrat der Hefe-Aufschlammung im Wasser

III. *Genauigkeit der Bestimmungen.* — Die Konzentrationen der gelösten Stoffe im Filtrat der Hefe-Aufschlammung in der Lösung der makromolekularen Verbindung, bzw. in Wasser, sowie der ma-



Tabelle 1

x mg	y mg	z mg	Wassergehalt der Presshefe (UV) %
344	313	35	71,6
344	312	35	71,5
343	309	34	71,7
345	313	33	71,6
344	309	33	—

Mittelwerte:

344±1    311±2    34±1                      71,6±0,1

Tabelle 2

Gesamtwasser- gehalt (UV)  %	Interzelluläres Wasser (SV)  %	Intrazelluläres Wasser (V)  %	Zusammensetzung der Hefezelle	
			Trockensub- stanzgehalt (SS) %	Wassergehalt (VK) %
71,6±0,1	11,4±0,5	60,2±0,6	32,1±0,2	67,9±0,3

*E. J. Conway* und *Mary Downey* (5) haben, bei Verwendung von Inulin, folgende Genauigkeit bei der Bestimmung des interzellulären Wassers erzielt:  $0,217 \pm 0,005$ , bei Bestimmung der gelösten Stoffe in der Lösung und im Filtrat durch Eindampfen, und  $0,191 \pm 0,017$ , bei Bestimmung des Inulingehaltes auf kolorimetrischem Wege. Sie haben ihre Resultate für den Gehalt an interzellulärem Wasser in *l/kg* Hefe und nicht in Prozenten ausgedrückt. Ein Vergleich ihrer und unserer Bestimmungen zeigt, dass sich die erzielten Genauigkeiten wesentlich nicht unterscheiden.

#### IV. Resultate der Bestimmungen des Wassergehaltes der Hefezelle

1. *Bestimmungen mit Pepton.* — Die Peptonlösung wurde folgendermassen hergestellt (1): eine Aufschlammung von *1 kg* Presshefe in *1 Liter* 1—2%-iger Peptonlösung wurde über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen und darauf filtriert. Der Trockensubstanzgehalt der Lösungen und Filtrate wurde auf Grund des Stickstoffgehaltes, bestimmt mittels der Methode nach *Kjeldahl*, festgestellt.

2. *Bestimmungen mittels zweimal behandelter Peptonlösung.* —

Die Peptonlösungen wurden in der Kälte mit Presshefe behandelt, damit Verbindungen niedrigen Molekulargewichtes von der Hefe absorbiert werden (1).

4. *Bestimmungen mit deaminiertem Pepton.* — Zwecks teilweisen Entfernens freier  $-NH_2$  Gruppen, wurde Pepton diazotiert (13), die erhaltene Lösung wurde in einem Cellophanbeutel dialysiert und das Dialysat im Vakuum bis zur nötigen Konzentration von 1—2 % eingedampft. Durch Titration der 1%-igen Lösung des deaminierten Peptons mittels Säure wurde sein Säurebindungsvermögen bestimmt. Durch Vergleich der so erhaltenen Titrationskurve mit derjenigen einer 1%-igen Peptonlösung kann festgestellt werden, dass diese beiden Substanzen sich bedeutend unterscheiden. Gemäss unserer Voraussetzung können beim Arbeiten mit deaminiertem Pepton niedrigere Werte für das interzellulare Wasser der Presshefe erwartet werden, als beim arbeiten mit Pepton.

Die Werte für die Wasserverteilung in Bäckerpresshefe, welche mit auf die beschriebene Weise bereiteten Lösungen erhalten wurden, sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Presshefe	L ö s u n g	% UV	% SV	% V	% VK
1	Pepton (einmal mit Presshefe behandelt)	71,2	19,4	51,8	64,3
			19,7	51,5	64,1
2	Pepton Pepton (dialysiert)	72,4	19,0	53,4	65,9
			18,9	53,5	65,9
3	Pepton Pepton (deaminiert)	72,6	17,5	55,1	66,7
			15,5	57,1	67,5
3a	Pepton Pepton (deaminiert)	73,8	18,2	55,6	68,0
			15,5	58,3	69,2

5. *Bestimmungen mit Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30).* — Mit dieser Substanz sind drei Bestimmungsreihen ausgeführt worden, und zwar: a) vergleichende Bestimmungen mit Pepton (Tabelle 4),

Tabelle 4

Presshefe	L ö s u n g	% UV	% SV	% V	% VK
1	Pepton Polyvinylpyrrolidon, Luviskol K30	73,0	21,4	51,6	65,7
			14,3	58,7	68,6
	Pepton Polyvinylpyrrolidon	71,8	18,6	52,2	65,1
			11,6	60,2	68,0

b) mit Lösungen verschiedener Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon (Tabelle 5) und c) mit Mischungen von Pepton- und Polyvinylpyrrolidonlösungen gleicher Konzentration (1,8%) (Tabelle 6).

