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

Google™ books

<http://books.google.com>



540.57

2

Књига 23—24 Volume

1958—1959

Свеска 1—2 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

SRPSKO

ГЛАСНИК

THE JOHN CRERAR LIBRARY

APR 1 1960

ХЕМИСКОГ ДРУШТВА

БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

Уредник:

П. С. ТУТУНЦИЋ

Rédacteur en chef:

P. S. TUTUNDŽIĆ

Уредништво:

Карнегијева ул. 4
Београд

Rédaction:

4, Rue Carnegie
Beograd

1959

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

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

	Страна
<i>Howard K. Zimmerman, Jr.</i> : Observations on the electrocapillary curve of mercury in contact with potassium nitrate in water-dioxane solvent	4
<i>Иван Бајаловић и Милан Пајевић</i> : Расподела потенцијала у галванским спреговима	7
<i>Милутић Стефановић, Ружица Тасовац и Борђе Стефановић</i> : О реакционим способностима бисамида. XIII. Кондензација бензилден- <i>N, N'</i> -бисацетамида с 1-фенил-3-метил-5 пиазолоном	11
<i>Е. А. Чернышев</i> : О радикалних реакцијах присоединения к α -, β -, γ -алкенилсиланам	21
<i>В. Ф. Миронов</i> : Синтез и свойства дисилилзамещенных этиленов	27
<i>Александар Д. Пејтров</i> : Металорганске и каталитичке методе синтезе мономерних органо-силицијумових једињења	29
<i>Панић С. Тушунџић и Сјасоје Ђ. Борђевић</i> : Електролитичка рафинација живе у киселом раствору меркуронитрата	40
<i>Панић С. Тушунџић и Сјасоје Ђ. Борђевић</i> : Одређивање нечистоћа у живи поларографском методом	51
<i>Миленко Б. Белај и Живоја М. Радивојевић</i> : Нов начин за одвајање елемената и аналитичне групе хроматографијом на хартији	59
<i>Бранимир Т. Милићевић и Сјеван Ђ. Јанковић</i> : Анализа супституисаних сирћетних киселина које се користе као хербициди. IV. Раздвајање трихлорсирћетне киселине и 2,4-дихлорфенокисирћетне киселине	67
<i>Бранимир Т. Милићевић и Иванка Љ. Косић</i> : Анализа супституисаних киселина које се користе као хербициди. V. Упоредно одређивање 2,4-дихлорфенокисирћетне киселине и 2,4,5-трихлорфенокисирћетне киселине методом диференцијалне растворљивости у бинарном растварачу	75
<i>Јелена Борјић</i> : Минералне воде у Н. Р. Црној Гори I	79
<i>Јелена Борјић</i> : Минералне воде у Н. Р. Црној Гори II	95
<i>Александар Марков</i> : Примена диференцијалне термиске анализе за квантитативно одређивање калцита и доломита у домаћим магнетитима	104

Уређивачки одбор:

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA
ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

Књига 23—24 Volume

1958—1959

Свеска 1—2 No

OBSERVATIONS ON THE ELECTROCAPILLARY CURVE OF
MERCURY IN CONTACT WITH POTASSIUM NITRATE
IN WATER-DIOXANE SOLVENT

by

HOWARD K. ZIMMERMAN, Jr.

Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station, Texas,
U. S. A., Department of Chemistry

(Received December 6, 1958)

Fluctuations are observed in the electrocapillary curves of water-dioxane systems which reflect the changes in the solvent properties. Dioxane-content dependence of the potentials of the maxima in the „adsorption curves“ exhibits a discontinuity in the vicinity of 25 % of dioxane. This indicates a strongly ordered association of solvent at this composition which implies a proportion of about 14 water molecules per molecule of dioxane.

The development of interest in the influence which solution compositions may have on the electrocapillary curve of mercury, which has recently come to our attention by way of the abstract literature (1) suggests the desirability of now reporting the results of certain experiments on this subject which we performed many years ago (2), dealing with the quantitative alterations in the electrocapillary curve attending the alteration of an aqueous solvent through additions of 1,4-dioxane. The data which we have obtained are of particular interest in that they also reflect the general type of solvent association noted in the more recent work (1). Moreover, they bring out quite clearly the practical complexity in the concept of the so-called „maximum of surface tension“ as applied to the electrocapillary curve of mercury in contact with a dioxane-water medium. As a matter of actual fact, we find that there is no unique maximum of this sort, but rather that there occur several maxima whose precise location is a function of the solvent composition. While it seems probable that the behavior of the pattern of maxima and minima is to be understood qualitatively in terms of associations between the two species comprising the solvent, nevertheless its quantitative interpretation requires us to pose a relatively difficult

Experimental

Materials: — Commercial 1,4-dioxane was freed of peroxides and other impurities by the method of *Hess and Frahm* (3). The water used in the work was doubly distilled, and the mercury was purified by washing with nitric acid, followed by rinsing in distilled water, and finally distillation in vacuo. Potassium nitrate (analytical reagent grade) was chosen as the electrolyte because of its alleged capillary inactivity (4). We have subsequently learned that this choice did not lead to the desired result (5). Solutions of KNO_3 , exactly 0.1 moles per liter in salt, were prepared in water, and a series of solutions containing known proportions of 1,4-dioxane from zero to 33.3 percent by volume were prepared by adding the dioxane to the aqueous salt solution.

Apparatus: — A glass capillary with a nominal radius of 0.0025 *cm* was used to deliver the mercury into contact with the electrolyte solution. The precise radius of the capillary was determined from our experimental determinations of the drop weight, using the precise evaluation of the surface tension of mercury at the electrocapillary maximum given by *Koenig* (6), and basing the computation on the equation developed by *Harkins and Brown* (7). The experimental radius found in this way was 0.001649 *cm*.

A *Wolff* precision bridge was used to measure the potential between the dropping mercury cathode and a mercury pool anode. The potentials so measured were considered in terms of their relation to the potential of the electrocapillary maximum in a pure water solvent (0.517 *volt*) as given by *Grahame et al.* (5), and all cathodic potentials were corrected accordingly.

Procedure: — The pressure of mercury above the capillary was maintained constant throughout the measurements by a conventional standpipe arrangement. Each electrocapillary curve was determined by immersing the capillary orifice in a vertical position in the solution of KNO_3 in the desired water-dioxane solvent. The cathodic potential of the dropping mercury electrode was measured, a small glass cup was interposed into the path of the falling drops from the capillary, and 100 drops of mercury were collected. After drying with clean, absorbent paper, the mercury was weighed to a precision of about 0.1%. Twenty-seven such determinations (all in duplicate) between about 0.2 and -0.8 *volt* served to establish each electrocapillary curve. Surface tensions at each observed point were calculated from the average drop weight by the proportional application of the formula of *Harkins and Brown* (7) to the value at the electrocapillary maximum in pure water (997.0 dynes per *cm*) given by *Koenig* (6).

Results

The electrocapillary variation of the mercury surface tension with applied cathodic potential for mercury in contact with pure water and with solutions containing up to 33.3 volume percent of dioxane is shown in Fig. 1. It is to be noted that in each of the systems

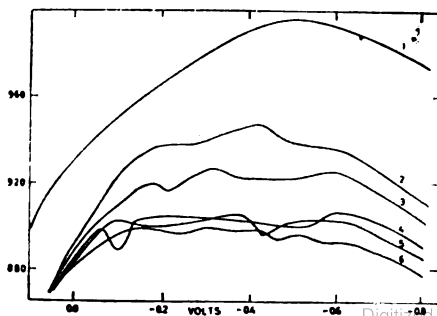


Fig. 1 — Electrocapillary curves of mercury dropping into KNO_3

containing dioxane, there is considerable irregularity in the curves, in addition to the truncation of the water curve which is to be expected (8) upon the addition of a neutral organic component to the solvent. This irregularity was found to be quite reproducible, so that we are obliged to conclude that it is a real property of the system rather than an erroneous artifact of the experiments. Moreover, the changes in the positions of the fluctuations as the proportion of dioxane increases is sufficiently systematic to suggest that these fluctuations are a true reflection of changes in the solvent properties.

The surface tension lowering effect of the organic additive substance may be shown most effectively by means of the so-called „adsorption curves“ (9) given in Fig. 2. These curves depict the

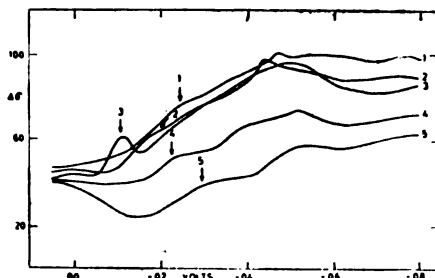


Fig. 2. — „Adsorption curves“ of dioxane-water mixtures obtained from the subtraction of the electrocapillary curve in dioxane-water from that in water alone. Curve #1, 33.3; #2, 28.6; #3, 23.1; #4, 16.7; #5, 9.1 volume percent of dioxane, respectively.

difference between the surface tension of mercury in contact with water and that in contact with the water-dioxane solution. Unfortunately, our present data are not adequate, in view of the obvious complexity of the situation, to permit any satisfactory theoretical treatment, despite the fact that the theoretical bases for such an analysis are undoubtedly available (10, 11). A much more detailed experimental study than we have accomplished will be required in order to provide a clear enough experimental picture to allow a complete interpretation.

However, a very simple graphical representation of the regular variation of the fluctuations visible in Figs. 1 and 2, has already led us (2) to qualitative conclusions in complete accord with those based upon the more recent and the more thorough work (1). Thus, if one plots (Fig. 3) the potential of the first-occurring adsorption maxima (from Fig. 2) against the volume percentage of dioxane at which they occur, a discontinuity (or else a very sharp minimum) is visible at a dioxane composition in the vicinity of 25%. In agreement with the conclusion of *Kirkov et al.* (1), we consider this to reflect a strongly ordered association of solvent at this composition. However, if one computes the molar ratio of water to dioxane represented by a 25% by volume solution, a proportion of about 14 water molecules per dioxane molecule is found. This stoichiometry is obviously an obscure one when considered at the molecular level, and a concerted

The several unanswered quantitative questions indicated above constitute the principal reason why the present fragmentary results have not been offered for publication heretofore. With the development of interest in the field which has now come to our attention (1) we feel that these data should be placed into the scientific record for the use of those now working in the field, inasmuch as our own research activities have now been shifted to another area.

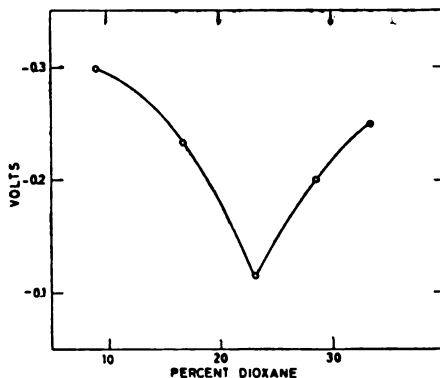


Fig. 3. — Potential at which the first maximum in the „adsorption curve“ occurs, as a function of the volume percent of dioxane in the solvent.

It is appropriate that we express our very great gratitude to *Professor Pierre Van Rysselberghe*, now at Stanford University, for his advice and patient encouragement during the earliest stages of our scientific career, at which time the foregoing work was performed.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ЕЛЕКТРОКАПИЛАРНЕ КРИВЕ ЖИВЕ У ДОДИРУ СА РАСТВОРОМ КАЛИЈУМНИТРАТА У СМЕШИ ВОДЕ И ДИОКСИДА

од

ХАУАРДА К. ЦИМЕРМАНА

Електрокапиларне криве у системима диоксан-вода показују флукуације које су одраз промена у особинама растварача. Зависност потенцијала максимума „адсорпционих кривих“ од садржине диоксана показује дисконтинуитет у близини 25 %

Literature

- 1) *Кирков П., Консиданчинова-Ташковска Д., Цумбелић-Гигова Н., Виларова-Бабамова А.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 129 (1956); Chem. Abstr., **52**, 16082-b (1958)
- 2) *Zimmerman, H. K.*, Ph.D., Dissertation, University of Oregon, 1948
- 3) *Hess, K., Frahm, H.*, Ber., **71**, 2627 (1938)
- 4) *Kolthoff, I. M., Lingane, J. J.*, Polarography, Interscience Publishers, New York, 1946, p. 96
- 5) *Grahame, D. C., Coffin, E. M., Cummings, J. I., Poth, M. A.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952)
- 6) *Koenig, F. O.*, Z. physik. Chem. A, **154**, 421 (1931)
- 7) *Harkins, W. D., Brown, P. E.*, J. Am. Chem. Soc., **41**, 519 (1919)
- 8) *Gouy, M.*, Ann. chim. phys., (8) **8**, 261 (1906)
- 9) *Butler, J. A. V.*, Electrical Phenomena at Interfaces, MacMillan Co., New York, 1951, pp. 63—6
- 10) *Frumkin, A.*, Z. Physik, **35**, 792 (1926)
- 11) *Butler, J. A. V.*, Proc. Roy. Soc., **122 A**, 399 (1929)

РАСПОДЕЛА ПОТЕНЦИЈАЛА У ГАЛВАНСКИМ СПРЕГОВИМА

од

ИВАНА БАЈАЛОВИЋА и МИЛАНА ПАЈЕВИЋА

Циљ овога рада је био да се испита расподела потенцијала у галванском спрегу који се налази под разним условима рада, нарочито у случају кад спрег ради при релативно малом отпору у спољном колу, због смањења електромоторне силе спрега. С друге стране, постојала је намера да проширимо методiku мерења потенцијала у електролиту при електролизи коју су дали *Тушунџић* и *Бајаловић* (1), на мерења у електролиту галванског спрега.

Методика мерења

Одређивањем расподеле потенцијала у галванском спрегу повратном сондом (1), напр. бакарном сондом у куприсулфату, или цинканом у цинксулфату, аналого како је рађено при електролизи, договорно стављајући да је потенцијал бакарне електроде једнак нули, и уз услов да је електрично коло отворено, добија се расподела приказана на сл. 1 пуним линијама. Сл. 1 показује да оба електролита дају потенцијале једнаке потенцијалима својих електрода, док је потенцијалска разлика на додирној површини оба електролита једнака електромоторној сили спрега.

Оваква слика не претставља стварну расподелу зато, што потенцијалске разлике постоје на додиру електрода са њиховим електролитима, а збир ових потенцијалских разлика даје електромоторну силу галванског спрега (не рачунајући релативно мали дифузиони потенцијал). Таква расподела се добија зато, што електрода и сонда имају исти потенцијал према електролиту, али супротног знака, па се за *ЕМС* добија вредност нула, ако нема омске промене потенцијала у електролиту. Да би се добила стварна расподела потенцијала требало би да потенцијал сонде према

Потенцијали бакрове и цинкове електроде у галванском спрегу мерени су према каломеловој електроди статичком методом, при отвореном електричном колу галванског спрега и добивено је за потенцијал бакрове електроде $+ 305,4 \text{ mV}$, а цинкове $- 774,0 \text{ mV}$.

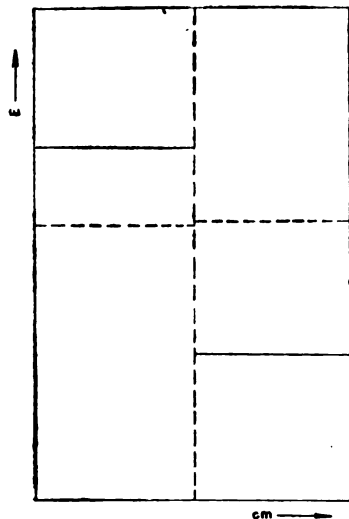
Ако се од датих вредности на сл. 1 у куприсулфату одузме $305,4 \text{ mV}$, а у цинксулфату дода $774,0 \text{ mV}$, добијају се испрекидане линије које претстављају стварну расподелу потенцијала у оба електролита.

Експериментално одређивање расподеле потенцијала

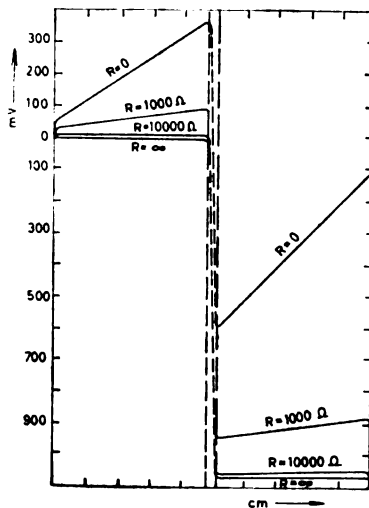
Сва мерења су извођена у галванском спрегу $\text{Cu}/n\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}/n\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$ сондама од бакарне одн. цинкане жице у одговарајућим растворима, према бакровој електроди као нули. Као порозна мембрана између електролита служила је плоча од глине дебљине 5 mm . Галвански спрег без порозне мембране, прављен је са електролитима у желатину који није дозвољавао дифузију раствора у току мерења.

Потенцијали су одређивани при отвореном колу, затим при отпору од $1,000$ и $10,000$ ома и најзад при краткој вези.

На сл. 2 дата су мерења у галванском спрегу са мембраном у наведена четири случаја, према катоди као нули. Да би се добила стварна расподела потенцијала, стављено је да је потенцијал бакрове електроде $+ 305,4 \text{ mV}$, затим је у куприсулфату од свих мерења одузето $305,4 \text{ mV}$, док је у цинксулфату додато 774 mV . На тај начин добијена је сл. 3 у којој је претстављена стварна расподела потенцијала у сва четири случаја.



Слика 1 Figure



Слика 2 Figure

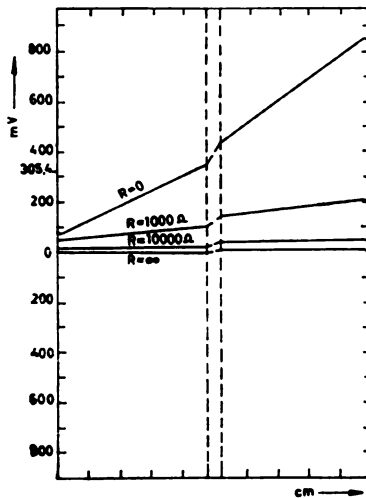
Дискусија резултата

На сл. 3 и 4 види се да у дифузионим слојевима обеју електрода постоји потенцијалска промена једнака потенцијалу дотичне електроде, само у случају када је $R = \infty$ (отворено коло), а приближна за $R = 10.000$ ома. Расподела потенцијала у електролиту у том случају дата је правом хоризонталном линијом зато, што струје нема, па нема ни омске промене потенцијала.

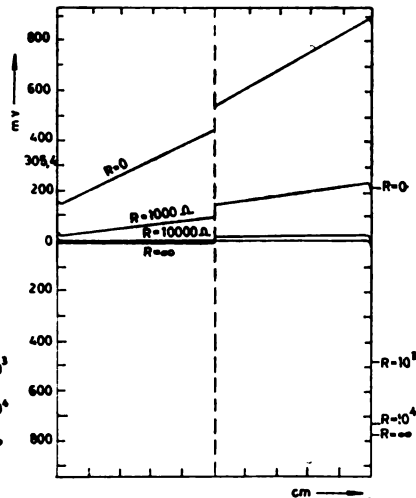
За отпор од 1,000 и 0 ома потенцијалска разлика у дифузионим слојевима је смањена зато, што се јавља концентрациона поларизација.

Уколико је струја у спрегу већа, веће је и смањење електромоторне силе спрега, што се види по све већем нагибу праве расподеле потенцијала у оба електролита.

Промена потенцијала у мембрани или на додиру два желатинска раствора електролита, која дејствује такође у правцу сма-



Слика 3 Figure



Слика 4 Figure

њења електромоторне силе, састоји се од две компоненте: дифузиони потенцијал и омски пад напона. У случају кад је $R = \infty$ разлика потенцијала између оба електролита потиче само од дифузионог потенцијала. Ако претпоставимо да се активности јона у оба раствора не мењају знатније у току мерења, онда је дифузиони потенцијал константан, па повећање потенцијалске разлике на граници два електролита зависи само од промене омске компоненте.

На смањење електромоторне силе много више утиче омски отпор у електролиту и дифузионом слоју, него поларизација електрода и евентуално дифузиони потенцијал. Напр. на сл. 3

У погледу утицаја мембране на расподелу потенцијала задржавамо се само на констатацији да је расподела у близини површине мембране увек криволинијска, са јасно израженим минимумом на неколико милиметара од површине у цинскулфату зато, што овај проблем захтева засебну студију.