Tabelle 5

Presshefe	Konzentration der Polyvinylpyrrolidonlösung	% UV	% SV	% V	% VK
1	3,5 ‰	72,1	13,2	58,9	67,9
	2,2 ‰		13,5	58,6	67,8
	0,8 ‰		14,3	57,8	67,4

Tabelle 6

Presshefe	Anteil der Polyvinylpyrrolidonlösung	% UV	% SV	% V	% VK
1	100 ‰	73,4	16,1	57,3	68,1
	75 ‰		17,4	56,0	67,7
	25 ‰		19,1	54,3	67,1
	0 ‰		19,7	53,7	66,9
2	100 ‰	73,7	14,3	59,4	69,1
	75 ‰		16,5	57,2	68,3
	50 ‰		17,5	56,2	68,0
	0 ‰		18,9	54,8	67,5

6. Bestimmungen mit Polyvinylalkohol (Mowiol N50—98). — Mit dieser Substanz sind zwei Bestimmungsreihen ausgeführt worden, a) mit Lösungen verschiedener Konzentrationen (Tabelle 7) und b) Parallelbestimmungen mit Pepton- und Polyvinylpyrrolidonlösungen (Tabelle 8).

Tabelle 7

Presshefe	Konzentration der Polyvinylalkohollösung (Mowiol N50—98)	% UV	% SV	% V	% VK
1	4,2 ‰	74,1	12,4	61,7	70,4
	2,6 ‰		12,9	61,2	70,2
	1,6 ‰		13,3	60,8	70,1

Tabelle 8

Presshefe	L ö s u n g	% UV	% SV	% V	% VK
1	Pepton Polyvin	73,7	—	—	66,1

7. Bestimmungen mit Dextran und 8. Bestimmungen mit Inulin. — Mit Lösungen dieser beiden Substanzen wurden nur Parallelbestimmungen mit Pepton, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol ausgeführt (Tabelle 9).

Tabelle 9

Presshefe	L ö s u n g	% UV	% SV	% V	% VK
1	Pepton	71,2	20,8	50,4	63,6
	Polyvinylpyrrolidon		13,3	57,9	66,7
	Polyvinylalkohol		14,6	56,6	66,2
2	Dextran	74,5	12,1	59,1	67,2
	Polyvinylpyrrolidon		13,1	61,4	70,7
	Inulin		16,3	58,2	69,5

#### Diskussion der Resultate

Von der Voraussetzung ausgehend, dass sich Pepton, als dissoziierte Substanz, um die negativ aufgeladenen Hefezellen „anhäuft“, da Pepton in Lösungen vom  $pH$  zwischen 4,4 und 1,5 in bedeutendem Masse an der Hefezelle adsorbiert wird (1) was auch wir reproduziert haben, sind wir der Meinung, dass unsere Voraussetzung, dass man mit deaminiertem Pepton niedrigere Werte für den interzellularen Wassergehalt in Presshefe, bzw. höhere Werte für den Wassergehalt der Zelle, erhalten wird, bestätigt worden (Tabelle 3, Bestimmungen 3 und 3a). Parallelversuche mit dialysiertem Pepton und zweimal behandeltem Pepton haben keine verschiedene Werte ergeben.

Versuche mit Lösungen verschiedener Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol haben gezeigt, dass der Einfluss der angewandten Konzentrationen unbedeutend ist, bzw. in diesem Konzentrationsbereich praktisch nicht besteht. Hingegen haben Vergleichsversuche der Wasserverteilungsbestimmung in Presshefe gezeigt, dass mit Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Dextran und Inulin verschiedene Werte für den Gehalt an interzellularem Wasser erhalten werden, jedoch niedrigere als mit Pepton. Derartige Resultate würden zu Gunsten der Voraussetzung sprechen, dass man mit Substanzen, die keine ionisierten Gruppen enthalten höhere Werte für den Wassergehalt der Zelle erwarten könnte, d.h. niedrigere Werte für das interzellulare Wasser. Diese Unterschiede rühren, jedoch, auch vom Polymerisationsgrad der makromolekularen Substanz her, da (noch unbeendete) Versuche mit Polyvinylpyrrolidon- und Dextranlösungen verschiedener Polymerisationsgrade gezeigt haben, dass ein Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Resultate besteht und dass man „wahre“ Werte erst durch Extrapolation und die Werte nahe diesen, durch Verwendung von Sub-

## ИЗВОД

Одређивање садржаја воде у ћелијама квасца  
(*Saccharomyces cerevisiae*)

од

Славка Рашијског и Јована Величкића

Паралелна одређивања расподеле воде у оцеђеном (пресованом) пекарском квасцу применом раствора макромолекулских једињења показала су да се при употреби раствора поливинилпирилолдона (Luviskol K30), поливинилалкохола (Mowiol N50—98), декстрана (Glaхо) и инулина из цикорије добијају мање вредности за интерцелуларну воду, односно веће за садржај воде у ћелији пекарског квасца (*Saccharomyces cerevisiae*), но при одређивању са раствором пептона (Bacto-Oxoid) (таблица 9). Ово се може објаснити „нагомилавањем“ молекула пептида пептона око наелектрисане ћелије квасца. Као потврда овоме служе резултати паралелних одређивања расподеле воде са дијализованим растворима пептона и дезаминованог пептона, јер се са овим растворима добијају мање вредности за интерцелуларну воду оцеђеног пекарског квасца (таблица 3).

Са растворима поливинилпирилолдона разних концентрација (од 3,8 % до 0,8 %) (таблица 5) и поливинилалкохола (од 4,2 % до 1,6 %) (таблица 7) добијају се вредности за расподелу воде у оцеђеном квасцу које су практично независне од концентрације.

Одређивања расподеле воде у оцеђеном пекарском квасцу са смешама раствора исте концентрације пептона и поливинилпирилолдона дају резултате који се линеарно мењају са уделом појединих супстанци у меши.

Претходна одређивања расподеле воде у оцеђеном квасцу са поливинилпирилодном и декстраном разних степена полимеризације указују да резултати зависе од степена полимеризације употребљеног макромолекулског једињења, чиме се могу објаснити међусобне разлике резултата појединих одређивања а делимично и разлика између резултата добијених са растворима пептона. О овоме ће бити изнето у следећем саопштењу.

Технолошки факултет  
Завод за органску хемиску технологију  
Београд

Примљено 6 септембра 1957

## Literatur

1. *Montgomery, E. A. V., White, J., J. Inst. Brew., 51, 279 (1945)*
2. *Beetlestone, N. C., J. Inst. Brew., 30, 987 (1924)*
3. *Silberstein, K., Wochenschr. Brauerei, 53, 340 (1936)*
4. *Ruffilli, D., Biochem. Zeitschr., 263, 63 (1933)*
5. *Conway, E. J., Downey, M., Biochem. J., 47, 347 (1950)*
6. *Jansen, H. E., Flocculation of yeasts, kod A. H. Cook. The ch...*

7. *Montgomery, E. A. V., J. Wms, J. Inst. Brew., 57, 200 (1940)*
8. *Just, F., Biochem. Zeitschr., 306, 33 (1940); Wochenschr. Brauerei, 57, 227 (1940)*
9. *Lamanna, Carl, Frank Mallette, M., Basic bacteriology, p. 211; Williams a. Wilkins Co., Baltimore, 1953*
10. *Masschlein, Ch., Devreux, A., Europ. Brew. Convention, Copenhagen, 1957, p. 194*
11. *Trewelyan, W. E., Synthesis and degradation of cellular carbohydrates by yeasts, in A. H. Cook, The chemistry and biology of yeasts; Academic Press, N. Y., 1958*
12. *Rothstein, A., Discussion Faraday Soc., 21, 229 (1956)*
13. *Thomas, A. W., Foster, S. B., J. Am. chem. soc., 48, 489 (1926)*



## L'EAU MINÉRALE DE PRIGREVICIA

par

JELENA DJORITCH

Institut de Chimie, Beograd  
(Reçu le 22. Septembre 1957)

Par un nouveau forage à Prigrevica dans le Bassin Pannonique, on a obtenu à la profondeur de 436 m de l'eau artésienne, jaillissante, accompagnée de méthane. Cette eau est utilisée dans un établissement thermal.