З а к љ у ч а к

Из изложеног се види да је потребно, да би се добила стварна расподела потенцијала у електролиту галванског спрега, да се од измереног потенцијала одузме потенцијал сонде, а да се за нулу узме нулта вредност према којој се изражава потенцијал електроде.

На смањење електромоторне силе спрега утичу два фактора: поларизација електрода и унутрашњи отпор галванског спрега. Утицај и једног и другог фактора расте са порастом јачине струје, али омски пад напона има већи удео у смањењу електромоторне силе, него смањење потенцијала електрода због поларизације.

И з в о д

Приказани су резултати одређивања расподеле потенцијала у електролиту галванског спрега помоћу сонде, која је била примењивана за одређивање расподеле потенцијала у електролиту при електролизи. При томе је констатовано да од измерених вредности треба одузети потенцијал сонде. Затим је приказан утицај поларизације електрода и унутрашњег отпора спрега на смањење његове ЕМС, кад јачина струје у спољном колу расте.

Фармацеутски факултет
Институт за физичку хемију
Београд

Примљено 9 јануара 1957

S U M M A R Y

The paper deals with results obtained by measuring the distribution of potentials in the galvanic cell electrolyte by means of a sonda, formerly used for measuring potentials in electrolytes during electrolysis. The mechanism of a diminuation of a galvanic cell EMF was shown in dependence of the electrode polarisation and the internal resistance of the cell.

Faculty of Pharmacy
Institute for Physical chemistry
Beograd

Received January 9, 1957

О РЕАКЦИОНИМ СПОСОБНОСТИМА БИСАМИДА. XIII*
КОНДЕНЗАЦИЈА БЕНЗИЛИДЕН-*N,N'*-БИСАЦЕТАМИДА
С 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНОМ

од

МИЛУТИНА СТЕФАНОВИЋА, РУЖИЦЕ ТАСОВАЦ
и ЂОРЂА СТЕФАНОВИЋА

Стапањем бензилиден-*N,N'*-бисацетамида с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном на 135—140° у току 30 минута, добивају се два кристална производа и то: познати, црвени *Knorr*-ов 1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолон (II) (1), и, како смо утврдили анализом и реакцијама, безбојни 1-фенил-3-метил-4-(α -ацетил-аминобензил)-5-пиразолон (I).

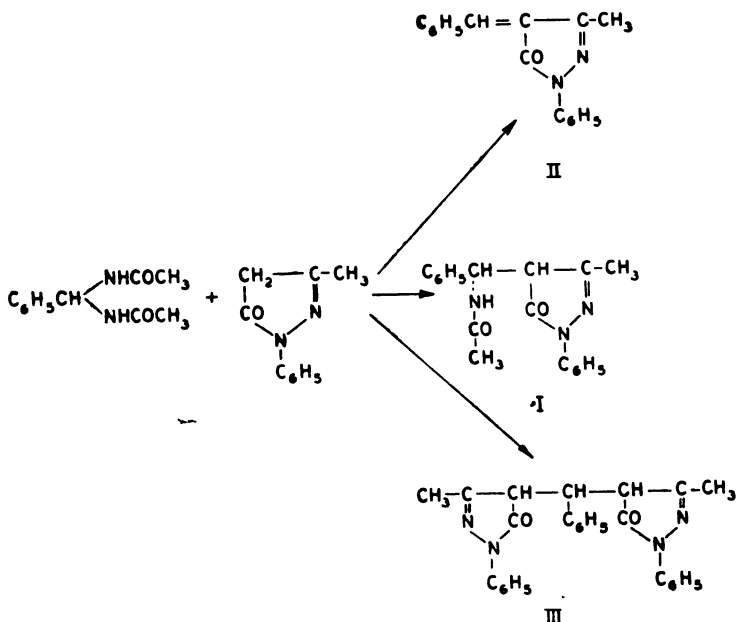
Загревањем компонената у глацијалној сирћетној киселини за време од 10 минута на 110—120°, добива се, поред главног производа I (од 60—90 %), још једна безбојна кристална супстанца која је идентификована као 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон (III)**) (до 30 %). Ако се реакциона смеша дуже загрева добива се у овој реакцији и бензилиден-фенил-метил-пиразолон (II).

Производи ових реакција дати су у схеми на следећој страни.

Загревањем 1-фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I) с концентрованом хлороводоничном киселином гради се хлорхидрат бензилиден-бис-фенил-метил-пиразолон (III) у квантитативном приносу. Исти хлорхидрат се добива и по осталим методама (2, 3). Растварањем хлорхидрата III у разблаженим алкалијама и таложењем разблаженом сирћетном киселином постаје поново 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон) (III). Дејством анхидрида сирћетне киселине на хлорхидрат III ствара се 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-5-ацетокси-3-метил-пиразол).

*) XII-то Саопштење: Ђорђе Стефановић, Пејтар Прекајски и Михаило Љ. Михаиловић, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 22, 113 (1957).

**) Ради идентификације 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон) добивеног у нашој реакцији, ми смо га синтетизовали по *Lachon*



На основу реакције да се, загревањем 2 мола 1-фенил-3-метил-5-пиразолонa с једним молем бензалдехида у концентрованој хлороводоничној киселини, добива, у квантитативном приносу, хлорхидрат 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолонa) (III) (3), може се узети да супстанца III постаје из I на тај начин што се једињење I дејством хлороводоничне киселине најпре распада на бензалдехид, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон и ацетамид, па да се затим ослобођени бензалдехид и фенил-метил-пиразолон кондензују у секундарној реакцији дајући хлорхидрат супстанце III. Међутим, директно постајање 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолонa) (III), при реакцији бензилиден-*N,N'* бис-ацетамида и фенил-метил-пиразолонa у глицералној сирћетној киселини, не би се могло на овај начин објаснити јер I, загревањем у глицералној сирћетној киселини, даје квантитативно *Knorr*-ов бензилиден-фенил-метил-пиразолон (II). Исто тако супстанца I загревана с још једним молем фенил-метил-пиразолонa у глицералној сирћетној киселини даје само II, а ни у траговима III. Стога је за објашњење механизма постајања супстанце III у овој реакцији потребно обимније проучавање.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

- 1) 1-Фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I), и 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон) (III)

1-Фенил-3-метил-5-пиразолон (13,0 g, 0,075 мола) раствори се у 30 ml

ним кондензатором и механичком мешалicom, и дода се бензилиден-*N,N'*-бисацетамид (15,4 g, 0,075 мола). Пошто се бисамид раствори, загревање се настави за 10 минута на 110—120°, а затим смеша нагло охлади у смеси за хлађење. Издвојена кристална супстанца се процеди и испере с мало етра. Добијено је 15,5 g, (64,4 %) безбојне супстанце I, т. т. 183—187°, која прекристалисана из етанола има константну т. т. 193°. Супстанца је нерастворна у етру, бензолу и води, растворна у врелом етанолу. Раствара се у воденим растворима разблажених алкалија одакле се таложки додатком разблажених минералних киселина. Растворена у етанолу супстанца I боји се с раствором фериклорида.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (321,36) : C 71,01 % ; H 5,95 % ; N 13,08 %.

Нађено : C 70,93 % ; H 5,94 % ; N 13,27 %.

Филтрат, пошто се одвоји супстанца I, сипа се у ледену воду и остави да стоји 24 часа. Издвојена, скоро безбојна супстанца III се процеди и кристалише из етанола до констатне т. т. 164°. [Супстанца не показује депресију т. т. с бензилиден-бис-фенилметил-пиразолоном који смо синтетизовали по методи *Lachowicz*-а (2)]. Принос 6,0 g или 18,4%.

Анализа:

Израчунато за $C_{27}H_{24}O_4N_4 + \frac{1}{2} C_6H_5OH$ (459,52) :

C 73,18 % ; H 5,92 % ; N 12,19 %.

Нађено : C 73,12 % ; H 6,01 % ; N 12,27 %.

- 2) 1-Фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I), и
1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолон (II)

Смеса бензилиденбис-ацетамида (4,1 g, 0,02 мола) и 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (3,5 g, 0,02 мола) загрева се у округлом балону у уљу до потпуног стапања на температури од 135—140° у току 30 минута. Постала црвена реакцијона смеша се добро охлади, неколико пута испере етром и процеди. На хартији за цеђење заостаје скоро безбојни 1-фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I), који прекристалисан из етанола има т. т. 193° и идентичан је с овим добијеним под 1). Из старског филтрата предестилује се стар и остатак прекристалише из етанола. На овај начин добивен црвени *Knorr*-ов 1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолон (II) има т. т. 106—107° (I) (3,3 g 63%).

- 3) *Хлорхидрат* 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон)

1-Фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I) (6,4 g, 0,02 мола) загрева се 1 час с 50 ml концентроване хлороводоничне киселине. Пошто се смеша охлади водом, талог се процеди и изапере водом. Добијено је 4,3 g (95,7 %) *хлорхидрата* бензилиден-бис-фенил-метил-пиразолон (III), који, прекристалисан из етанола има т. т. 243° (почиње да црвени већ на око 160°).*) Производ добивен директно из бензалдехида и фенил-метил-пиразолон загревањем с концентрованом хлороводоничном киселином по *Stolz*-овој методи (3) не показује депресију т. т. с нашим производом.**)

Анализа:

Израчунато за $C_{27}H_{24}O_4N_2 \cdot HCl + C_6H_5OH$ (519,03) :

C 67,10 % ; H 6,02 % ; N 10,80 %.

Нађено : C 67,48 % ; H 5,84 % ; N 11,10 %.

*) У литератури се наводе још т. т. 232° (2) и 248° (3).

**) Слободна база III, (т. т. 164°) добива се из *хлорхидрата* када се овај раствори у 10%-ном воденом раствору *натријумхидроксида* и раствор

4) 4,4'-Бензилиден-бис(1-фенил-5-ацетокси-3-метилпиразол)

Хлорхидрат 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолона) (5,2 g, 0,01 мол) загрева се 5 минута с 25 ml анхидрида сирћетне киселине на 150°. Смеса се охлади, сипа у ледену воду, која се неколико пута мења све док маса не очврсне, а затим прекристалише из етанола. Добивено је 3,0 g (57,7 %) 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-5-ацетокси-3-метилпиразола) т. т. 128 - 130°. Супстанца је нерастворна у води и разблаженим алкалијама, лако растворна у етру, бензолу и врелом етанолу. Не даје реакцију с ферихлоридом.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{20}O_4N_4$ (520,56) :

C 71,52 % ; H 5,42 % ; N 10,76 %.

Нађено:

C 71,36 % ; H 5,46 % ; N 10,99 %.

5) 1-Фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолон (II)

из 1-фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолона (I)

1-Фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I) (3,3 g, 0,01 мол) загрева се с 20 ml глацијалне сирћетне киселине 40 минута на 130°. Смеса се охлади, сипа у воду и остави да стоји 24 часа. Издвојена црвена супстанца (2,4 g, 92,3 %), прекристалисана из етанола, има т. т. 106 - 107° и идентификована је као Knorr-ов бензилиден-фенилметил-пиразолон (II), (I).

И з в о д

Стапањем бензилиден- N,N' -бисацетамида с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном добивају се црвени Knorr-ов 1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолон (II) и безбојни 1-фенил-3-метил-4-(α -ацетиламинобензил)-5-пиразолон (I). Међутим загревањем компонената у глацијалној сирћетној киселини добива се, поред I (60 - 90 %) и 4,4'-бензилиден-бис(1-фенил-3-метил-5-пиразолон) (III).

Загревањем супстанце I с концентрованом хлороводоничном киселином добива се квантитативно хлорхидрат једињења III. Ово постајање објашњава се секундарном реакцијом, тј., из ослобођених компонената бензалдехида и фенилметил-пиразолона. Производ III, који се иначе добива загревањем ових компонената у конц. хлороводоничној киселини, није се могао добити кондензацијом производа I с фенилметил-пиразолоном.

Природно-математички факултет

Хемиски институт
Београд

Примљено 2 септембра 1957

S U M M A R Y

REACTIONS OF BISAMIDES. XIII*). THE CONDENSATION OF BENZYLIDENE-*N,N'*-BISACETAMIDE WITH 1-PHENYL-3-METHYL-5-PYRAZOLONE

by

MILUTIN STEFANOVIĆ, RUŽICA TASOVAC and GJORGJE STEFANOVIĆ

The condensation of benzylidene-*N,N'*-bisacetamide with 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone was carried out in two ways:

a) by fusion at 135-140° for 30 min. two crystalline substances were obtained, namely the red Knorr's 1-phenyl-3-methyl-4-benzylidene-5-pyrazolone (II), and the colorless, so-far unknown, 1-phenyl-3-methyl-4-(α -acetylaminobenzyl)-5-pyrazolone (I);

b) by heating in glacial acetic acid for 10 min. at 110-120° in addition to I (in yield of 60-90%), 4,4'-benzylidene-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) (III) (up to 30% yield) was produced, whereas by prolonged heating benzylidene-phenylmethyl-pyrazolone (II) was formed as well.

Heating of 1-phenyl-3-methyl-4-(α -acetylaminobenzyl)-5 pyrazolone (I) with conc. hydrochloric acid yields quantitatively the hydrochloride of 4,4'-benzylidene-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) (III). Since III can be obtained by heating benzaldehyde and 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone in conc. hydrochloric acid (3), it can be assumed that I is decomposed by the action of hydrochloric acid, and that the resulting benzaldehyde and phenylmethylpyrazolone give subsequently 4,4'-benzylidene-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) (III). The direct formation of III from benzylidenebisacetamide and phenylmethylpyrazolone in the main reaction is, however, of a more complex nature and requires a different reaction mechanism. The product III can not be obtained by condensing I with phenylmethylpyrazolone.

Faculty of Science
Institut of Chemistry
Beograd

Received September 2, 1957

Литература

- 1) Knorr, L., Ann., **238**, 179 (1887)
- 2) Lachowicz Br., Monatsh., **17**, 357 (1896)
- 3) Stöls, F., Ber., **28**, 631 (1895)

*) XIIth Communication: Gj. Stefanović, P. Prekajski and M. Lj. (Bull. soc. chim. Beograd) **22**.

О РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К α -, β -, γ -АЛКЕНИЛСИЛАНАМ

В. А. ЧЕРНЫШЕВ

Академия наук СССР, Институт органической химии им. Зелинского,
Лаборатория химии углеводов, Москва

(Принято 7 апреля 1958)

1. Показано что в то время как ионные реакции присоединения к алкенилсиланам наиболее энергично проходят по β -связи, радикальные реакции присоединения, наоборот, хорошо проходят по α - и γ -связям, а по β -связи они проходят с малыми выходами или даже не идут вовсе. Полученные результаты подтверждают наличие сопряжения связи $\text{Si}-\text{C}$ с двойной связью в β -положении к атому кремния.

2. Показано, что на возможность сопряжения связи $\text{Si}-\text{C}$ решающее влияние оказывает характер остальных групп или атомов, связанных с кремнием и определяющих степень поляризации связи $\text{Si}-\text{C}$.

В течение ряда лет в Лаборатории химии углеводов ИОХ АН СССР синтезировались разнообразные кремнеорганические соединения с α -, β -, γ - и другими положениями кратной связи относительно атома кремния. Было замечено качественное и количественное различие реакционной способности этих алкенилсиланов в ионных реакциях присоединения. Во всех случаях была отмечена исключительно высокая активность в этих реакциях кремнеорганических соединений с β -положением кратной связи (I-II).

Интенсивность характеристических частот двойной связи алкенилсиланов в ИК-спектрах и спектрах к. р. с. оказалась наименьшей для α -положения двойной связи, наибольшей для β -положения и имела среднее значение для γ -положения. Сравнение вычисленной и найденной молекулярной рефракции для соединений $\text{R}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ показывает экзальтацию для аллилсиланов и отсутствие ее для соединений где $n = 0, 2, 3, 4$ (II).

Наличие таких физических особенностей у аллилсиланов, как повышенная интенсивность линий двойной связи в спектрах к. р. с. и ИК-полос поглощения, экзальтации молекулярной рефрак-

В литературе имеются разбросанные данные по проведению радикальных реакций присоединения к винил- и аллилсиланам. *Burkhard* и *Krieble* сообщили (12) о присоединении $HSiCl_3$ к винилтрихлорсилану в присутствии перекиси. В дальнейшем сообщалось о присоединении кремнехлороформа и метилдихлорсилана к различным триалкилвинсиланам и диалкилдвинилсиланам (13, 14). Проводилось также присоединение к винилсиланам в присутствии перекисей галоидированных метанов, этанов и пропанов (15, 16).

Во всех указанных случаях выходы аддуктов, как правило, были высокими, доходя до 80%. Имелось также указание *Sommer*-а (17) о проведении присоединения масляного альдегида в присутствии перекиси ацетила к триметилвинилсилану, однако без указания констант и выхода аддукта.

Burkhard и *Krieble* (12) в 1947 г. сообщили о присоединении $HSiCl_3$ к аллилтрихлорсилану в присутствии перекиси ацетила с выходом 33%.

О радикальных реакциях присоединения к γ -бутенилсиланам не сообщалось.

Нами предпринято настоящее исследование радикальных реакций присоединения для α -, β - и γ -алкенилсиланов в сравнимых условиях для выяснения синтетических возможностей этой реакции и подтверждения наличия сопряжения двойной связи со связью Si-C в аллилсиланах. Были синтезированы по известным методикам триэтилвинилсилан, триэтилаллилсилан и диэтилметил- γ -бутенилсилан. Реакции проводились при нагревании в присутствии перекиси бензоила. Для присоединения были использованы масляный альдегид, бензальдегид, четыреххлористый углерод и хлороформ.

О первой части исследования - изучении радикальных реакций присоединения к триэтилвинилсилану было сообщено в 1956 г. (18). Присоединение масляного альдегида к триэтилвинилсилану прошло с выходом 60%. Успешно прошла также реакция и с бензальдегидом. Выход аддукта в этом случае составил 23%. С хорошими выходами прошло также присоединение в присутствии перекиси бензоила к триэтилвинилсилану $HCCl_3$ и CCl_4 (48% и 43,5% соответственно). Наряду с образованием мономерного продукта здесь проходила также реакция теломеризации и получалось значительное количество высококипящих веществ, содержащих Si и C.

С триэтилаллилсиланом проведен ряд реакций с четыреххлористым углеродом, хлороформом, масляным альдегидом, метилформиатом. Реакции проводились как при атмосферном давлении при нагревании смеси при 70–100°, так и под давлением в автоклаве при нагревании до 150°. Во всех случаях положительных результатов получено не было. Как правило исходные

силаном, т. е. в присутствии перекиси бензоила под атмосферным давлением при нагревании. С бензальдегидом и масляным альдегидом были получены соответствующие кетоны с выходами 18% и 27% т. е. с более низкими, чем в случае триэтилвинилсилана. С четыреххлористым углеродом и хлороформом образовались соответствующие аддукты с выходами 78% и 72%. Было получено также некоторое количество выпекивающих веществ (теломеров). Более высокие выходы аддуктов с CCl_4 и $CHCl_3$ для диэтил- γ -бутенилсилана, чем для триэтилвинилсилана объясняются тем, что в случае последнего было получено значительное количество теломеров то время как для первого был получен в основном мономер.

Таким образом можно считать, что радикальные реакции присоединения к γ -бутенилсиланам, так же как и к винилсиланам проходят успешно.

В 1956 г. А. В. Тойчиев с сотрудниками (19) сообщили о проведении ряда реакций присоединения $HSiCl_3$ и трифенилсилана к различным аллилсиланам в присутствии перекиси бензоила. Оказалось, что присоединение $HSiCl_3$ к триметиаллилсилану или триэтилаллилсилану в присутствии перекиси бензоила при 50° практически не имеет места и проходит лишь в жестких условиях под давлением при 120°, однако и в этом случае выход аддуктов составляет лишь 2,5—10%. При замене алкильных радикалов в триалкилаллилсиланах на заместители с электроотрицательным характером (фенильный радикал или хлор) выходы продуктов реакции возрастают до 20—60%.

При радикальной полимеризации α -, β - и γ -алкенилсиланов также было показано, что β -алкенилсиланы полимеризуются хуже α - и γ -алкенилсиланов (20).

Полученные результаты подтверждают возможность сопряжения двойной связи в β -положении к атому кремния со связью $Si-C$. Аллилсиланы обладают пониженной способностью к радикальным реакциям присоединения, очевидно, ввиду того, что неспаренный электрон свободного радикала, образующегося при реакции ($R^{\cdot} + C=C-C-Si \rightleftharpoons R-C-C^{\cdot}-C-Si \rightleftharpoons R-C-C-C-Si \rightleftharpoons R-C-C-C-Si$) находится в сопряжении со связью $Si-C$. Подобного рода свободные радикалы обладают большой энергией стабилизации и, следовательно, пониженной способностью к продолжению цепи (21-23).