La minéralisation de cette eau, dans laquelle dominent les ions sodium, chlore et bicarbonate, et la présence du brome et de l'iode, permettent de conclure que c'est une eau caractéristique pour les terrains détrolifères.

En outre, l'eau contient du cuivre, plomb, zinc et nickel, et parmi ceux-ci le cuivre en quantité prévalente.

D'après la classification internationale l'eau est caractérisé par le *sodium, chlorur*. Concentration totale  $N/1000=105.5$ ;  $Na\ 72.04$ ;  $CL\ 43.16$ ;  $CO_2H\ 31.93$ . Réaction alcaline au tornesol.

Dans le Bassin Pannonique, à Prigrevica (Bačka, Yougoslavie) il se trouve le puit artésien de l'eau minérale qui fait l'objet de cet exposé.

Le puit est situé à la latitude de  $45^{\circ}40'N$  et à la longitude de  $19^{\circ}6' E$  de Greenwich, à 89 mètres d'altitude.

La géologie du Bassin Pannonique, vu en générale, est définie. C'est l'ancienne masse cristalline qui s'est affaissée très profondément le long des grandes failles. Au commencement du Miocène (dans le Méditerranéen) cette énorme dépression tectonique fut envahie par la mer qu'y resta jusqu'à la fin du Tertiaire en s'adoucissant et en y déposant des sédiments. L'épaisseur des couches de ces sédiments est estimée d'être plus de 2000 mètres.

La couche supérieure (quaternaire) est formée d'alluvions fluviales (jusqu'à 100 m) puis viennent löss et diluvium (de 20 à 200 m). Au dessous du diluvium formé de couches sableuses et argileuse alternatives sur une épaisseur très variable, on rencontre l'étage levantine (pliocène inférieur). Celui-ci est représenté par une autre série de couches alternatives de sable, de gravier et de cailloutis, intercalées



Sous l'étage levantin on trouve le pontien (miocène supérieur) qui est en générale argileux, épais et sans eau. Au dessous de l'étage pontien viennent les étages sarmatiens puis méditerranéens (miocène supérieur et inférieur respectivement).

A Prigrevica en 1912 on fait un forage et à la profondeur de 312 mètres on a rencontré de l'eau artésienne minérale, jaillissante. Cette eau, dont l'analyse chimique est donnée au tableau I a été employée dans un établissement balnéaire jusqu'à 1952 quand l'eau s'est échappée par suite de la corrosion du tube du puit. La même année on a enterpris les travaux de sondage en but d'obtention d'un nouveau puit et cela tout près du premier, mais sans résultat. C'est à une distance de 110 mètre et à la profondeur de 436 m qu'on a trouvé l'eau minérale (tableau II) jaillissante accompagné de méthane, avec un débit plus grand que celui de l'ancienne sonde. C'est cette eau qui est exploitée actuellement dans l'établissement balnéaire.

Tableau I

	1	2
Na	1.4960 gr/l	1.4779 gr/l
K	0.0087 "	0,0195 "
Li	?	"
NH <sub>4</sub>	0.0110 "	"
Ca	0.0212 "	0.0111 "
Mg	0.0220 "	0.0290 "
Cl	1.6476 "	1.5722 "
Br	"	"
J	0.00236 "	0.0035 "
SO <sub>4</sub>	0.0094 "	"
CO <sub>2</sub>	0.6783 "	0.7329 "
SiO <sub>2</sub>	0.0263 "	0.0150 "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0031 "	0.0050 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0212 "	"
Minéralisation totale	3.939 "	3.866 "

Tableau II

Analyse de l'eau bromurée et iodurée de Prigrevica

Température de l'eau 25°

Un litre d'eau contient:

Ions	grammes:	millimoles:	millivales:	% de matière sèche
Cations:				
Sodium (Na <sup>+</sup> )	1.6569	72.0420	72.0420	Na 39.19
Potassium (K <sup>+</sup> )	0.0069	0.1713	0.1713	K 0.16
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0.0140	0.7777	0.7777	NH <sub>4</sub> 0.33
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	0.0108	0.2694	0.5389	Ca 0.255
(Mg <sup>2+</sup> )	0.0212	0.8713	1.7426	Mg 0.50
	0.000062	0.00097	0.00195	Cu —
	0.00034	0.00016	0.00032	Pb —
	0.00058	0.00058	0.00116	Zn —
			0.000095	Ni —

<b>Anions:</b>				<b>Cl</b>	<b>36.21</b>
Bicarbonique ( $\text{HCO}_3^-$ )	1.9477	31.9300	31.9300	J	0.08
Chlore ( $\text{Cl}^-$ )	1.5306	43.1629	43.1629	Br	0.18
Jode ( $\text{I}^-$ )	0.00355	0.0279	0.0279	F	0.005
Brome ( $\text{Br}^-$ )	0.0076	0.0950	0.0950	$\text{PO}_4\text{H}$	0.012
Fluor ( $\text{F}^-$ )	0.0002	0.0105	0.0105	$\text{SiO}_2$	0.38
Phosphorique ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )	0.00053	0.0055	0.0110	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.013
Sulfurique ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	traces	—	—	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.015
			75.2373	<b>TiO<sub>2</sub></b>	—
				100	
<b>Oxydes en solution</b>				<b>Minéralisation</b>	
colloïdale:				4.2273 gr/1	
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	0.160				
Oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0.00056				
Oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0.00064				
Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )	0.000008				
<b>Total</b>	<b>5.2171</b>				

Bicarbonates évalués en carbonates 4.2273  
 Résidu sec à 180° 4.2270  
 Gas dissous:  
 Anhydride carbonique ( $\text{CO}_2$ ) 0.0450  
 Consommation du  $\text{KMnO}_4$  83 mg/l

L'analyse chimique de l'eau de la première sonde (tableau I<sub>1</sub>) a été faite par *V. Hanko* à Budapest en 1914 et par *A. Leco* à Beograd en 1927 (tableau I<sub>2</sub>). Si on compare ces deux analyses chimiques, on constate que les différences sont faibles et que la composition chimique et le caractère de l'eau sont restés au fond invariables au cours de ces treize ans.

L'eau de la nouvelle sonde (tableau II) possède la minéralisation totale un peu plus forte, mais par sa composition chimique et le caractère elle ne diffère pas de l'eau de l'ancienne sonde.

Le fait qu'à une distance de 110 m et aux différentes profondeurs (312 et 437 m) on a obtenu les eaux de la même composition minérale peut contribuer aux études géologiques de ce terrain.

Les échantillons de l'eau destinés à l'analyse chimique (tableau II) ont été prélevés le mois de septembre 1956.

L'eau était limpide, sans odeur, avec une nuance légèrement jaunâtre, d'un goût salé.

D'après sa composition minérale c'est une eau chlorurée bicarbonatée sodique, bromurée et iodurée.

D'après la classification internationale l'eau est caractérisée par *sodium, chlorure*. Concentration totale  $N/1000 = 150.5$ ; *Na* 72.04; *Cl* 43.16;  $\text{CO}_3\text{H}$  31.93. Réaction alcaline tournesol.

De l'ensemble de données analytiques on peut conclure:

1) Vu la composition minérale, c'est une l'eau typique des régions pétrolifères: l'eau qui se distingue par la présence du brome et de l'iode et par l'absence des sulfates. Cette caractéristique des eau

Les sulfates préexistants dans l'eau (de l'eau marine) sous l'action des microorganismes et des hydrocarbures (notamment du méthane) ont passée en hydrocarbonates.

2) Au point de vue d'oligoéléments, l'eau est caractérisée par la prévalence du cuivre. Par rapport aux eaux minérales analysées antérieurement, excepté l'eau de Lazarevo avec 0.085 mgr/l de cuivre, cette eau se disting par une teneur relativement sensible en cuivre (0.062 mgr/l).

## ИЗВОД

### Минерална вода у Пригревици

од

Јелене Ђорић

У Пригревици (Бачка) вршена су 1952 г. бушења ради хватања слане воде која је напајала јодно купатило, а која се изгубила услед корозије цеви-сонде. На дубини од 436 м. добивена је артечка вода која избија са метаном. Та се вода сада употребљава у терапеутске сврхе.

Извршена су одређивања: натријума, калијума, амонијума, калцијума, магнезијума, бабра, цинка, никла, хидрокарбоната, хлора, јода, брома, флуора, хидрофосфата, сулфата, силицијум-диоксида, гвожђа и оксида алуминијума и титана.