Более успешное прохождение реакций с аллилтрихлорсиланом заставляет предположить, что на возможность сопряжения связи $Si-C$ с другими связями, находящимися в β -положении к атому кремния решающее влияние оказывает характер остальных связанных с атомом кремния групп или атомов, определяющих степень поляризации кремний

Экспериментальная часть

Триэтилвинилсилан, триэтилаллилсилан и диэтил- γ -бутенилсилан синтезированы по известным методикам.

Проведение радикальных реакций присоединения к триэтилвинилсилану описано в (19).

Взаимодействие альдегидов с диэтилметил- γ -бутенилсиланом.

А. С масляным альдегидом³

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром и капельной воронкой помещалось 30 г (0,19 моля) диэтилметил- γ -бутенилсилана и 49 г (1,18 моля) масляного альдегида. Смесь нагревалась до кипения и к ней в течение двух часов прикапывался раствор 1,5 г перекиси бензоила в 49 г (1,18 моля) масляного альдегида. Затем смесь нагревалась при температуре кипения в течение 50 часов, при этом через равные промежутки времени добавлено 4,5 г перекиси бензоила порциями по 0,5 г. Температура кипения смеси поднималась с 80° до 92°. Для отделения от образовавшейся в реакции бензойной кислоты смесь промыта раствором соды и водой. После высушивания смесь разогнана. При разгонке выделено 12,2 г 3-метил-3-этил-3-силаундеканона-8 с т. кип. 127–128° (3,5 мм, n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8605; найдено MR_D 70,79 вычислено MR_D 71,21. Т. пл. 2,4 динитрофенилгидразона 134°. Выход 42% на вступивший и 27% на исходный диэтилметил- γ -бутенилсилан.

Анализ

найдено: % С 68,28; 68,23; Н 12,06; 12,20; Si 12,44; 12,26

$C_{18}H_{36}SiO$ вычислено: % С 68,46; Н 12,28; Si 12,28.

Б. С бензальдегидом

Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущая. Взято 30 г (0,19 моля) диэтилметил- γ -бутенилсилана и 102 г (0,95 моля) бензальдегида. Температура кипения смеси держалась в пределах 170–180°. При разгонке выделено 9,7 г 3-метил-3-этил-3-сила-8-октана-8 т. кип. 163–164° (3,5 мм, n_D^{20} 1,5168; d_4^{20} 0,9726; найдено MR_D 81,47 вычислено MR_D 82,06. Выход 32% на вступивший в реакцию и 18% на исходный диэтилметил- γ -бутенилсилан.

Анализ

найдено: % С 73,13, 73,20; Н 9,90; 9,86; Si 10,82; 10,94

$C_{18}H_{28}SiO$ вычислено: % С 73,32; Н 9,92; Si 10,68.]

Взаимодействие CCl_4 и $CHCl_3$ с диэтилметил- γ -бутенилсиланом.

А. С хлороформом¹

Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущие. Взято 30 г (0,19 моля) диэтилметил- γ -бутенилсилана и 136 г (1,14 моля) хлороформа. За 50 часов прибавлено 5,5 г перекиси бензоила. Температура кипения смеси поднималась с 80° до 95°. При разгонке выделено 37,8 г 1,1,1-трихлор-6-метил-6-этил-6-силактана с т. кип. 127–129° (3 мм, n_D^{20} 1,4647; d_4^{20} 1,0578; найдено MR_D 71,86; вычислено MR_D 72,3. Выход 72%.

Анализ

найдено: % С 43,25; 43,38; Н 7,62; 7,42; Si 10,33; 10,14;

Cl 37,78; 37,95

$C_{10}H_{21}SiCl_3$ вычислено: % С 43,68; Н 7,63; Si 10,15; Cl 38,54.

Б. С четырёххлористым углеродом

Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущие. Взято 30 г (0,19 моля) диэтилметил- γ -бутенилсилана и 176 г (1,14 моля) четырёххлористого

(3,5 mm, n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,1684 найдено MR_D 76,17; вычислено MR_D 76,68. Выход 78%.

Анализ

найдено: % C 38,46; 38,54; H 6,38; 6,33; Si 9,18; 9,23;
Cl 45,20; 45,03

$C_{10}H_{10}SiCl_4$ вычислено: % C 38,70; H 6,46; Si 9,03; Cl 45,81.

ИЗВОД

АДИЦИЈЕ ПО ТИПУ РЕАКЦИЈА РАДИКАЛА НА α -, β - И γ -АЛКЕНИЛСИЛАНЕ

од

ЕВГЕНИЈА А. ЧЕРНИШЕВА

У Лабораторији за хемију угљоводоника Института за органску хемију Академије наука СССР синтетизован је низ силана са двоструком везом у α -, β - и γ -положају према атому силицијума. У погледу реактивности ових једињења у јонским реакцијама адиције нађено је да је она јако велика у случају β -положаја двоструке везе (1-11). Висока реактивност алилсилана у реакцијама поменутог типа, као и повећан интензитет линија двоструке везе у инфрацрвеном апсорпционом спектру и егзалтација молекулске рефракције, могу се објаснити коњугацијом двоструке везе са везом Si-C (11.)

У овоме раду испитивана је под истим условима адиција по типу реакција радикала на α -, β - и γ -алкенилсилане да се испита применљивост ове реакције у синтезама, као и да се утврди постојање коњугације двоструке везе са везом Si-C у алилсиланима. Вршена је адиција бутиралдехида, бензалдехида, метилформијата, хлороформа и угљентетрахлорида у присуству бензоилпероксида под атмосферским притиском и уз загревање. Део који се односи на испитивање триетилвинилсилана саопштен је 1956 године (18). Покушај адиције на триетилалилсилан није дао позитивне резултате ни када је извођен под притиском и на 150°. Адиције на диетилметил- γ -бутенилсилан, као и раније на триетилвинилсилан, извођене су успешно.

Слаба реактивност триметилалилсилана и триетилалилсилана при адицији силицијумхлороформа у присуству бензоилпероксида (19) и релативно слабија способност за полимеризацију по типу реакција радикала код β -алкенилсилана него код α - и γ -алкенилсилана (20), у сагласности су са резултатима ових испитивања. Алилтрихлорсилан показује већу реактивност од триалкилалилсилана (19).

Понашање β -алкенилсилана тумачи се коњугацијом не-
спареног електрона са везом

лизације и мању способност за продужавање ланца (21-23). Већа реактивност алилтрихлорсилана указује на то да коњугација везе Si-C са везама у β -положају зависи од карактера осталих атома и група које су везане на силицијуму.

На основу овога рада може да се закључи следеће:

1. Показано је да, за разлику од јонских реакција адиције на алкенилсилане које се најенергичније одигравају на β -вези, адиције по типу реакција радикала, напротив, добро теку на α - и γ -вези, а на β -вези теку са малим приносом, или се уопште не одигравају. Добијени резултати потврђују појаву коњугације везе Si-C са двоструком везом која је у β -положају према атому силицијума.

2. Показано је да на могућност коњугације везе Si-C одлучујући утицај има карактер осталих група и атома везаних на силицијуму који одређују степен поларизације везе Si-C.

Академија наука СССР
Институт за органску хемију „Зелински“
Лабораторија за хемију угљоводоника
Москва

Примљено 7 априла 1958

Литература

- 1) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф.*, ДАН, **75**, 707 (1950)
- 2) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф.*, ДАН, **80**, 761 (1951)
- 3) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 635 (1952)
- 4) *Пейров, А. Д., Никшишин, Г. И.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1128 (1952)
- 5) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф.*, Усп. хим., **22**, 377 (1953)
- 6) *Пейров, А. Д., Никшишин, Г. И.*, ДАН, **93**, 1049 (1953)
- 7) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Глуховцев, В. Г.*, ДАН **93**, 499 (1953)
- 8) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Глуховцев, В. Г.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1123 (1954)
- 9) *Миронов, В. Ф., Погонкина, Н. А.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 182 (1955)
- 10) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Чернышев, Е. А.*, Усп. хим., **26**, 292 (1957)
- 11) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Егоров, Ю. П., Никшишин, Г. И., Бугоркова, А. А.*, Изв. АН СССР, ОХН, 50 (1956)
- 12) *Burkhard, C. A., Krieble, R. N.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2687 (1947)
- 13) *Kanazashi, M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 493 (1953)
- 14) *Seyferth, D., Rochow, E. G.*, J. Org. Chem., **20**, 250 (1956)
- 15) *Goodman L., Silverstein, R. M., Gould, C. W.*, J. Org. Chem., **22**, 597 (1957)
- 16) *Gordon, A. F.*, Amer. mar. 2 715 113. C. A. **50**, 7131 (1956)
- 17) *Sommer, L., Bailey, D., Goldberg, G., Bye, C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1613 (1954)
- 18) *Пейров, А. Д., Чернышев, Е. А., Виску, М.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1445 (1956)
- 19) *Тойчьев, А. В., Намейкин, Н. С., Чернышева, Т. И., Дургарьяр, С. Г.*, ДАН, **110**, 97 (1956)
- 20) *Котшик Р. В., Полякова, А. И., Сахарова, А. А., Пейров, А. Д., Ми-*
1445 (1957)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ

В. Ф. МИРОНОВ

Академия наук СССР, Институт органической химии им. Зелинского,
Лаборатория химии углеводов, Москва
(Принято 7 апреля 1958)

1. Различными путями синтезирован 1,2-бис(триметилсилл)-этилен. Доказано, что это соединение является транс-формой, обладает повышенной реакционной способностью и значительной молекулярной рефракцией.

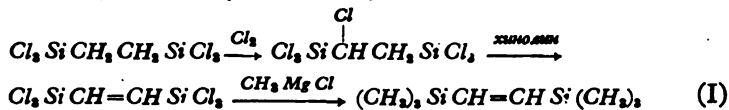
2. Обнаружена новая перегруппировка в органической химии кремния при дегидрохлорировании 1,2(трихлорсилл)-хлорэтана хлористым алюминием.

3. Установлено, что при дегидрогалогенировании $Cl_3SiCHXCH_2X$ (где $X=Cl$ или Br) хинолин отщепляет β -атом брома, а хлористый алюминий α -атом брома.

4. Обнаружено, что α - и β -бромвинилтриметилсиланы в тетрагидрофуране образуют реакционноспособные Гриньяров-и реagenты.

Исследуя в течение ряда лет свойства непредельных кремнеорганических соединений мы последовательно изучали различные пути их синтеза (1, 2).

Одним из этих путей синтеза непредельных соединений является способ хлорирования алкилсиланхлоридов и последующего дегидрохлорирования образовавшихся хлоралкилсиланхлоридов. Таким образом, был осуществлен (3, 4) синтез 1,2-бис(триметилсилл) этилена (вещество I).



Элементарный анализ вещества I был вполне удовлетворительным, однако физические свойства его вызывали подозрение, что в полученном веществе I содержатся какие-то неотделимые примеси. В таблице I приведены физические свойства как вещества I, так и его близких аналогов с тройной и ординарной связью. Из таблицы видно, что коэффициент преломления вещества I слишком велик, что и вызывает непонятно большое

Таблица 1

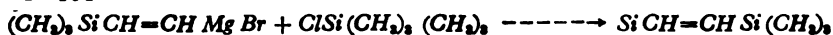
Формула в-ва	т. кип. в °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		C M _D
				найд.	выч.	
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ SiMe ₃	150-1	1,4204	0,7536	58,60	58,43	+ 0,17
Me ₃ SiCH=CHSiMe ₃	145	1,4310	0,7589	58,79	57,96	+ 0,83
Me ₃ SiC≡CSiMe ₃	134	1,4260	0,7703	56,65	56,82	- 0,17

В связи с отмеченными выше сомнениями мы наметили несколько других путей синтеза этого соединения.

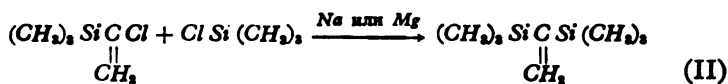
1) Конденсация $ClCH=CHCl$ с двумя молями $(CH_3)_3SiCl$ с помощью Na привела неожиданно к получению $(CH_3)_3SiC≡CSi(CH_3)_3$, а вещества I выделено не было совершенно. Кстати отметим, что как цис- так и транс-формы сим-дихлорэтилена совершенно не реагировали при 500° с меднокремневым промышленным контактом. Сим-дихлорэтилены также не реагировали и с Mg в тетрагидрофуране, однако 1,2-дибромэтилен с Mg в тетрагидрофуране реагирует прекрасно, но конденсация с $(CH_3)_3SiCl$ полученного таким образом реагента, не приводит к успеху.

2) Вторым направлением по синтезу вещества I являлись попытки вовлечь в магний или натрий органический синтез β-галогенвинилтриметилсиланы (3, 4).

Конденсация $(CH_3)_3SiCH=CHCl$ с $(CH_3)_3SiCl$ при помощи Na привела, наконец, к успеху. Вещество I было получено с хорошим выходом и его физические свойства, в том числе спектры инфракрасные и комбинационного рассеяния полностью совпадали с таковыми для вещества I, полученного ранее путем хлорирования и дегидрохлорирования $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_2$ $(CH_3)_3SiCH=CHCl + ClSi(CH_3)_3 + 2Na(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$. Вещество I было получено также и магнийорганическим синтезом, так как нами было обнаружено в самое последнее время, что α- и β-бромвинилтриметилсиланы в отличие от соответствующих хлоридов образуют реакционноспособны Grignar-овы реагенты в тетрагидрофуране.



В целях сравнения мы синтезировали (3, 4) последними металлоорганическими путями также изомер вещества I, а именно 1,1- бис (триметилсилил)этилен (вещество II):



Сравнение свойств этих изомерных соединений I и II показало их существенное различие. Во-первых, вещество II почти не обладает экзальтацией молекулярной рефракции в отличие от вещества I. Во-вторых, вещество I значительно более реакционноспособно чем II, родан, например, оно присоединяет в 10 раз быстрее. Даже $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ присоединяет родан в 5 раз медленнее, чем вещество I. Что касается спектров КРС этих двух соединений, то в веществе I обращает на себя внимание довольно интенсивная характеристическая линия кратной связи.

которая к тому же необыкновенно широка (20 cm^{-1}). В веществе II эта линия узка и едва заметна.

Ширину линии кратной связи в веществе I можно было объяснить наличием цис-транс изомерии этого соединения, однако после снятия инфракрасных спектров стало ясно, (5) что вещество I является чистой транс-формой, так как в ИК спектрах совершенно не проявилась частота кратной связи. 1,2-Бис(трихлорсилил)этилен при спектроскопическом исследовании (5) показал те же соотношения между спектрами КРС и ИК. Следовательно, и $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CHSiCl}_2$ является также чистой транс-формой. Для окончательного доказательства транс-конфигурации упомянутых соединений были определены их дипольные моменты, которые оказались равными нулю. Наконец, невозможность существования этих соединений в цис-форме наглядно проявляется на молекулярных моделях *Stuart-a* — *Briegleb-a*.

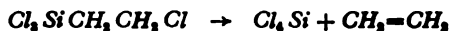
Итак, полученный нами различными путями 1,2-бис(трихлорметилсилил)-этилен является транс-формой и характеризуется повышенной реакционной способностью и значительной экзальтацией молекулярной рефракции. Кстати в дальнейшем нами было отмечено (6), что кремнеорганические соединения, содержащие структуры $\text{Si}-\text{CH}=\text{CHR}$ где $R = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$ и пр., всегда обладают значительной экзальтацией M_{RD} .

При синтезе необходимых для настоящего исследования исходных соединений мы столкнулись с рядом интересных синтетических проблем.

Вещество $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CHCl}$ структурно совершенно подобно так называемым квазикомплексным соединениям $\text{Cl}_2\text{MCH}=\text{CHCl}$ где $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ и др. металлы. Эти последние соединения, особенно транс-формы их, очень легко подвергаются под действием разнообразных реагентов распаду с выделением ацетилена:



Кремнеорганические соединения, содержащие β -хлорэтильный радикал, ведут себя подобно квазикомплексным соединениям и при действии разнообразных нуклеофильных и электрофильных реагентов претерпевают подобный же распад молекулы.



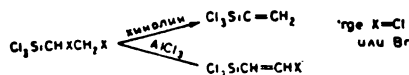
Попутно заметим, что постепенная замена атомов хлора у кремния на алкильные радикалы резко усиливает тенденцию соединений к указанному β -распаду. По нашему мнению, это вызвано увеличением электроположительности силильной группировки, что и приводит к усилению ($\sigma-\sigma$) сопряжения указанной

В свете вышеизложенного мы опасались, что $Cl_2SiCH=CHCl$ при его метилировании и дальнейших превращениях может претерпеть распад с элиминированием ацетиленна.

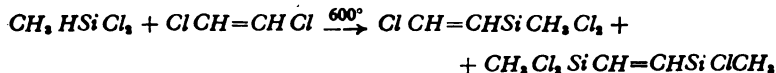
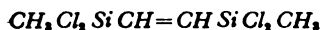
Однако как метилирование, так и использование в дальнейших синтезах $(CH_3)_2SiCH=CHX$ где $X=Cl$ или Br прошло без какого-либо распада несмотря на то, что указанные соединения без сомнения имеют транс-конфигурацию.

Следует остановиться также на синтезе исходного $Cl_2SiCH=CHCl$. Обычно (4) это соединение готовится из $Cl_2SiCH_2CHCl_2$ дегидрохлорированием его хинолином, диэтиланилином или хлористым алюминием. При дегидрохлорировании $Cl_2SiCHClCH_2Cl$ хинолином образуется естественно $Cl_2SiCCl=CH_2$, а при использовании $AlCl_3$ неожиданно было обнаружено (4), что образуется $Cl_2SiCH=CHCl$.

Это важное наблюдение позволило нам впоследствии аналогичным образом синтезировать $Cl_2SiCH=CHBr$; соединение синтез которого каким-либо иным путем в настоящее время трудно осуществим.



В самое последнее время мы осуществили синтез (7) $ClCH=CHSiCl_2CH_3$ с 20% выходом путем пропускания смеси CH_3SiHCl_2 и $ClCH=CHCl$ при 600° через пустую трубку, при этом были выделены также значительные количества

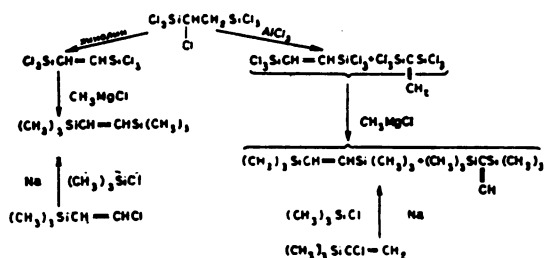


Кстати, соединение $Cl_2CH_2SiCH=CHSiCH_2Cl_2$ (на основании изучения его спектров) также оказалось транс-формой несмотря на то, что для его синтеза была взята цис-форма дихлорэтилена.

Различные результаты, получаемые при дегидрохлорировании одних и тех же соединений хинолином или $AlCl_3$ побудили нас провести дегидрохлорирование $Cl_2SiCHCH_2SiCl_3$ в присутствии хлористого алюминия.

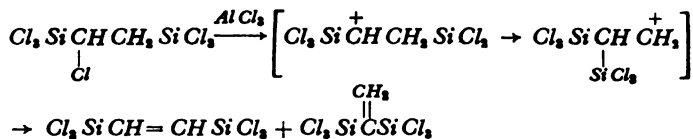


При этом было получено вещество с т.пл. -10° , в то время как при использовании хинолина образуется вещество I с т.пл. $+36^\circ$. При дегидрохлорировании $Cl_2SiCHCH_2SiCl_3$ при 600° и $AlCl_3$ — -10° и изу-



Перегонка $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CHSiCl}_2$ с AlCl_3 никаких изменений не вызвала в физических свойствах этого соединения.

Следовательно, изомеризация происходит в момент дегидрохлорирования $\text{Cl}_2\text{SiCH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ и связана, вероятно, с изомеризацией менее стойкого $\alpha\beta$ -карбений иона в более стабильный $\beta\beta$ -карбоний ион (4).



Таким образом, в процессе синтеза и исследования бисилзамещенных этиленов была обнаружена новая перегруппировка в органической химии кремния.

ИЗВОД

СИНТЕЗА И ОСОБИНЕ ДИСИЛИЛСУПСТИТУИСАНИХ ЭТИЛЕНА

од

ВЛАДИМИРА Ф. МИРОНОВА

Физичке особине, а посебно егзалтација молекулске ре-фракције, 1,2-бис-(триметилсилл)-етилена довели су до сумње у чистоћу овог једињења које је добијено хлоровањем одговарајућег етана и дехидрохлоровањем насталог хлоретана. Стога су у овоме раду испитане друге могућности синтезе истог једињења. Поред неуспелог покушаја кондензације триметилхлорсилана и 1,2-дихлоретилена помоћу металног натријума, покушаја директне синтезе полазећи од 1,2-дихлоретилена и контактне масе силицијум-бакар и покушаја кондензације триметилхлорсилана са Grignar-евим једињењем 1,2-диброметилена у тетраhydroфурану, два покушаја била су успела: кондензација триметил- β -хлорвинилсилана и триметилхлорсилана помоћу металног натријума и кондензација триметилхлорсилана са Grignar-евим једињењем триметил- β -бромвинилсилана у тетраhydroфурану. Једињење до-

једињења. Велика реактивност, знатна егзалтација молекулске рефракције и инфрацрвени спектар могу да се протумаче транс-обликом молекула. Са овим је у сагласности и отсуство диполног момента и немогућност цис-облика према молекулском моделу *Stuart*-а. Исти транс-облик имају 1,2-бис-(трихлорсилил)-етилен и 1,2-бис-(метилдихлорсилил)-етилен.

При добијању полазних сировина додирнут је низ питања синтезе халогенвинилсилана. Тако је нађено да при покушају дехидрохлоровања α , β -дихалогенвинилтрихлорсилана кинолин образје α -халогенвинилтрихлорсилан, док алуминијумхлорид ствара β -халогенвинилтрихлорсилан.

При дехидрохлоровању 1,2-бис-(трихлорсилил)-хлоретана кинолином настаје 1,2-бис-(трихлорсилил)-етилен, а при дехидрохлоровању истог једињења алуминијумтрихлоридом смеша 1,2-бис-(трихлорсилил)-етилена и 1,1-бис-(трихлорсилил)-етилена. С обзиром да третирање 1,2-бис-(трихлорсилил)-етилена алуминијумтрихлоридом не изазива премештање, може се закључити да се оно одиграва при дехидрохлоровању.

На основу овога рада може да се закључи следеће:

1) различитим поступцима је синтетизован 1,2-бис-(триметилсилил)-етилен. Доказано је да је ово једињење транс-изомер, да је јако реактивно и да показује знатну егзалтацију молекулске рефракције;

2) откривено је ново премештање у органосилицијумовој хемији при дехидрохлоровању 1,2-бис-(трихлорсилил)-хлоретана алуминијумтрихлоридом;

3) утврђено је да при дехидрохалогеновању $Cl_2SiCHXCH_2X$ (где је $X = Cl$ или Br) кинолин оцепљује β -атом халогена а алуминијумтрихлорид α -атом халогена;

4) откривено је да α - и β -бромвинилтриметилсилан у тетраhydroфурану образују активна *Grignar*-ова једињења.

Академија наука СССР
Институт за органску хемију „Зелински“
Лабораторија за хемију угљоводоника
Москва

Примљено 7 априла 1958

• Литература

- 1) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф.*, Усп. химии, **22**, 377 (1953)
- 2) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Чернышев, Е. А.*, Усп. химии, **28**, 292 (1957)
- 3) *Миронов, В. Ф., Глуховцев В. Г., Пейрова А. П.*
- 4) *Пейрова А. П.*

МЕТАЛОРГАНСКЕ и КАТАЛИТИЧКЕ МЕТОДЕ СИНТЕЗЕ МОНОМЕРНИХ ОРГАНО-СИЛИЦИЈУМОВИХ ЈЕДИЊЕЊА

од

АЛЕКСАНДРА Д. ПЕТРОВА

Још недавно главна пажња у хемији органосилицијумових једињења била је усмерена на синтезу и промене диалкилдихлорсилана (углавном диметил- и диетил-дихлорсилана) који се могу лако добити директном синтезом после чега се они обично хидролизују. По завршетку хидролизе и у зависности од услова при којима се она врши, настаје поликондензација силандиола у течна једињења, слична смоли, и чврста једињења типа еластомера код којих су у основном ланцу наизменично везани атоми Si и O:



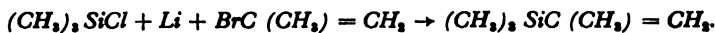
На основу успеха постигнутог директном синтезом била је развијена индустрија силиконâ и у току последњих десет година извршена су многобројна испитивања у циљу решавања новог проблема и то разрађивања метода увођења у радикале R различитих функционалних група: двоструких и троструких веза, коњугованих двоструких веза и коњуговане двоструке и троструке везе, халогена, нитрил-група, карбоксилних група, аминокиселинске групе, сулфо-група, група које садрже фосфор и т. д. Према прорачунавању George-a, Prober-a и Elliot-a (1) до 1955 године могло се набројати око 500 чланака у којима су биле описане особине 1200 једињења ове врсте, при чему је 90 % ових једињења било добивено у времену од 1947 до 1955 године (види такође наше реферативне чланке по овом питању у часопису „Успехи химије“ 22, 377 (1953) и 26, 292 (1957)).

Већ су прва испитивања показала да реакциона способност ових функционалних група зависи од њиховог положаја у односу на силицијумов атом. Јавио се проблем проучавања „Si-ефекта“ који је био неизбежно везан за многобројне синтезе. Поред диалкилдихалогенсилана са једном или две једнаке функционалне групе у сваком ланцу, као и са две различите функционалне

$(R_{\phi_1})SiCl_2$, $(R_{\phi\phi_1})RSiCl_2$, кондензације, било истовремено како реакцијом кондензације тако и реакцијом полимеризације (на рачун вишеструких веза), стварају се и силицијумгљоводоници типа R_4Si и R_3SiH . Од једних од ових силицијумгљоводоника су добивени полимери са силицијумовим атомима у бочном низу, док су од других на рачун вишеструких веза и водоникових атома код Si — настали полимери са везом $-Si-(C)_n-$ у главном низу. Неки од ових силицијумгљоводоника углавном типа Ar_4Si , иако нису могли да се полимеризују, били су интересантни због своје велике стабилности према топлоти. Услед ових наведених и њима сличних нових могућности знатно се повећао значај металорганских и каталитичких метода синтеза у хемији органосилицијумових једињења. У једном реферату, чак и при најкраћем излагању, није могуће да се прикаже савремени развој ових метода и синтетичке могућности које се јављају при њиховом искоришћењу. Ја ћу се овде ограничити на једноставнији задатак и то само на то да се укратко прикажу испитивања која се врше у нашој Лабораторији, али и онда нећу бити у могућности да обухватим сва испитивања која ми вршимо у овој области.

Двосијрука и шросијрука веза

Док се алилхлорсилани синтетизују помоћу директне синтезе са задовољавајућим приносом, винилсилани се стварају под истим условима са веома малим приносом. Што се тиче γ - и δ -алкенилхалогенсилана могућност њихове синтезе помоћу директне методе уопште још није испитана, али није много вероватно да ове могућности буду велике, јер се са повећањем дужине радикала принос алкилхлорсилана знатно смањује. Како винилхалогениди у етру не дају *Grignar*-ове реагенсе, *Г. И. Никитшин* (2) је испитао могућност синтезе α -алкенилсилана дејством металног литијума према *Wurtz*-овој шеми. Он је добио триметил-изопрпенилсилан према шеми:



Према аналогној шеми били су добивени моно-, ди-, три- и тетра-изо-кротилсилани (3). Било је утврђено (4) да помоћу методе литијуморганске синтезе могу да се добију не само моно- и поли-алкенилсилани, већ и α -алкенилхлорсилани који се не могу добити помоћу натријуморганске синтезе. За синтезу једињења ове врсте морале су се извршити извесне модификације методе; компоненте су морале да се додају обратним редом. При додавању литијумизокротила на $(CH_3)_2SiCl_2$ добија се изокротилдиметилхлорсилан, а из $SiCl_4$ и литијумизопрпенила био је добивен $Cl_3SiC(CH_3) = CH_2$.

Употребом натријума и етилацетата као иницијатора реакције *Kanazachi* (5) је добио низ триалкилвинилсилана. *Миронов* и

1. $4\text{CH}_2 = \text{CHCl} + 8 \text{Na} + \text{SiCl}_4 \rightarrow (\text{CH}_2 = \text{CH})_4 \text{Si}$;
2. $(\text{CH}_3)_3 \text{SiSCH} = \text{CHCl} + 2 \text{Na} \text{Cl} \text{Si} (\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{SiCH} = \text{CHSi} (\text{CH}_3)_3$;
3. $(\text{CH}_3)_3 \text{SiCCl} = \text{CH}_2 + 2 \text{Na} + \text{ClSi} (\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{Si} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{Si} (\text{CH}_3)_3$

Био је такође синтетизован низ β -, γ -, δ - и ϵ -алкенилсилана према доле наведеним шемама (4—7):

4. $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{Li} + \text{BrCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$;
5. $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{MgX} + \text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$;
6. $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgX} + \text{BrCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$;
7. $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} + \text{BrMgC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$

За синтезу алкилвинилдихлорсилана у условима производње била је препоручена метода хлоровања и дехидрохлоровања диетилдихлорсилана и метилетилдихлорсилана (ово једињење је било претходно синтетизовано према *Grignar*-у из CH_3SiCl_3).

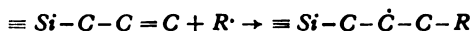
Ми смо недавно пронашли да се у присуству хомогеног платинског катализатора (раствор H_2PtCl_6 у изопропилалкохолу) добијају метилвинил- и етилвинил-дихлорсилани са већим приносом ако се врши кондензација метил- или етил-дихлорсилана са ацетиленом на температури испод 100° . Помоћу овог истог катализатора може да се добије са добрим приносом диетилдихлорсилан из етилдихлорсилана и етилена, као и дифлуоретилетилдихлорсилан из етилдихлорсилана и винилиденфлуорида. Најзад смо ми (8) и амерички испитивачи (9) пронашли да се моно-, ди-, три- и тетра-винилсилани лако синтетизују са добрим приносом дејством магнезијумхлорвинила на одговарајуће халогенсилане у тетраhydroфурану (*Norman*-ов реактив). Очигледно је да се ова последња метода може применити и као погодна индустријска метода синтезе поливинилсилана. Треба да се примети да је то само почетак разрађивања методе синтезе незасићених органосилицијумових једињења уз искоришћење разних могућности које су својствене тетраhydroфурану. Показало се да у овом растварачу магнезијум реагује не само са винилхлоридом и винилбромидом већ и са α - и β -триметилсилилакрилним киселинама и т. д.

Пошто смо располагали са већим бројем алкенилсилана различитих по структури и по положају вишеструке везе у односу на силицијум, ми смо били у могућности да проучимо њихове особине. Показало се да реакциона способност алкенилсилана зависи од оба ова фактора. Док се код нормалних β -, γ - и δ -алкенилсилана са примарно-секундарном вишеструком везом врши адиција HBr по *Марковников*-овом правцу, код α -алкенилсилана

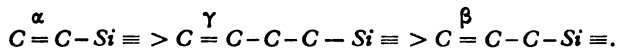
У случају триметилизохротилсилана позитивно наелектрисаном набоју угљениковог атома у β -положају а који је условљен утицајем силицијумовог атома, додаје се позитивно наелектрисање које је условљено индуктивним утицајем две метил-групе. Према томе је разумљиво да овде адиција HBr настаје према *Марковников-љевом* правилу:



Осим начина адиције интересантна је и брзина тока ових реакција. Адиција HBr на примарно-секундарне везе у α - и γ -положају настаје знатно спорје (у току од неколико часова на собној температури), док код аналогних β -алкенилсилана HBr се везује практично тренутно (10) чак и на -70° . Било је такође показано да се родан адире на двоструку везу у β -положају у односу на силицијум већ у току од неколико минута, док се адиција на силицијумолефине са другим положајем двоструке везе, као и на олефине, завршава у току од 24 часа (11). Брзине тока реакција по типу радикала као што је то показао *Чернишев* на примеру реакција адиције алдехида, CCl_4 , $CHCl_3$ на винил-, алил- γ -бутенил-триетилсилане, биле су управо супротне брзинама тока ових јонских реакција. Показало се да сличне реакције не могу да се врше код алилсилана. Они се добијају квантитативно и без промене по завршетку ових реакција. Изгледа да се ово може објаснити тиме, што се адицији слободног радикала на алилсилане ствара нови радикал код кога се неспарени електрон налази у коњугацији са везом $Si-C$:



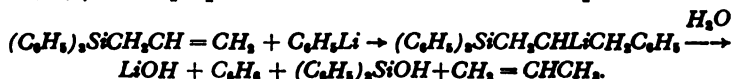
а као што је познато радикали код којих се неспарени електрон налази у коњугацији релативно су инертни и не могу да одржавају ланчану реакцију. Код γ -бутенсилана врши се адиција алдехида, CCl_4 и $HCCl_3$ у присуству пероксида али са мањим приносом него код винилсилана (12). На тај начин незасићена једињења код којих се двострука веза налази у α -, β - и γ -положају могу да се распореде у овај низ на основу њихове реакционе способности према реакцијама по типу радикала:



Добивени резултати добро се слажу са подацима добивеним при полимеризацији ових једињења по типу радикала у присуству пероксида, при чему се винилсилани такође лакше полимеризују и стварају полимере са већом молекулском тежином.

Реакције адиције литијумфенила и литијумалкила су по свом карактеру сличне овим реакцијама које се врше по типу сло-

док адисија на трифенилаллилсилан може да се прикаже шемом:



Разлика при томе је само у разлагању које је условљено јачим дејством алкалије на везу Si-C а које је потпуно аналогно дејству халогеноводоничних киселина на аллилсилане које за разлику од родана такође прекидају везу Si-C.

Веза Si-C постаје још слабија ако се аллил-радикал замени са металил-радикалом и онда се она прекида чак и дејством CH_3MgCl :

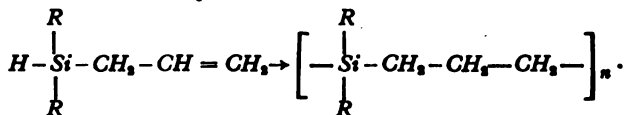


Очигледно је да се овде на рачун индуктивног ефекта метил-радикала повећава поларизација везе Si-C.

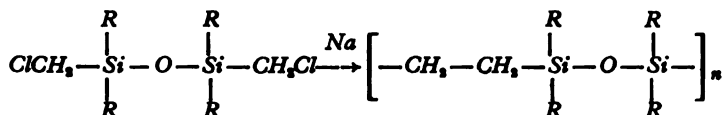
Обратно при увођењу у изобутенил-радикал атома хлора који одвлачи електроне од силицијумовог атома, смањује се поларизација везе Si-C, услед чега ова веза постаје знатно јача. Ако при полимеризацији алкенилсилана по типу радикала у присуству пероксида настају полимери са силицијумовим атомима

у бочним ланцима $RCH_2=CHSi \equiv \left(\begin{array}{c} RCH_2-CH- \\ | \\ Si \equiv \end{array} \right)_x$ који су по

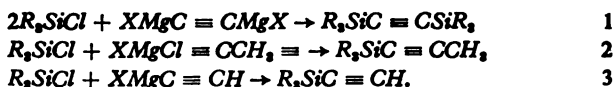
структури слични полимерима винилхлорида, онда алкенилхидридсилани у присуству платине дају полимере које садрже силицијум у основном ланцу



Аналогни продукти велике молекулске тежине били су добивени при поликондензацији у присуству натријумдихалогенида на пример:

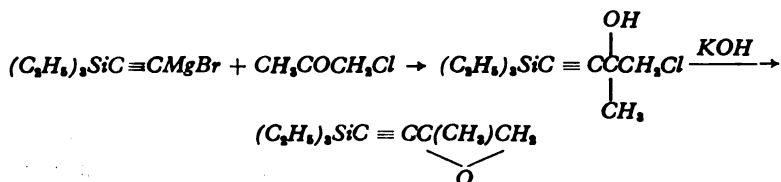


Силицијумгљоводоници ацетиленовог реда добијају се при кондензацији триалкилхалогенсилана како са симетричним тако и са асиметричним Јоцић-евим комплексима (13):



Било је примећено да се са повећањем дужине алкилних...

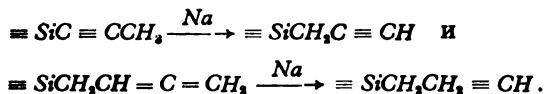
Приноси добивени при реакцији 3 су незнатни због тога што се при раду у етру добијају мали приноси код одговарајућег *Grignar*-овог реагенса. Недавно је *Johns* (14) показао да принос овог реагенса може да буде скоро квантитативан ако се реакција врши у тетрахидрофурану а не у етру. Ми смо се уверили да се при додавању овом реагенсу, припремљеном при датим условима, триалкилхалогенсилана добијају са добрим приносом силицијум-ацетиленови угљоводоници са троструком везом у α -положају. Као што је показала *Л. Шчуковскаја Grignar*-ови реагенси добивени из ових триалкилацетиленилсилана дају са кетонима терциарне алкоhole а са алдехидима секундарне алкоhole. Тако на пример из триетилсилилмагнезијумбромацетилена и хлорацетона био је добивен терцијарни хлоралкохол који дејством *KOH* даје оксид:



Из триетилсилилмагнезијумбромацетилена и алдехида акрилне киселине био је добивен секундарни алкохол:



Као што се показало силицијумацетиленови угљоводоници се изомеризују слично као ацетиленови угљоводоници. Ово је било показано код реакција:

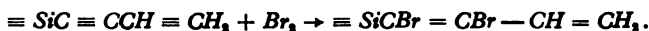


При померању троструке везе из α - у γ - положај нагло се мењају особине силицијумацетиленових угљоводоника. Тако код силицијумацетиленових угљоводоника са вишеструком везом у α - и β -положају при покушају да се изврши њихова хидратација настаје кидање *Si-O*-везе, док се силицијумацетиленови угљоводоници са вишеструком везом у γ -положају хидратизују исто тако лако као и ацетиленови угљоводоници.

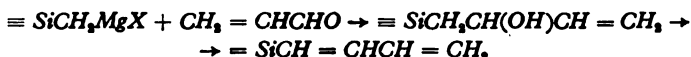
Груписање веза по њиху енина, диена и стирила

Кондензацијом триалкилхалогенсилана са $\text{BrMgC} \equiv \text{CCH} = \text{CH}_2$ добијају се са великим приносом триалкилвинилацетиленилсилани (15). Интересантно је да се $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ са овим *Grignar*-овим фенол-

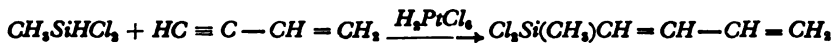
дензације (16). Бром се адира на троструку везу винилацетилен-силана:



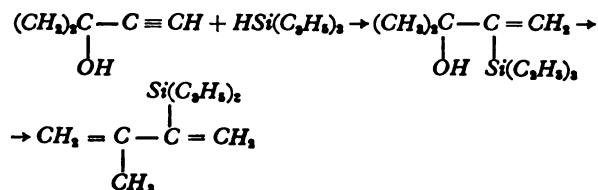
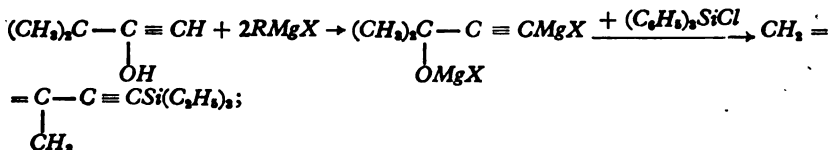
Селективно хидрирање врши се аналогно адисији брома и на тај начин је био први пут синтетизован бутадиенилсилан. Затим је овај силицијумгљоводоник био синтетизован и кондензацијом *Grignar*-овог реагенса добивеног из α -силицијумхалогенида са акролеином (17)



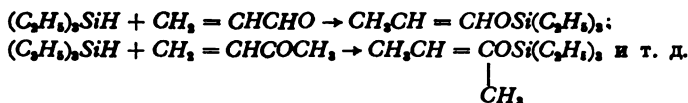
и најзад каталитичком кондензацијом $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ са винилацетиленом у присуству H_2PtCl_6 :



Ова последња реакција очигледно претставља практичан интерес, јер при заједничкој хидролизисе диметилдихлорсилана са метилбутадинирилхлорсиланом може да настане каучук који садржи силицијум и који се може вулканизовати. Помоћу ниже наведених реакција могу да се синтетизују силицијумгљоводонике који имају рачвасто групсање атома по типу енина или диена и који могу да дају полимере са великом молекулском тежином:

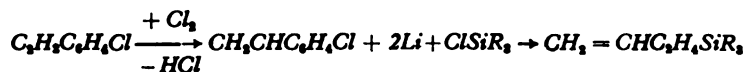


Као интересантна се показала реакција адисије триетилсилана на α -, β -незасићене алдехиде и кетоне у присуству H_2PtCl_6 . Она се врши само у 1—4 положају уз адисију $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ -групе на кисеоник и показала се као погодна метода за синтезу винилетара који садрже силицијум

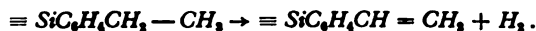


и који се не могу добити из силилдиолу и ацетилену у присуству

у α - и β -положају и код фенил-језгра, може да се полимеризује само овај последњи. Добивени силицијумстирол почиње да омекшава на 30° више него стирол. *p*-Винилтриалкилсилбензол може да се добије халогеновањем и дехидрохалогеновањем етилхлорбензола уз даљу кондензацију винилхлорбензола са триалкилхлорсиланом:



или каталитичким дехидрирањем триалкилетилфенилсилана:



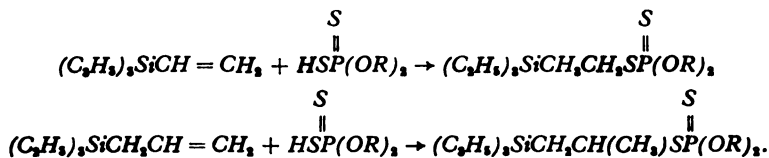
Као интересантна се показала исто тако и синтеза етилстирилалкилдихлорсилана из дивинилбензола:



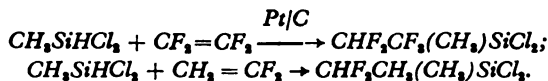
а они се могу употребити за добијање како полимеризационих, тако и кондензационих пластичних маса које садрже силицијум.