По својој минерализацији то је типична вода петролејских подручја, вода која се одликује знатним количинама натријум-хлорида и хидрокарбоната, присуством јода и брома и отсуством сулфата. Карактер петролејских вода подвучен је присуством метана.

Од тешких метала бакар се налази у превалентној и релативно знатној количини (0,062 мг/л).

Према интернационалној класификацији воду карактерише *натријумхлорид*. Укупна концентрација  $N/1000 = 150,51$ ; Na 72,04; Cl 43,16; CO<sub>2</sub>H 31,93.

Хемијски институт  
Београд

Примљено 22 септембра 1957

### Bibliographie

1. *Mikinčić, V.*, Carte géologique de la Yougoslavie, Beograd 1935
2. *Luković, M.*, The Geology of the thermal and minérale springs of Yougoslavia, XV Congrès international de l'hydrologie et géologie médicinale, Beograd 1936
3. *Imbeau, Ed.*, Essai d'hydrologie, Paris 1930
4. *Hofer, H. v.*, Das Wasser in den Erdölfeldern, Petroleum 18-6-1922
5. *Etan, Olivier*, De la réduction des sulfure par les êtres vivants C.R. **95**, 864 (1882)
6. *Schmolzer, A.*, Chemie der Erde, Zeit. f. Chem. Mineralogie, Petrographie, Bodenkunde und Geochemie, 1955 — Jena
7. *Михолић, С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **5**, 154 (1934)
8. *Ђорић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 127 (1953)
9. *Ђорић, Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 175 (1954)

„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.

## S O M M A I R E

	Page
<i>Panta S. Tutundžić und Paula Putanov</i> : Potentiometrische Untersuchung flüssiger Systeme. III. Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in binären Systemen von Essigsäure und Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin . . . . .	403
<i>Ivan Bajalović</i> : The Equation of a Nonlinear Potential Distribution in Electrolytes during the Electrolysis . . . . .	423
<i>Panče Kirkov</i> : Potential Changes on Bismuth electrode . . . . .	431
<i>Vukić M. Mićović, Rastko I. Mamuzić and Mihailo Lj. Mihailović</i> : Reactions with N-bromosuccinimide. I. Oxidation of Alcohols . . . . .	443
<i>Gjorgje Stefanović and Slavko Mihajlović</i> : Oxindole - 3 - acetic Acids . .	459
<i>Djordje M. Dimitrijević und Živorad D. Tadić</i> : Über die Reaktion von Chinolinimid und N-substituierten Chinolinimiden mit Aminen .	473
<i>Miloš Mladenović und Milorad Dugandžić</i> : Über die Reduktionsprodukte der Elemisäuren mit Lithiumaluminiumhydrid . . . . .	483
<i>Aleksandar F. Damanski and Milica Milosavljević</i> : The Behavior of L-ascorbic Acid in Solutions under varying Conditions of the Latter .	489
<i>Momčilo Mokranjac et Sava Radmić</i> : Action réciproque du plomb et du cobalt sur les variations du nombre d'érythrocytes et sur les changements du taux de ces éléments dans le sang des rats intoxiqués par le plomb . . . . .	499
<i>Aleksandar Horović and Branka Djordjević</i> : Investigations on Cellulose Ethers. V. Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Cellulose by Volumetric Titration with Mercurous Nitrate	509
<i>Slavko Rašajski und Jovan Velčković</i> : Die Bestimmung des Wassergehaltes von Hefezellen ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ) . . . . .	515
<i>Jelena Djoritch</i> : L'eau minérale de Prigrevica . . . . .	527

### Comité de Rédaction :

Prof. Dr. Ing. D. Delić, Prof. Ing. Dj. Dimitrijević, Prof. Dr. A. Horović, Prof. Dr. A. M. Lecco, Chim. Dipl. M. Muć, Prof. Dr. V. M. Mischak (Mićević), Prof. Dr. M. Mladenović, Prof.

---

---

## 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 1957 годину за књигу 22 (10 свезака) за ФНРЈ је

**3.000 динара**

а за иностранство **3.000** девизних динара, односно у страног валути еквиваленат од 8 долара УСА.

Цена једној свесци за ФНРЈ је 200 динара, а за иностранство 200 девизних динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. Цена је 100 динара за сваку свеску, односно 150 девизних динара. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва код Комуналне банке бр. 10-КВ-32-Ж-116.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Булевар Револуције 73; пошт. фак 494, телефон 44-728.