Функционалне групе које садрже халогене, нитрилне, фосфор, сумпор и ш. д.

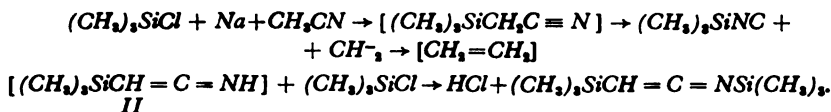
Присуство вишеструких веза код радикала једињења која садрже силицијум омогућује једноставно увођење других различитих функционалних група. Тако, на пример, директним додавањем винил- или алил-силана на диалкилдитиофосфорне киселине могу се добити естри диалкилдитиофосфорних киселина (18).



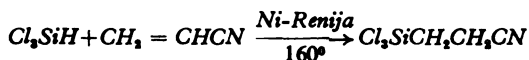
Ако су вишеструке везе „исцрпљене“ или блокиране, као што се то дешава на пример у случају перхалогенида олефина, онда реакција адиције хидридсилана на вишеструке везе настаје само у присуству платинских катализатора и под притиском (19).



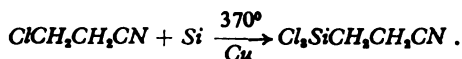
Од великог је интереса увођење нитрил-групе у радикале, која се може лако редуковати у амино-групу, оксидисати у кар-



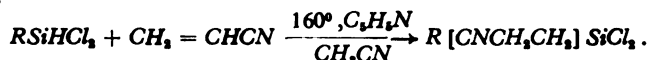
Стварање једињења II у споредној реакцији очигледно може да се објасни изомеризацијом троструке везе у аленску везу. Нестабилност нитрила који се налази код угљеника у α -положају може да се објасни постојањем коњугованог система. Нитрили који имају нитрил-групу везану за угљеник у α -положају знатно су стабилнији и они се могу добити при цијанетилирању силицијумхлороформа (21)



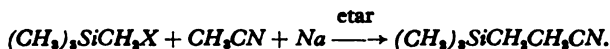
као и директном синтезом:



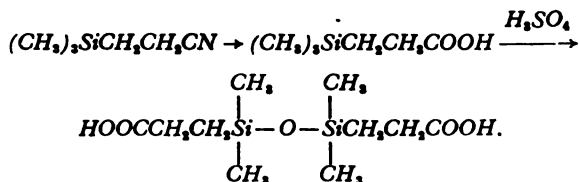
При цијанетилирању алкилдихлорсилана али при нешто другим условима и то у присуству пиридина и у ацетонитрилу, могу да се синтетизују дифункционални органосилицијумови нитрили:



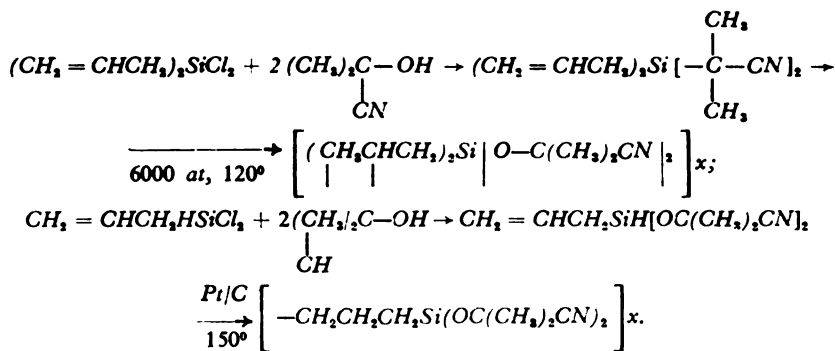
Применом *Prober*-ове реакције на халогенметилтриметилсилан може да се добије β -цијанетилтриметилсилан са добрим приносом, што се може објаснити стабилношћу CN-групе код угљеника у β -положају (22):



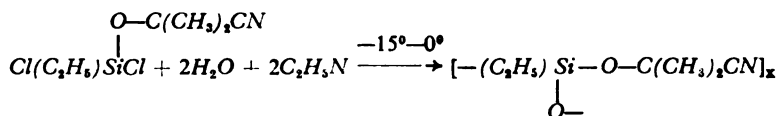
Највећи принос нитрила (52 %) може да се постигне у случају $(CH_3)_3SiCH_2J$. Од β -цијанетилтриметилсилана лако се може прећи на одговарајућу киселину, а затим помоћу *Sommer*-ове реакције (дејством H_2SO_4) на дикарбонску киселину која је важна за низ индустријских синтеза



При супституцији атома халогена код диалкенилдихлорсилана и код моноалкенилдихлорсилана са цијаногрупом, деј-



Најзад, при супституцији код етилтрихлорсилана само једног хлора са цијанизопропокси-групом, била је показана могућност да се код овог једињења врши само хидролиза атома хлора на ниским температурама и у присуству пиридина. Подаци добивени на основу елементарне анализе показују да силикони који се стварају при овим условима потпуно одговарају израчунатим формулама:



при чему се код ових полимера цијанизопропокси-група у погледу стабилности према хидролизи скоро не разликује од алкил-група.

Завршавајући наше излагање, морамо приметити да се увођењем функционалних група у радикале омогућује да се добијају не само нове врсте силиконских полимера већ и силикони бољег квалитета, на пример силиконски каучук који се може вулканизовати при заједничкој хидролизи диметилдихлорсилана са метилвинил- или метилбутаденил-дихлорсиланом. Осим тога увођењем у радикале вишеструких веза ми можемо синтетизовати дивинил, изопрен, стирол и т. д. који садрже силицијум, а њихови полимери биће без сумње бољи од полимера њихових угљоводоничних аналога како у погледу веће отпорности према температури, тако и у погледу веће отпорности према мразу. Истовремено ови полимери имаће већу јачину на кидање од силиконског каучука а што је својствено угљоводоничним низовима. Увођењем карбоксилних, алкохолних и амино-група у радикале омогућује се добијања различитих пластичних маса поликондензационог типа које садрже силицијум (полиестри, уретани и т. д.). При увођењу атома флуора, остатка фосфорне киселине и т. д. могу да се добију уља за подмазивање и мање запаљиве смоле. Како се под утицајем сили-

И з в о д

Приказани су резултати испитивања извршених у Лабораторији хемије угљоводоника Института за органску хемију Академије наука СССР у вези са проучавањем металорганских метода синтезе органосилицијумових једињења, промена насталих код ових једињења при увођењу разних функционалних група које су везане за силицијумов атом, утицаја ових функционалних група на особине органосилицијумових једињења и промене реакционе способности ових функционалних група насталих у зависности од њиховог положаја у односу на силицијумов атом. Описане су разне синтезе алкенилсилана, јонске реакције алкенилсилана, реакције алкенилсилана које се врше по типу слободних радикала, синтезе ацетиленових силицијумугљоводоника методом кондензације триалкилхалогенсилана са Јоцић-евим комплексима, промене особина органосилицијумових једињења у зависности од положаја двоструких и троструких веза, и увођење функционалних група које садрже халоген, азот, фосфор и сумпор. Приказане су разне могућности у даљем развоју силоксанових полимера које се јављају при увођењу разних функционалних група.

Академија Наука СССР

Институт за органску хемију „Зелински“

Лабораторија за хемију угљоводоника

Москва

Примљено 7 априла 1958

В Ы В О Д Ы

МЕТАЛООРГАНИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МОНОМЕРНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

АЛЕКСАНДР Д. ПЕТРОВ

Изложен обзор исследований выполненных в Лаборатории Института органической химии Академии наук СССР посвященных изучению металлорганических и каталитических методов синтеза кремнеорганических соединений, изменений которые претерпевают эти соединения при введении в радикал у кремния разнообразных функциональных групп, влияния этих функциональных групп на особенности кремнеорганических соединений и изменения реакционной способности этих функциональных групп в зависимости от положения их по отношению к атому кремния. Описаны разные синтезы алкенилсиланов, ионные реакции алкенилсиланов, радикальные реакции алкенилсиланов, синтезы ацетиленовых крем-

соединений в зависимости от распределения двойных и тройных связей, и введение функциональных групп содержащих галоген, азот, фосфор и серу. Показаны разные возможности дальнейшего развития силоксановых полимеров при введении разных функциональных групп.

Академия наук СССР

Институт органической химии им. Зелинского

Лаборатория химии углеводов

Москва

Принято 7 апреля 1958

Литература

- 1) *George, P., Prober, M., Elliot, J.*, Chem. Rev., **56**, 1065 (1956)
- 2) *Пейров, А. Д., Никишин, Г. И.*, ДАН СССР, **93**, 1049 (1953)
- 3) *Пейров, А. Д., Никишин, Е. И.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1128 (1952)
- 4) *Пейров, А. Д., Никишин, Г. И.*, ЖОХ, **26**, 1233 (1956)
- 5) *Katahashi, M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **20**, 493 (1953)
- 6) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Глуховцев, В. Г.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 461 (1956)
- 7) *Пейров, А. Д., Миронов, Е. Ф., Глуховцев, В. Г.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1123 (1954)
- 8) *Миронов, В. Ф., Пейров, А. Д.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1491 (1957)
- 9) *Roxenberg, S. D., Walburn, J. J., Ramsden, H. E.*, J. Org. Chem., **22**, 1200 (1957)
- 10) *Пейров, А. Д., Егоров, J. П., Миронов, В. Ф., Никишин, Г. И., Бугоркова, А. А.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 58 (1956)
- 11) *Sommer, L., Whitmore, J.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 485 (1954)
- 12) *Пейров, А. Д., Чернышев, Е. А., Биску, М.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 1445 (1966)
- 13) *Пейров, А. Д., Шчуковская, Л. Л.*, ДАН СССР, **86**, 551 (1952)
- 14) *Johns, R. B., Slater, S. N., Woods, R. S.*, J. Chem., Soc., **1956**, 4715
- 15) *Пейров, А. Д., Садих-заде, С. И.*, ДАН СССР, **85**, 1297 (1952)
- 16) *Пейров, А. Д., Садих-заде, С. И., Вдовин, В. М.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 181 (1955)
- 17) *Садих-заде, С. И. Аезушевич, И. В., Пейров, А. Д.*, ДАН СССР, **4**, 112 (1957)
- 18) *Пейров, А. Д., Миронов, В. Ф., Глуховцев, В. Г.*, ДАН СССР, **4**, 499 (1953)
- 19) *Пономаренко, В. А., Пейров, А. Д., Черкаев, В. Г. и др.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 10 (1957); Изв. АН СССР, ОХН, 2 (1958)
- 20) *Prober, M.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3224 (1955); **78**, 2274 (1956)
- 21) *Пейров, А. Д., Садих-заде, С. И., Вдовин, В. М.*, ДАН СССР, **4**, 100 (1955); *Пейров, А. Д., Садих-заде, С. И., Вдовин, В. М., Миронов, В. Ф.*, ИЗВ. АН СССР, ОХН, 2 (1956)
- 22) *Вдовин, В. М.*, Диссертация ИОХ АН СССР

ЕЛЕКТРОЛИТИЧКА РАФИНАЦИЈА ЖИВЕ У КИСЕЛОМ РАСТВОРУ МЕРКУРОНИТРАТА

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и СПАСОЈА Ђ. ЂОРЂЕВИЋА

Потреба за чистом живом у хемиским лабораторијама је веома честа, а нарочито је велика у оним у којима се врше поларографске анализе. Пречишћавање и добијање чисте живе обично је скопчано са тешкоћама, ако се на лицу места нема за ову сврху потребна апаратура. Пошто се електролитичком рафинацијом принципно могу добити најчистији производи, испитали смо могућност остваривања једноставног, приступачног и сигурног поступка за електролитичку рафинацију живе у лабораториским размерама.

Електролитичка рафинација може се успешно извести само у случају ако је садржај нечистоће у аноди мали и зато анодну живу треба претходно ослободити највећег дела нечистоћа.

Барботирањем (1) ваздуха кроз живу на собној или повишеној температури могу се оксидисати само неплеменити метали растворени у њој и одвојити цеђењем. Прањем живе оксидационим средствима (1), као што су раствор калијумперманганата, ферихлорида, водоникпероксида и азотне киселине, може се постићи исти резултат као и по првој методи. Најчешће се за прање користи *Meyer*-ова (2) колона напуњена 10%-ним раствором азотне киселине са нешто меркуронитрата. Са оваквим раствором амалгам ступа у реакцију само онда, ако му тиме потенцијал постаје позитивнији, што значи да ће оваквим прањем само метали неплеменитији од живе бити отстрањени. *Brummer* и *Naray-Szabo* (3), као и *Hanke* и *Johnson* (4) предложили су отстрањивање нечистоћа из живе анодном оксидацијом, којом се племенити метали не могу са сигурношћу уклонити. Ове три поменуте методе веома су погодне за претходно пречишћавање живе пре њене електролитичке рафинације. Дестилацијом живе у вакуму (1) може се добити чиста жива само онда ако је претходно ослобођена метала који имају мали напон паре и који би дестилисали заједно са живом. Добивање чисте живе дестилацијом има ту добру страну што је брзо, док је лоша страна ове методе у томе

Електролитичком рафинацијом може се жива ослободити и од племенитих и од неплеменитих метала. У том погледу ова метода има предност над свим поменутих методама, али је спора, јер се са количином струје од једног амперчаса може теориски издвојити 7,48 g живе. Литература је веома сиромашна у погледу електролитичке рафинације живе за разлику од многобројних радова који се односе на остале методе (1).

Jaeger (5) употребљава за рафинацију кисео раствор меркуронитрата, а за катоду користи платину или чисту живу. Појаву коре од базних меркуро соли на аноди спречава мешањем раствора. Нема података о чистоћи добијене живе. *Newberry* (6) и *Newberry* и *Naude* (7) користе као електролит раствор меркуроперхлората, а за катоду чисту живу. Рафинацију изводе мешањем раствора и без мешања, при чему се анодна жива налази у порозној чаури „Jena G 2“. На овај начин они су остварили вертикалну живину аноду али и поред тога електролиза не може да тече континуално. Због постепеног запушавања пора чауре чврстим солима електролиза се мора једанпут недељно прекинути за 24 часа, како би се раствориле искристалисане соли, а после дужег рада чаура се мора прати. Пад напона на ћелији за електролизу је 0,5 V и са струјом јачине 0,5 A (густина струје 1 A/dm²) ћелија даје око 90 g живе дневно. Различити узорци живе као и вештачки справљен амалгам са по 0,02 % цинка, кадмијума, сребра, бизмута и калаја као и 0,1% бакра дали су по овом поступку веома чисту живу, што је утврђено спектроскопском анализом. Предузеће Merck изнело је на тржиште електролитичку живу са ценом вишом од цене за дестилвану живу, без назначивања поступка.

Услови за електролитичку рафинацију живе

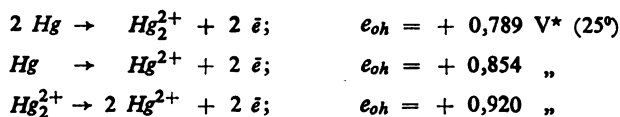
Електролит. Основни захтеви које треба да испуни електролит за електролитичку рафинацију су у томе, да омогући употребу велике густине струје, да условљава мали пад напона на ћелији за електролизу, да буде постојан на ваздуху и јефтин. Пошто је при одређеној густини струје могућност таложења присутних нечистоћа на катода или издвајања водоника уколико мања, уколико је у раствору већа концентрација катјона метала који се рафинише, то је потребно да се електролитичка рафинација метала изводи по правилу у концентрованом раствору погодне соли.

Меркури соли које су слаби електролити у воденим растворима не могу доћи из наведених разлога у обзир за електролит. Изузетак чини меркурисиликофлуорид који је јак електролит, али се на катода редукује до меркуро соли која је нерастворна. Меркурикалијумјодид који се користи у живином кулометру је скуп за ову сврху. Од простих меркуро соли сулфат и хлорид нису растворни у води, тако да практично за електролит долазе у обзир једино меркуронитрат и меркуроперхлорат који су добро

треби катоде од графита долази до редукције перхлората у хлорид, па отуд и до таложења каломела који се хвата у виду танког слоја по издвојеним капљицама живе и спречава њихово сливање у веће капи, тако да се као резултат електролизе добије сива сунђераста маса, из које се каломел не може отстранити ни прањем. О употреби меркуронитрата постоји *Jaeger*-ов (5) податак. У погледу образовања коре од базних соли на аноди оба ова електролита понашају се истоветно, али је ову појаву лако отстранити благим мешањем раствора, што се и иначе врши при свим електролитичким рафинацијама.

Ако би дошло до издвајања водоника из неутралног раствора соли тешких метала, пошто тиме католит постаје алкалан, таложили би се хидроксиди метала или базне соли, што се може спречити додатком погодне киселине, која осим спречавања таложења хидроксида или базних соли повећава електричну проводљивост раствора. Концентрација киселине се мора прилагодити специфичним условима рафинације. Пошто су нитрати јефтинији и приступачнији од перхлората, а осим тога је рад са перхлорном киселином опаснији, определили смо се за меркуронитрат као електролит.

Анода. Да се у раствору електролита не би брзо накупиле нечистоће преко дозвољене границе, треба жива за аноду да буде претходно ослобођена највећег дела неплеменитих метала. Ако жива садржи племените метале они се неће оксидисати на аноди с обзиром да су њихови потенцијали оксидације позитивнији од живиног. Из вредности нормалних потенцијала оксидације живе и меркуро она за ниже наведене реакције (8):



*) Вредности су узете са промењеним знаком.

може се закључити да ће се на аноди од живе одигравати оксидација живе до меркуро јона, јер ово захтева најмањи утрошак енергије. На основу вредности константе за равнотежу између живе, меркуро и меркури јона (9, 10) $K = 235$, може се израчунати да ће се од живе на аноди 99,6 % оксидисати у меркуро јоне, а само 0,4 % у меркури јоне. Оксидација живе на аноди није праћена никаквом пренапетостију већ једино концентрационом поларизацијом. Стварање коре од базних соли променљивог састава (11,14) по површини живине аноде условљено је хоризонталним положајем живине аноде у ћелији за електролизу. *Newberry* и *Naude* (7), остварујући вертикалну живину аноду, успели су да смање брзину стварања коре од базних соли на аноди, али нису успели да ову појаву потпуно отклоне. Умереним мешањем раствора изнад аноде ова појава се да потпуно отклонити и треба га применити, јер у случају...

Живина анода у порозној чаури, какву су предложили *Newberry* и *Naude*, има сем постепеног запушавања пора још један недостатак. Површински напон живе мења се са поларизацијом и стога се може десити да чаура, која држи живу када она није поларизирана, почиње да пропушта живу када се она учини анодом, због смањеног површинског напона живе, што може довести до прљања чисте катодне живе. Из тога разлога смо се одлучили за употребу живине аноде у засебној посуди на дну ћелије за електролизу.

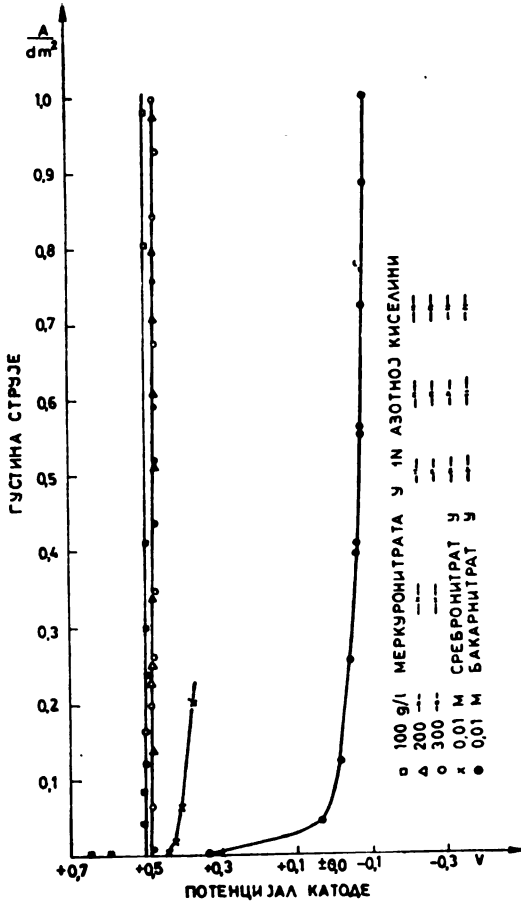
Катодна. Као материјал за катоду долазе у обзир метали које жива не раствара, као што су платина, иридијум, електролитичко гвожђе, никал, затим још и графит и сама жива. Ако се жели да се добије чиста жива морају се принципијелно избегавати катодне од наведених метала, јер ипак долази до њиховог минималног растварања, док графит као катода нема недостатака у раствору погодног електролита. Жива као катода у воденим растворима показује специјално понашање. Повољна је велика пренапетост водоника на њој, што елиминише губитак киселине електролизом, али с друге стране жива као катода, при издвајању метала са којима гради амалгаме, игра улогу деполаризатора. Имајући у виду да се електролит богати нечистоћама, то би лако могло да дође до таложења примеса метала који са живом граде растворни амалгам, а пошто осим тога за почетак треба располагати чистом живом, то смо из ових разлога дали предност графитној катоди и њена употреба била је предмет наших испитивања.

Експериментални део

Сасијан расиво. Пошто већ 13%-на азотна киселина почиње да раствара живу (12) правили смо растворе за електролитичку рафинацију живе растварањем одређене количине чистог кристалног меркуронитрата, употребљавајући нормални раствор азотне киселине као растварач. Због испарљивости азотне киселине извођена је рафинација на собној температури. Огледи су показали да је растворљивост кристалног меркуронитрата са два молекула воде у нормалној азотној киселини нешто преко 300 g/l и да је раствор постојан. Измерене су специфичне електричне проводљивости раствора са 100, 200 и 300 g/l меркуронитрата и добијене су одговарајуће следеће вредности: $0,312 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $0,307 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и $0,297 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Види се, да се вредности специфичних проводљивости ових раствора не разликују много, па је изабран раствор са 200 g/l меркуро соли, да би се с једне стране имала велика концентрација меркуро јона у раствору, а с друге стране да би се удаљило од засићеног раствора, јер се раствор богати живом током електролизе, те би могло доћи до кристализације меркуронитрата.

Густина струје. У циљу одређивања дозвољене густине струје на катоди мерени су потенцијали катодне при различитим густинама струје у сва три напред наведена раствора меркуро јона, као и у растворима 0,01 M бакарнитрата и сребронитрата у нормалној азотној киселини. Сребро је изабрано с обзиром на блиску вредност његовог нормалног потенцијала живином потенцијалу, а бакар зато што је он обично најчешћа нечистоћа у живи. Одређивање кривих напон - густина струје и мерење потенцијала изведено је на уобичајен начин (13). Као катода коришћена је графитна електрода површине 1 cm^2 , а анода је била од платине површине 2 cm^2 . Полеђина електрода била је изолована од раствора, а раствор је мешан. Јачина струје мерена је калибрисаним

сребро издвајало у виду игличастих кристала при већим густинама струје од $0,2 A/dm^2$, који су отпадали са катоде, услед чега је јачина струје јако варирала. Резултати су приказани на сл. 1 у дијаграму потенцијал катоде - густина струје узимајући потенцијал засићене каломелове електроде као релативну нулу.

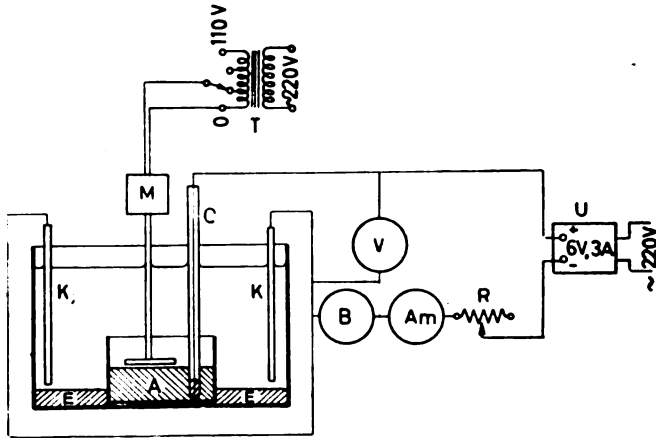


Слика 1 Figure

Из дијаграма се види да је таложење живе праћено само концентрационом поларизацијом и да се криве за 200 и 300 g/l меркуронитрата поклапају. Потенцијали издвајања за сребро и бакар при узетим концентрацијама јона и густини струје од $1 A/dm^2$ довољно су негативнији од потенцијала за живу, тако да не долази до њиховог таложења упоредо са живом. Криве за метале чији су нормални потенцијали негативнији од баковог биле би у овом дијаграму померене још више у десно од криве за бакар.

Пелија за електролизу. На слици 2 приказан је вертикалан пресек ћелије за електролизу која се састоји из стаклене каде запремине 4 l у којој се у средини на дну налази стаклена здела запремине 0,5 l, као резервоар за живину аноду. Две графитне плоче чија је полеђина премазана парафином, симетрично постављене уз уже стране каде, служе као катода и њихова површина износи $2 dm^2$. Као извор струје служила је мала селенска усмерача „Искра“ 6 V, 3 A, за коју су на ред били везани отпорник, амперметар, батерија и келвијска електролиза. Ради мерења тока помоћу

једносмерну струју које је било калибрисано помоћу бакуровог кулометра. Мешање је извођено помоћу малог електромотора снаге 50 W, са подешавањем броја обртаја који се кретао око 200 до 250 у минуто. Жива се издваја на катоди у виду ситних капи, једва видљивих, које падају на дно катодног простора где се сливају у веће капи, док се најзад не образује слој живе. Електролиза тече данима континуално и једини надзор састоји се у додавању анодне живе, вађењу чисте живе и надокнађивању испарене воде. Жива се може vadити помоћу натеге, употребљујући водену вакум пумпу и боду за филтрирање.



Слика 2 Figure

- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| К — катода | Т — трансформатор |
| А — анода | Am — амперметар |
| Е — електролитичка жива | В — бројило |
| М — електромотор са мешалицом | V — волтметар |
| С — контакт за аноду | R — отпорник |
| | U — селенска усмерача |

Испитивање ћелије. У табlici 1 приказани су резултати шест огледа са различитим временом електролизе, при чему је као анода служио 0,01%-ни амалгам бабра, а у огледу 6 додат је био електролиту бакарнитрат, тако да је његова концентрација износила 0,01 mol/l (таблица 1).

Таблица 1 — Table

Оглед — Run	Количина струје Quantity of electricity Амп. час. Amp-hr	Добијено живе Yield of mercury g	Искористионост струје Current of efficiency %	ЕЛЕКТРОЛИТ — ELECTROLYTE						
				Садржај живе Content of mercury		Садржај азотне киселине Content of nitric acid		Укупан прираст живе Total increase of mercury g	Укупан губитак азотне киселине — Total loss of nitric acid g	Губитак кис. по 1 гр. живе — Loss of nitric acid per 1 gram of mercury g
				на почетку at the start g	на крају in the end g	на почетку at the start g	на крају in the end g			
1	286,5	2004	93,5							
	40,0	1660	92,7							
	2,5	1610	93,5							
	7	—	—	135,2	161,2	64,3	55,7	65,0	21,5	0,330
		—	—	115,1	129,1	39,8	35,1	42,0	14,1	0,336
		—	—	141,7	163,6	59,7	52,5	54,9	18,0	0,328

Прва три огледа била су релативно кратка и желело се само да се одреди искоришћење струје и квалитет живе. Електролитички рафинисана жива из ћелије прана је дестилованом водом, сушена и мерена ради израчунавања струје, па је потом одвајан узорак за анализу. Друга три огледа представљају континуелне електролизе од око месец дана свака, које су извођене са циљем да се упознају промене у саставу раствора. У огледу бр. 5 коришћен је раствор који је добивен на завршетку огледа бр. 4. Почетна концентрација киселине и живе је мања зато, што је у циљу квантитативног скупљања по завршеном огледу бр. 4 овај раствор разблажен при прању ћелије, електрода и живе. Оглед је био изведен са циљем да се види хоће ли бити каквих сметњи при мањем садржају киселине у раствору. Разлика почетних концентрација у огледима бр. 4 и 6 може се објаснити једино различитим садржајем влаге и слободне киселине у узетим различитим узорцима меркуронитрата. Сем првог огледа са струјом јачине 1 А, у свим осталим огледима она је износила 2 А, док се пад напона кретао између 0,9 до 1,1 V.

Жива је одређивана из раствора електролитички таложењем на *Winkler*-овој платинској електроди, а слободна азотна киселина је одређивана титрацијом 0,1 N натријумхидроксидам, пошто се меркури јон претходно сталожки неутралним раствором калијумхлорида у вишку и одвоји цеђењем. Испитивање чистоће добијене живе вршено је поларографском методом (14).

Дискусија резултата

Искоришћење струје од око 93% постигнуто у прва три огледа је ниже него што би се могло очекивати за ову електролизу и проузроковано је с једне стране растварањем живе, а с друге стране губитком живе, јер извесна мала количина финих живиних капљица бива са катоде повучена услед мешања раствора и убачена у анодни простор, што зависи од интензитета мешања које треба да буде веома умерено.

Пораст садржаја живе у раствору и губитак киселине узајамно су везани. Из таблице 1 може се видети да је губитак киселине већи уколико је већа почетна концентрација киселине а исто тако да већој почетној концентрацији киселине одговара већи прираштај живе у раствору. *Ray* (15) је показао да разблажена азотна киселина раствара живу и да је за ово растварање живе у разблаженој азотној киселини одлучујуће присуство азотасте киселине. Ако азотна киселина садржи азотасту киселину, што је обично случај, онда реакција растварања почиње одмах, док у случају чисте азотне киселине тек пошто се награди нешто азотасте киселине дејством азотоксида на азотну киселину. Азотна киселина ослобађа из насталог нитрита азотасту киселину и ова напада живу дајући опет нитрит, који бива разорен од азотне киселине и на тај начин брзина растварања живе расте у складу са порастом концентрације азотасте киселине. Пошто азотаста киселина није постојана постиже се стационарно стање када се брзина стварања и брзина нестајања азотасте киселине изједначе. Њена концентрација у раствору остаје иста и она игра улогу посредника у растварању живе у разблаженој азотној киселини. На основу збирне једначине растварања



следе да 1 g живе троши за растварање 0,315 g азотне киселине

электролизе, види се да су ове вредности веома блиске теориској вредности. Оне су нешто веће, што се може објаснити губитком азотне киселине услед испаравања, на што указује већи губитак киселине у огледу са дужиим трајањем електролизе. На основу овога може се закључити да се током електролитичке рафинације живе у киселом раствору меркуронитрата не одигравају никакве споредне реакције, нити долази до реакције јона нитрата на катоди.

Оглед бр. 5 показује да се електролиза може изводити и при мањој концентрацији киселине, него што је она која је усвојена у почетку, јер ни у овом случају није опажено издвајање базних соли на аноди.

Раствор је на основу контролне анализе лако кориговати додавањем азотне киселине и издвајањем вишка живе, што се може постићи ако се живина анода искључи из кола електролизе и место ње укључи нерастворна анода напр. од платине или графита и електролиза пусти да тече, за претходно на основу *Faraday*-евих закона израчунат број часова док се концентрација живе не врати на почетну вредност.

Ћелија за електролизу ове величине и са струјом од 2 A даје око 335 g чисте живе за 24 часа. Спорост електролитичке рафинације може се избећи градњом веће ћелије или везивањем више мањих ћелија на ред.

Добијена жива се показала веома чистом. Површина јој је остала чиста и сјајна месецима у боцама од јенског стакла, није се лепила за стакло, градила је пену при мућкању са чистом дестилованом водом и на поларографу употребљена као анода није давала анодне поларографске таласе бакра у тартаратном раствору (14), који се иначе лако може добити ако жива садржи трагове бакра. Према томе је избор графита за катоду и меркуронитрата за електролит у потпуности задовољно све постављене захтеве и омогућио рационалну електролитичку рафинацију живе.

И з в о д

Испитана је електролитичка рафинација живе која је садржавала као нечистоћу бакар (0,01%), употребљавајући као електролит раствор меркуронитрата (200 g/l) у 1 N азотној киселини. Катода од графита била је изабрана уместо живе јер катода од живе делује као деполизатор при таложењу многих метала. Мерења потенцијала катодe од графита у раствору меркуронитрата и у растворима бакранитрата (0,01 M) и сребранитрата (0,01 M) у 1 N азотној киселини показала су да се при густини струје мањој од 1 A/dm² не талоче ни бакар ни сребро на катоди. Електролитичка рафинација била је изведена при напону од 1 V и густини струје од 1 A/dm². Раствор је мешан за време електролизе да би

За време електролизе повећавала се концентрација живе, а опадала концентрација азотне киселине у раствору. Вредности у последњој колони таблице 1 показују да је у серији експеримената губитак азотне киселине по 1 g у раствору настале живе скоро идентичан и близак теориској вредности. Оне су мало веће од теориске вредности што се објашњава испаравањем киселине. Нађено је да је жива исталожена на катоди врло чиста. Струјом од 2 A добијано је око 335 g чисте живе за време од 24 часа.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 5 јуна 1957

S U M M A R Y

ELECTROLYTIC REFINING OF MERCURY IN AN ACID SOLUTION OF MERCUROUS NITRATE

by

PANTA S. TUTUNDŽIĆ and SPASOJE DJ. DJORDJEVIĆ

Electrolytic refining of mercury which contained as impurity copper (0,01%) was examined using as electrolyte a solution of mercurous nitrate (200 g/l) in 1 N nitric Acid. Graphite cathode was chosen instead of mercury, because a mercury cathode acts as a depolariser for the deposition of many metals. Measurements of potentials of a graphite cathode in solution of mercurous nitrate (0,01 M) and silver nitrate (0,01 M) in 1 N nitric acid showed that below a current density of 1 A/dm² neither copper nor silver will be deposited on the cathode. Electrolytic refining was carried out at a voltage drop of 1 V across the cell and a current density of 1 A/dm². The solution was stirred during electrolysis to prevent the formation of insoluble basic salts in the anodic compartment. No difficulties were experienced in carrying out electrolysis continuously. For the electrolytic cell constructed the current efficiency was about 93%. During electrolysis there is an increase of mercury concentration and a decrease of nitric acid concentration in solution. The values in the last column of Table 1 show that during a series of experiments the losses of nitric acid equivalent to 1 g of dissolved mercury were virtually identical and also near to the theoretical value. They are a little larger than the theoretical value but this can be explained by evaporation of acid. It was found that the mercury deposited on the cathode was of high purity. Using a current of 2 A about 335 g of pure mercury in 24 hours was obtained.

Литература

- 1) *Pascal, P.*, Traité de chimie minérale, Tome VIII, Masson & Cie., Paris 1933, p. 809
- 2) *Meyer, L.*, Z. Anal. Chemie, **2**, 241 (1863)
- 3) *Brummer, S., Naray-Szabo, St. V.*, Z. Elektrochemie, **31**, 95 (1925)
- 4) *Hanke, M. E., Johnson, M.*, Science, **78**, 414 (1933)
- 5) *Jaeger, W.*, Wiedeman Ann., **48**, 209 (1893): цит. по *Lorenz, R.*, Traité pratique d'électrochimie, Gauthier-Villards, Paris, 1905, p. 88
- 6) *Newberry, E.*, Ind. Chemist, **5**, 289 (1925)
- 7) *Newberry, E., Naude, S. M.*, A paper presented at the Sixty-fourth General Meeting, held at Chicago, III, September 8th, 1953
- 8) *Latimer, W. M.*, The Oxidation State of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Sec. Ed., Prentice Hall, N. Y., 1952
- 9) *Ogg, A.*, Z. Physical. Chem. **27**, 285 (1898)
- 10) *Abel, E.*, Z. Anorgan. Chemie, **28**, 360 (1901)
- 11) *Cox, A. J.*, Z. Anorgan. Chemie, **40**, 146 (1904)
- 12) *Palit, C. C., Dhar, N. R.*, Z. Anorgan. Chemie, **134**, 191 (1924)
- 13) *Туйунџаћ, П. С.*, Електрохемија, експериментални основи, Београд, 1940
- 14) *Туйунџаћ, П. С., Ђорђевић, С. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23-24**, 51 (1958-1959)
- 15) *Ray, P. C.*, J. Chem. Soc., **87**, 171 (1905)

ОДРЕЂИВАЊЕ НЕЧИСТОЋА У ЖИВИ ПОЛАРОГРАФСКОМ МЕТОДОМ

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и СПАСОЈА Ђ. ЂОРЂЕВИЋА

При раду на електролитичкој рафинацији живе у раствору меркуронитрата (1) наишло се на знатне тешкоће око одређивања трагова бакра у живи. Док је литература богата методама за пречишћавање живе, дотле је сиромашна у методама за одређивање трагова примеса у живи. *Wickers* (2) наводи да се у живи лако могу открити нечистоће у облику неплеменитих метала и то до 1 дела метала у 1,000.000 делова живе, јер жива већ са оволиким садржајем примеса добија скраму по површини и „лепи“ се за зид посуде. Сребро и злато испод 0,1% не показују своје присуство изгледом амалгама. Ако је површина живе после цеђења дуго времена сјајна и не „лепи“ се за стакло, онда је по *Wickers*-у (2) њена чистоћа у погледу неплеменитих метала најмање 99.9999 %. *Wickers* (2) наводи да је *Schwab* показао да се присуство *Zn*, *Sb*, *Cu* и *Sn* у живи може открити и у случају кад се налазе 1 до 2 дела метала на 10,000.0000 делова живе, јер се и у том случају жива „лепи“ за стакло и површина јој није сјајна. По *Müller*-у (3) чиста жива мућкана са чистом дестилованом водом гради доста стабилну пену која се одржава 5—15 секунди. Нечиста жива не гради уопште пену, а жива са траговима нечистоћа гради пену која се одржава свега 1—2 секунде. Боца за мућкање са брушеним стакленим запушачем мора бити беспрекорно чиста као и дестилована вода. Довољно је, на пример, умочити лакмус хартију у воду, па да оваква вода са чистом живом не да стабилну пену. *Newberry* и *Naude* (4) су одређивали нечистоће у електролитичној живи спектрографском методом, што захтева специјалну апаратуру.

Ни *Wickers*-ов (2), ни *Müller*-ов (3) начин доказивања присуства нечистоћа у живи нису поуздани, а осим тога дају само квалитативан податак. По нашем искуству стварање скраме по површини и „лепљење“ живе за зид посуде, а поред тога и обрадовање црног прстена на зиду суда у висини нивоа живе, не морају бити доказ да је жива нечиста. У неколико оригиналних

задржавале месецима сјајну површину једино у боцама од јенског стакла, које су биле дуго времена испиране воденом паром и у случају када је атмосфера изнад живе у боци била чиста. У боцама од обичног стакла веома се брзо појављивао црн прстен на стаклу, а доцније и скрама на чистој живи. Црн прстен на стаклу појављује се нарочито брзо ако је жива изложена дејству лабораториског ваздуха.

Чињеница да се могу добити анодни поларографски таласи амалгама навела нас је на мисао да чистоћу живе испитујемо поларографском методом. *Lingane* (5) је показао да се анодном оксидацијом разблаженог амалгама кадмијума, употребом капљуће електроде, може добити анодни поларографски талас на коме се јавља максимум који се може уклонити на исти начин као и на катодном таласу додатком желатина или других супстанци које имају особину да отклањају овакве максимуме. *Heyrovski* и *Kalousek* (6) су испитивали поларографско понашање амалгама бакра, олова, кадмијума и цинка. Они су извели израз за дифузиону струју за случај амалгамске електроде и дошли до закључка да је висина таласа пропорционална концентрацији метала у живи и нагавестили могућност стварања поларографске методе за одређивање нечистоћа у живи. *Furman* и *Cooper* (7) су поларографски испитивали просте амалгаме цинка, кадмијума, олова и бакра, као и сложене амалгаме цинка, кадмијума, олова и бакра, па и сложене амалгаме који су садржавали све напред наведене елементе. Док су поларографски таласи за просте амалгаме добро изражени и пропорционални концентрацији метала у живи, талас за сложени амалгам није тако добро изражен и висина таласа није пропорционална концентрацији. Амалгам бизмута студиран је од стране *Filipović*-а (8), а амалгам калаја од *Cooper*-а (9). Сви ови радови су теориског карактера и односе се на студирање утицаја помоћног електролита на дифузиону струју, на потенцијале полуталаса и на питање механизма реакције на електроди и њене реверзибилности у растворима различитих помоћних електролита. У већини случајева испитивани су амалгами концентрације око $1 \cdot 10^{-3}$ грам атома метала у литру живе, а ређе разблаженији амалгами.

За примену поларографске методе за квантитативно одређивање примеса у живи потребно је било испитати који се најмањи садржај нечистоћа може још одредити поларографски са сигурношћу. Овај податак нисмо нашли у литератури и зато смо испитивали принципијелно могућност поларографског одређивања примеса у живи и то на примеру бакра као најнеповољнијој атомској врсти.

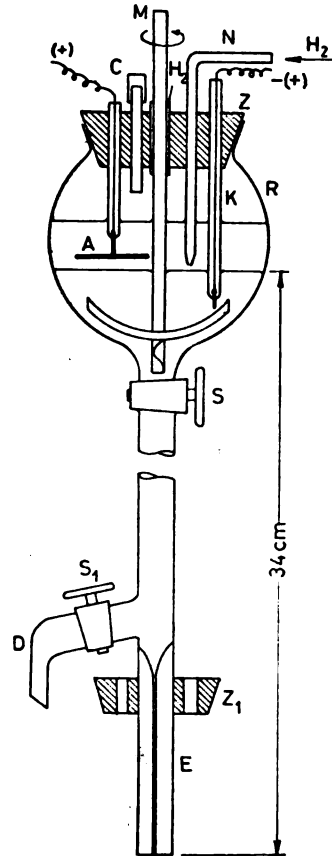
Експериментални рад

Ако се сви чланови *Ilković*-еве једначине (10) од којих зависи дифузиона струја учине константним, онда је дифузиона струја, као што је познато, пропорционална концентрацији супстанце која реагује на капљућој електроди, и за случај анодног амалгамског таласа може се написати $i_d = \gamma K \cdot c$, где је i_d дифузиона струја, c концентрација, а K једна сложена константа. Овај израз може се

брационе криве помоћу које се добијају најтачнији резултати, јер је могућно имати потпуно исте услове при анализи као при калибрисању.

За наша испитивања применили смо као помоћни електролит 0,5 M раствор натријумкалијумтартарата у коме се по *Furman*-у и *Cooper*-у (7) добијају добри таласи за амалгам бабра. Максимум је сузбијан додатком желатина, чија је концентрација износила 0,005 %. Раствор је био ослобађан кисеоника барботирањем водоником. Као катода која се не поларизује коришћена је засићена каломелова електрода.

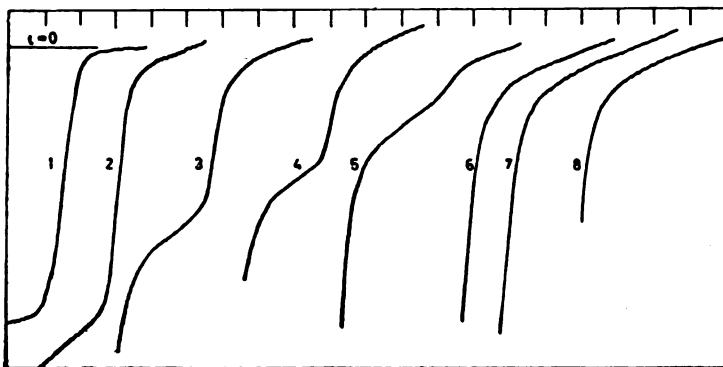
Разблажени амалгами нешлеменитих метала веома су непостојани и брзо се разлажу под дејством кисеоника, због чега се морају справљати и чувати у инертној атмосфери, на пример водоника или азота. За наша испитивања су били потребни врло разблажени амалгами тачно познатих концентрација и ми смо амалгамс бабра добијали електролизом, слично као *Heyrovsky* (6) и *Kössler* (11). Апаратура која је једновремено служила за справљање амалгама и као кашљућа амалгамска електрода изграђена је сва од стакла и приказана је на слици 1. Славине S и S_1 подмазане су лако само на крајевима, тако да амалгам не може доћи у додир са мазином. При отвореној славини S_1 и отшкринутој славини S уводи се чист водоник на крају цеви D , тако да струји одоздо нагоре. Пошто се истисне ваздух из цеви славина S се затвори, после чега водоник излази кроз капилару E . У резервоар R стављано је 271 g (= 20.00 ml) суве чисте живе после чега је овај затваран запушачем Z , који је носио у себи аноду од бабра A , цев за уливање раствора бабра C , мешалицу M , цев за увођење водоника N и платински контакт K преко кога се жива у резервоару може да споји са негативним полом акумулаторске батерије при справљању амалгама, а амалгам са позитивним полом на поларографу за време снимања анодног таласа. Слабо кисео раствор бакарсулфата из кога је таложен бакар уливан је кроз цев C . Пошто се дужиим барботирањем водоником који излази поред мешалице напоље, овај раствор ослободи кисеоника, може се приступити добијању амалгама, не прекидајући увођење водоника. Амалгами жељене концентрације добијани су електролизом са познатом јачином струје за унапред израчунато време на основу *Faraday*-евог закона. Јачина струје мерена је калибрисаним милиамперметром, а време хронометром. Жива је повремено мешана за време електролизе, а по завршеној електролизи награђени амалгам је добро измешан. Отварањем славине S амалгам је упуштан у цев D све док не дође до славине S_1 када је она затварана. Пошто амалгам почне да капље, капилара E је стављана у посудницу за електролизу која је садржавала раствор тартарата. Отвори на запушачу Z_1 , служили су за цев за увођење водоника и за електролитички мост преко кога је био остварен спој са каломеловом електродом. После ослобађања тартарата од кисеоника, отварањем славине S одређену висину и одмах



Слика 1 Figure

Резултати и дискусија

Анодни поларографски таласи амалгама бакра веома су добро изражени у раствору тартарата, нарочито ако се концентрација бакра креће између 10^{-3} до 10^{-4} грама атома у литру живе. Што су мање концентрације амалгама, то су таласи лошије изражени и мерење висине таласа је отежано. Амалгам за који је било још могућно добити добро изражен талас на коме је висина таласа могла да се мери без тешкоћа имао је око $1 \cdot 10^{-5}$ грам атома бакра у литру живе. За амалгаме концентрације $1 \cdot 10^{-6}$ грам атома у литру живе поларографски таласи се нису разликовали од оних за чисту живу. На слици 2 приказани су анодни таласи за амалгаме разних концентрација, као и таласи за чисте живе разног порекла.



Слика 2 Figure

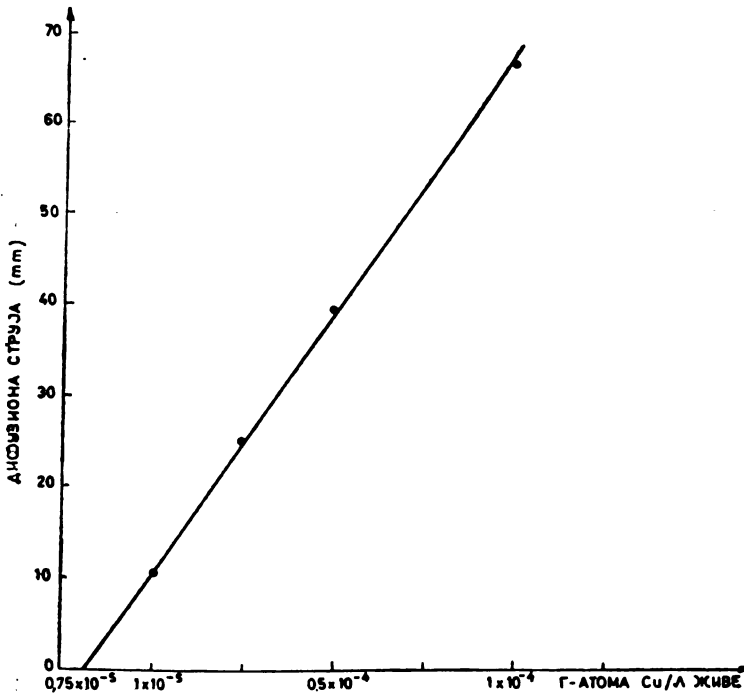
1.	1.0×10^{-3}	грам атома	Cu/1	живе,	осетљивост	$3 \times 100 - 50$
2.	1.0×10^{-4}	"	"	"	"	$3 \times 10 - 50$
3.	0.5×10^{-4}	"	"	"	"	$3 \times 10 - 50$
4.	0.25×10^{-4}	"	"	"	"	$3 \times 10 - 50$
5.	1.0×10^{-5}	"	"	"	"	$3 \times 10 - 50$
6.	1.0×10^{-6}	"	"	"	"	$5 \times 10 - 50$
7.	Електролитичка	жива (1)	"	"	"	$5 \times 10 - 50$
8.	Жива „Мерск“	р. а.	"	"	"	$5 \times 10 - 50$

Огледи су показали да амалгами исте концентрације справљени независно и под различитим условима имају исте висине у границама експерименталне грешке и да висина степенице не опада у току неколико часова, што указује на то да је справљање амалгама било квантитативно. Из калибрационе праве види се да постоји линеарна зависност између концентрације амалгама и висине степенице, како то захтева *Иковић-ева* (11) једначина.

Калибрациона крива приказана на слици 3 показује да је

метала када се 1 део метала налази у 10,000.000 делова живе, онда се види да је поларографска метода знатно осетљивија, а осим тога далеко поузданија.

При редуkcији катјона на кашљућој живиној електроди се још може добити поларографски талас за концентрацију $1 \cdot 10^{-6} N$ и израчунати колики проценат метала треба да садржи жива да би извесна количина овакве живе, употребљене у анализи, променила концентрацију раствора за $10^{-6} N$, реакцијом између амалгама и раствора ако овај садржи електропозитивније јоне метале од метала у живи. Ако се узме да је $10 ml$ раствора за анализу



Слика 3 Figure

било у додиру са 10 грама нечисте анодне живе, онда се проценат нечистоће може израчунати из следећег израза:

$$\frac{\% \text{ нечистоће у живи} \cdot 10}{100 \cdot A} \cdot Z \cdot 100 = 10^{-4}$$

где је A атомска тежина метала који чини нечистоћу, а Z број

10,000.000 делова живе. Ово показује да је могућно поларографски открити примесе у живи, које би могле бити сметња при употреби овакве живе у поларографији.

Анодни таласи за живу дестиловану у кварцној апаратури, живу Мерск р. а. и за три узорка електролитичке живе добијене под различитим условима (1) нису се разликовали међусобно и на њима није могла да се уочи степеница. Ово указује да је могућно добити чисту живу нашом методом електролитичке рафинације (1) чак и када је нечистоћа у живи бакар, који је од неплеменитих метала најближи живи у напонском реду.

Осим тога што се садржај неплеменитих метала у живи може одредити квантитативно поларографском методом са тачношћу коју она дозвољава, могућно је извршити и квалитативну анализу узорка живе у погледу метала за чије је амалгаме познат потенцијал полустепенице за дати помоћни електролит, помоћу вредности потенцијала полустепенице за разне амалгаме које се могу наћи у наведеној литератури.

Предложена поларографска метода за одређивање примеса у живи има пред спектографском методом ту предност што је једноставнија и приступачнија.

И з в о д

У врло разблаженим амалгамима бакра може се доказати бакар поларографским снимањем анодног таласа. Нађено је да се употребом основног електролита калијумнатријумтартарата 0,5 М са 0,005 % желатина може доказати бакар у живи помоћу поларографског анодног таласа, ако ова садржи око $0,85 \cdot 10^{-8}$ грам атома на литар живе, или 1 део бакра у $25 \cdot 10^6$ делова живе. Висина таласа је пропорционална концентрацији амалгама, што омогућава квантитативно одређивање бакра у живи. Поларографска метода одређивања је осетљивија од претходно описаних двеју метода (2, 3). Електролитички добијена жива (1) из разблажених амалгама бакра не даје никакав поларографски анодни талас.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 25 октобра 1957

by

PANTA S. TUTUNDŽIĆ and SPASOJE DJ. DJORDJEVIĆ

Using 0,5 M sodium-potassium tartrate with 0,005% of gelatine as supporting electrolyte and copper amalgams of various concentration it was found that copper can be detected in mercury by means of the polarographic anodic wave when its content is above $0,85 \cdot 10^{-8}$ gram atom in one litre of mercury, or 1 part of copper in $25 \cdot 10^6$ parts of mercury. The height of waves is proportional to the amalgam concentration and quantitative determination of copper in mercury is possible. The polarographic method is more sensitive than two (2, 3) previously described methods. Electrolytic mercury (1) obtained from dilute copper amalgams has not shown any polarographic anodic wave.

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry
Beograd

Received Oktober 25, 1957

Литература

- 1) Тушунцаи, П. С., Борђевић, С. В., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23-24**, 41 (1958—1959)
- 2) Wickers, E., Chem. Eng. News, **20**, 1111 (1942)
- 3) Müller, O. H., Chem. Eng. News, **20**, 1528 (1942)
- 4) Newberry, E., Naude, S. M., A paper presented at the Sixtyfourth General Meeting, Chicago, September 8, 1933
- 5) Lingane, J. J., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 976 (1939)
- 6) Heyrowsky, J., Kalousek, M., Collection, **11**, 464 (1939)
- 7) Furman, N. H., Cooper, W. C., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5667 (1950)
- 8) Filipović, J., Arhiv za kemiju, **23**, 133, 159 (1951)
- 9) Cooper, W. C., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2074 (1955)
- 10) Kolthoff, J. M., Lingane, J. J., Polarography, Vol. I, Sec. Ed. Interscience-Pub., New York, 1952
- 11) Kössler, J., Collection, **18**, 723 (1950)

НОВ НАЧИН ЗА ОДВАЈАЊЕ ЕЛЕМЕНАТА И АНАЛИТИЧНЕ ГРУПЕ ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ХАРТИЈИ

од

МИЛЕНКА Б. БЕЛАПА и ЖИВОТЕ М. РАДИВОЈЕВИЋА

Раније (1, 2) је један од нас (М. Б. Ђ.) дао начин за хроматографско одвајање и доказивање елемената II, III, IV и V аналитичне групе. Настављајући своја истраживања израдили смо нов начин и за хроматографско одвајање елемената I аналитичне групе, да бисмо на тај начин створили могућност за вршење комплетне квалитативне анализе катјона помоћу хроматографије на хартији, што ће бити предмет нашег даљег истраживања.

За хроматографско одвајање елемената I аналитичне групе описано је досада више метода.

Frierson и *Ammons* (3) препоручују као растварач бутил-алкохол засићен воденим раствором сирћетне киселине, чију тачну концентрацију не наводе као ни добивене R_f -вредности. При томе се најбрже креће једновалентна жива, спорије од ње сребро, а олово сасвим лагано.

Бутил-алкохол као растварач употребљавају такође и *Pollard* и сарадници (4, 5) с том разликом што га засићавају 1 *N* азотном киселином и додају му 0,5% бензоил-ацетона. На тај начин добивају следеће R_f -вредности: Pb^{2+} 0,03, Ag^+ 0,1 и Hg_2^{2+} 0,24. Још боље одвајање, као што се види из добивених R_f -вредности (Ag^+ 0,08, Pb^{2+} 0,15 и Hg_2^{2+} 0,43), постигли су помоћу растварача који се састојао од 100 *ml* диоксиана, 1 *g* антипирина, 1 *ml* конц. азотне киселине и 2,8 *ml* воде. Одвајање сребра од живе и олова, поменути аутори врше колидином засићеним 0,4 *N* азотном киселином (R_f -вредности: Ag^+ 0,78, Hg_2^{2+} 0,0, Pb^{2+} 0,0).

За одвајање сребра од олова *Narasawa* (6) предлаже смесу бутил-алкохола, пиридина и воде у односу 100:20:20, при чему олово даје широку зону која иде од полазне мрље, а R_f -вредност сребра креће се од 0,5—0,9. Исти аутор (7) доцније прошири

Одређујући R_f -вредности неким катјонима помоћу смесе бутил-алкохола и тиоцијанске киселине, *Martin* (8) је утврдио да при томе олово заостаје на полазној мрљи а да се сребро креће са фронтом растварача.

Недавно је и *Suzuki* (9) дао начин за одвајање елемената I аналитичне групе помоћу 1 M раствора амонијум-тиоцијаната као растварача. При томе је добио следеће R_f -вредности: Pb^{2+} 0,2, Hg_2^{2+} 0,8 и Ag^+ 0,9.

Испитујући утицај промене састава растварача, температуре и концентрације раствора за анализу на хроматографско одвајање сребра, живе и олова, *Tewari* (10) је утврдио да се добро одвајање ових елемената постиже помоћу растварача који садрже бутил-алкохол, пиридин и воду у следећим односима:

однос	R_f - вредности		
	Pb^{2+}	Ag^+	Hg_2^{2+}
1. 20:1:4	0,040	0,220	0,590
2. 15:1:9	0,055	0,522	0,924
3. 10:1:14	0,048	0,451	0,696
4. 5:1:19	0,034	0,201	0,504

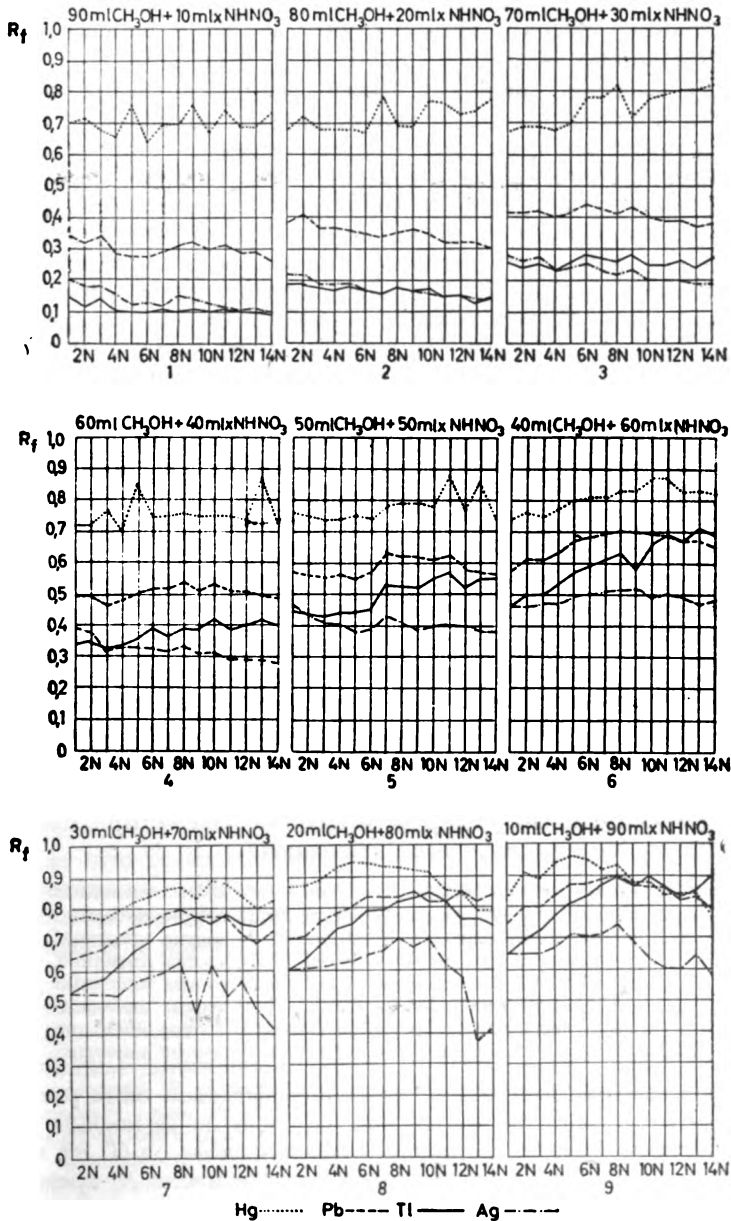
Најзад *Marion* и *Psihas* (11) у недавно објављеном раду предлажу као растварач за одвајање сребра, олова и живе дестиловану воду. При томе се најбрже креће олово, нешто спорије меркурожива, а најспорије сребро. Аутори не наводе добивене R_f -вредности, као ни врсту соли које су употребили за хроматографисање.

Први покушај одвајања елемената I аналитичне групе укључујући ту и једновалентни талијум извршен је тек у најновије време од стране *M. Lederer-a* (12). Као растварач употребљен је изопропил-алкохол који садржи 5% воде и 10% концентроване азотне киселине, при чему су добивене следеће R_f -вредности: Pb^{2+} 0,07, Tl^+ 0,12, Ag^+ 0,24 и Hg_2^{2+} 0,30. Иако се овим начином постиже одвајање талијума од сребра и живе, његово одвајање од олова није могуће извршити.

На основу свега изложенога види се да ниједна досада описана метода за хроматографско одвајање елемената I аналитичне групе не пружа могућност за истовремено одвајање и доказивање сва четири поменута елемента односно сребра, талијума, олова и живе. Исто тако, ниједан од поменутих аутора не даје начин на који се могу у току анализе сталожени хлориди ових елемената претворити у одговарајуће растворне нитрате који се употребљавају за њихово хроматографисање.

Због тога смо ми покушали на најбољи погодан начин за хроматографско одвајање и доказивање елемената I аналитичне групе, којим би се могли истовремено одвајати и доказивати поменути елементи V.

кохола, азотне киселине и воде. Због тога смо приступили систематском испитивању промена R_f -вредности поменутих елемената у вези са променама у саставу тих растварача.



Слика 1 Figure

Добивени резултати дати су на сл. 1, и из њих се могу

1) као што се види из дијаграма 1, 2 и 3 (сл. 1) сви растварачи који садрже од 70–90 запр. % метил-алкохола, врше одвајање само три елемента, односно сребра (талијума), олова и живе без обзира на концентрацију употребљене киселине. R_f -вредности сребра и талијума увек су врло блиске тако да граде заједничку зону;

2) извршен број растварача који садрже од 40—60 запр. % метил-алкохола, као што се види из дијаграма 4, 5 и 6 (сл. 1), врши одвајање сва четири елемента, што зависи од концентрације употребљене киселине. Ова концентрација условљава разлику у R_f -вредностима између сребра и талијума односно талијума и олова, и то на тај начин, што је за раствараче са киселинама мање концентрације R_f -вредност талијума ближа R_f -вредности сребра, а с порастом концентрације употребљене киселине R_f -вредност талијума приближава се R_f -вредности олова. Остали испитани растварачи који садрже од 40—60 запр. % метил-алкохола врше одвајања само три елемента;

3) најзад, растварачи који садрже од 10–30 запр. % метил-алкохола имају знатно мању моћ одвајања у односу на поменуте раствараче, услед тога што су зоне елемената распоређене на релативно малом горњем делу траке, и то утолико ближе једна другој, уколико је концентрација употребљене киселине већа. Тако су при већим концентрацијама киселине (почевши од 8 *N* па навише) R_f -вредности живе, олова и талијума приближно једнаке, а зона сребра се развлачи почевши од полазне мрље.

Као што се види из дијаграма 7, 8 и 9 (сл. 1) неколико од ових растварача одвајају сва четири елемента, већи број врши одвајање три елемента, а осталим се не врши одвајање ових елемената из поменутих разлога.

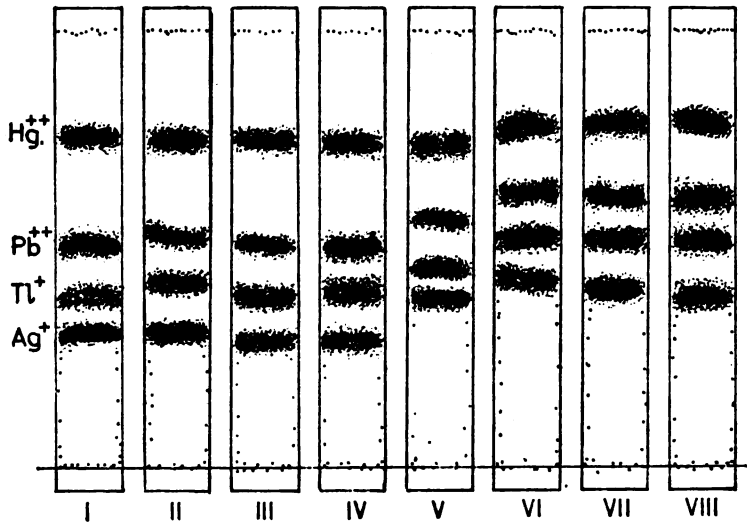
Из приказаних дијаграма види се да се највеће разлике у R_f -вредностима, односно добро одвајање сва четири елемента, постиже помоћу следећих осам растварача:

- I. 60 ml метил-алкохола + 40 ml 9 *N* азотне киселине
- II. 60 ml метил-алкохола + 40 ml 10 *N* азотне киселине
- III. 60 ml метил-алкохола + 40 ml 11 *N* азотне киселине
- IV. 60 ml метил-алкохола + 40 ml 12 *N* азотне киселине
- V. 50 ml метил-алкохола + 50 ml 6 *N* азотне киселине
- VI. 50 ml метил-алкохола + 50 ml 7 *N* азотне киселине
- VII. 50 ml метил-алкохола + 50 ml 8 *N* азотне киселине
- VIII. 50 ml метил-алкохола + 50 ml 9 *N* азотне киселине.

Хроматограми добивени хроматографисањем овим растварачима дати су на слици 2. Из њих се види да се најбоље одвајање постиже помоћу растварача који се састоји од 60 ml метил-алкохола и 40 ml 11 *N* азотне киселине (добивене R_f -вредности: Ag^+ 0,29, Tl^+ 0,39, Pb^{2+} 0,51 и Hg_2^{2+} 0,75) због чега га и предлажемо као растварач за одвајање елемената I аналитичне групе.

При свим овим одвајањима добивене зоне су оштре, а време развијања релативно кратко и износи око 3 часа. Добивене

на траку стављене супстанце, односно од концентрације раствора за анализу (таблица 1). Изазивање се врши на прост начин по-тапањем трака у раствор амонијумсулфида при чему се награде мрке зоне одговарајућег сулфида које се могу разликовати по



Слика 2 Figure

нијанси боје, што омогућава да се идентификују и без мерења R_f -вредности. Најмање количине елемената које се још могу овим начином доказати износе око $1 \cdot 10^{-5} g$.

Претварање у току анализе сталожених хлорида елемената I аналитичне групе у растворне нитрате решено је на тај начин, што су добивени хлориди редуковани цинком у праху до метала и затим добивени метали растварани у азотној киселини.

Као што се из изложеног види, ова метода омогућава да се за релативно кратко време одвоје и докажу помоћу хроматографије на хартији елементи I аналитичне групе: сребро, талијум, олово и жива.

Експериментални део

Развијање хроматограма вршено је у стакленом цилиндру висине 35 cm и пречника 15 cm узлазним начином на температури око $20^\circ (\pm 1^\circ)$. Употребљене су траке хартије Whatman № 1 дужине 30 cm а ширине 3 cm. Елементи су хроматографисани појединачно и у смеси, при чему су добивене сагласне R_f -вредности. Раствори су стављани на траку капиларом у виду танке линије удаљене око 2,5 cm од доњег краја траке, а у количини од око 0,002 ml и то непосредно пре стављања траке у цилиндар.

Раствори појединих елемената, концентрације 0,1 M, справљани су растварањем њихових нитрата у 8 N азотној киселини. Раствор смесе сва

Добивени метали добро су изапрани водом до нестанка реакције на хлоридни јон, па затим растворени уз благо загревање у толико 8 *N* азотне киселине да би се наградио раствор чија је концентрација око 0,1 *M*.

Растварачи су справљани мешањем одговарајућих запремина апсолутног метил-алкохола и азотне киселине одређеног нормалитета, а у цилиндар су стављани непосредно пре почетка развијања. Пут растварача износио је око 16 *cm* а време развијања око 3 часа.

Изазивање је вршено потапањем трака у 2 *N* раствор амонијумсулфида за време од неколико минута да би се извршила потпуна неутрализација заостале азотне киселине, после чега се појављују постојане мрке зоне сулфида хроматографских елемената. Добивене зоне међусобно се разликују по нијанси боје: зона сребра има зеленкасту, талијумова црвену, олова мркомуту а живе црну нијансу.

Добивене R_f -вредности* дате су на слици 1.

Одређивање осетљивости методе извршено је помоћу растварача који се састојао од 60 *ml* метил-алкохола и 40 *ml* 11 *N* азотне киселине, стављајући на траку растворе чија се концентрација смањивала до ишчезавања позитивне реакције на развијеној траци, што се десило када је концентрација раствора за анализу постала мања од 0,05 *M*. Овим је исто тако потврђено, да добивене R_f -вредности не зависе од количина које су стављене на траку пре хроматографисања, односно од концентрације раствора за анализу, што се види из следеће таблице добивених R_f -вредности:

Таблица 1 Table

Концентрација раствора у молонима — Concentration per mol	R_f -вредности* — R_f -values			
	Ag ⁺	Tl ⁺	Pb ⁺	Hg ₂ ²⁺
0,050	0,29	0,39	0,51	0,75
0,075	0,30	0,39	0,51	0,76
0,100	0,29	0,39	0,51	0,75
0,125	0,29	0,39	0,50	0,74

* Средње вредности од три одређивања.

И з в о д

Испитане су промене R_f -вредности елемената I аналитичне групе: сребра, талијума, олова и живе при хроматографисању растварачима који садрже метил-алкохол, воду и азотну киселину у разним односима. На основу тога, дат је нов начин за хроматографско одвајање поменутих елемената.

Природно-математички факултет
Хемијски институт
Београд

Примљено 11 децембра 1957 године

S U M M A R Y

A NEW METHOD FOR THE SEPARATION OF THE
ELEMENTS OF THE ANALYTICAL GROUP I
BY PAPER CHROMATOGRAPHY

by

MILENKO B. ČELAP and ŽIVOTA RADIVOJEVIĆ

The changes in R_f -values of the elements of the analytical group I, namely silver, thallium, lead and mercury have been investigated by chromatographing using solvent mixtures consisting of methyl alcohol, water and nitric acid in different ratio (figure 1). It has been thus established, as seen on figure 2, that a good separation of all four elements concerned could be accomplished when following 8 solvent mixtures were used:

- I. 60 ml of methyl alcohol + 40 ml of 9 N nitric acid
- II. 60 ml of methyl alcohol + 40 ml of 10 N nitric acid
- III. 60 ml of methyl alcohol + 40 ml of 11 N nitric acid
- IV. 60 ml of methyl alcohol + 40 ml of 12 N nitric acid
- V. 50 ml of methyl alcohol + 50 ml of 6 N nitric acid
- VI. 50 ml of methyl alcohol + 50 ml of 7 N nitric acid
- VII. 50 ml of methyl alcohol + 50 ml of 8 N nitric acid
- VIII. 50 ml of methyl alcohol + 50 ml of 9 N nitric acid.

The greatest differences in R_f -values i. e. the best separations were achieved when solvent mixture of 60 ml of methyl alcohol and 40 ml of 11 N nitric acid was used (figure 2, III); the following R_f -values were obtained: Ag^+ 0,29, Tl^+ 0,39, Pb^{2+} 0,51 and Hg_2^{2+} 0,75.

The time of separation was about three hours and the limit of the solvent front travel about 16 cms. The solution for the analysis (0,1 M) has been prepared by reduction of precipitated chlorides of analytical group I with zinc powder followed by dissolution of the obtained metals in 8 N nitric acid.

The development was carried out by dipping the strips in ammonium sulphide solution and in such a way about $1 \cdot 10^{-5}$ g of each metal could have been detected.

The chromatographing has been done by ascending method on strips of Whatman Paper No 1 25 cm long and 3 cm wide at the temperature of about $20^\circ (\pm 1^\circ)$.

Литература

- 1) *Ђеловић, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 225 (1956)
- 2) *Ђеловић, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 345 (1957)
- 3) *Frierson, W. J., Attnoms, M. J.*, J. Chem. Educ., **27**, 37 (1950)
- 4) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeih, J. J. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 466
- 5) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeih, J. J. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 470
- 6) *Harasawa, S.*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 295 (1951); Ch. A., **46**, 850 (1952)
- 7) *Harasawa, S.*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 352 (1951); Ch. A., **46**, 850 (1952)
- 8) *Martin, E. C.*, Anal. Chim. Acta, **5**, 511 (1951); Ch. Z., **1954**, 151
- 9) *Suzuki, K.*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 184 (1955); *Lederer, E., Lederer, M.*, Chromatography, Sec. Ed., Elsevier, Amsterdam, 1957, pag. 493
- 10) *Tewari, S. N.*, Z. anal. Chem., **141**, 401 (1954)
- 11) *Marion, S. P., Psihas, J.*, J. Chem. Educ., **34**, 87 (1957)
- 12) *Lederer, E., Lederer, M.*, Chromatography, Sec. Ed., Elsevier, Amsterdam, 1957, pag. 493

АНАЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ СИРЋЕТНИХ КИСЕЛИНА КОЈЕ СЕ КОРИСТЕ КАО ХЕРБИЦИДИ

IV. РАЗДВАЈАЊЕ ТРИХЛОРСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И 2,4 ДИХЛОРФЕНОКСИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

од

БРАНИМИРА Т. МИЛИЋЕВИЋА и СТЕВАНА Ђ. ЈАНКОВИЋА

Комбинација трихлорсирћетне киселине (*TCA*) и 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (*2,4-D*) се у новије време све чешће примењује за сузбијање корова, јер се на тај начин хербицидна дејства ових киселина допуњују, те се истовремено могу успешно сузбијати како отпорни корови из породице *Gramineae* тако и широколиснати корови (10).

Досада, колико нам је познато, не постоји разрађена метода за раздвајање ове две супстанце осим описаних поступака за њихово упоредно одређивање, као што је рефрактометрија њихове смеше (14), поларографско одређивање *TCA* у присуству *2,4-D* (13) и спектрофотометриско одређивање *2,4-D* у присуству *TCA* (12).

Међутим, пошто неподесан однос компонената смеше може понекад да проузрокује тешкоће у поменутиим аналитичким поступцима, испитане су могућности раздвајања ових двеју киселина и то: хроматографијом на хартији, „Countercurrent“–екстракцијом и деградацијом *TCA* у алкалној средини.

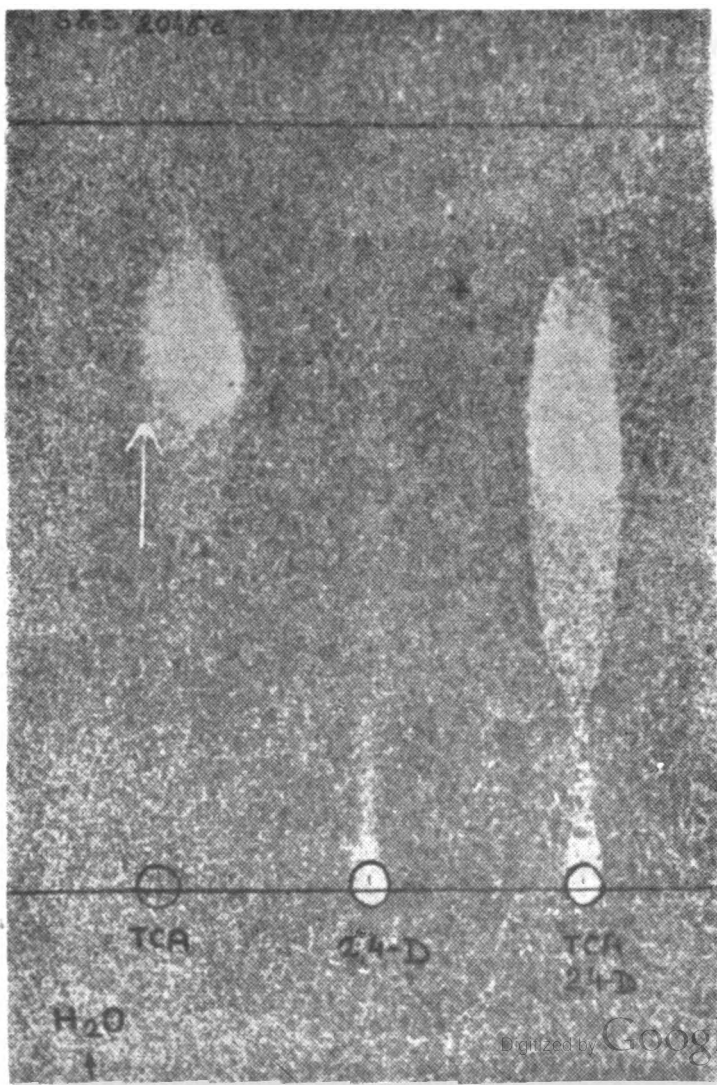
Хроматографско раздвајање на хартији

У литератури су дате R_F - вредности како за *TCA* (8) тако и за *2,4-D* (17); међутим, ове две киселине нису могле да буду раздвојене на задовољавајући начин употребом уобичајених развијача за масне киселине односно њихове деривате. Применом монофазне хроматографије на хартији (11), са водом као развијачем, постиже се добро раздвајање ових двеју киселина, при чему *2,4-D* остаје на месту ($R_F = 0$), а *TCA* има вредност око $R_F = 0,7$ (сл. 1). Појава „кометиног репа“ због дисоцијације *TCA* (9) јасно се изражава на хроматограму. Дисоцијација *TCA* се може сузбити додавањем неке киселине у развијач и онда се добијају

случају и поред развученог облика мрља раздвајање задовољавајуће.

Експериментални подаци

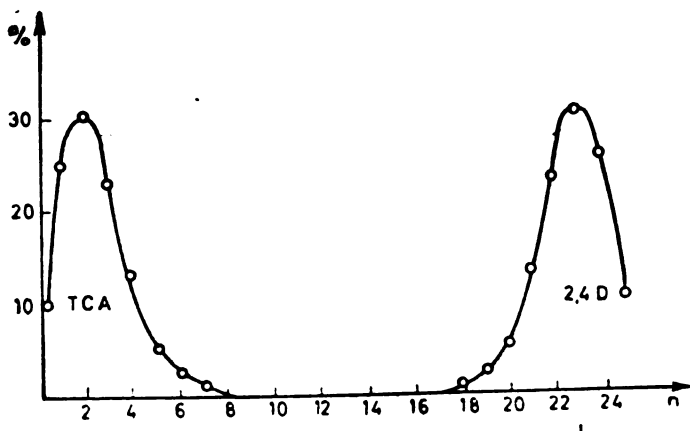
Супстанце: трихлорсирћетна киселина р. а. Merck; 2,4-дихлорфенок-
сирћетна киселина Bayer — прекристалисана из толуола, т. т. = 140° (неко-
риговано); диетил-етар, р. а. Merck. Развијач: дестилована вода. Хартија:
Schleicher und Schüll N°. 2045a.



Сустанции су наношене на хартију из етарског раствора и после отварања растварача хроматографисано је са улазним током развијача. Изазивач: раствор од 50 mg бромфенолплавог у 100 ml воде, са додатком раствора натријумхидроксида до појаве постојане плаве боје. Изазивање је вршено прскањем претходно осушене хартије, при чему се издвојене киселине појављују као жуте мрље на плавој позадини (сл. 1).

Раздвајање „Countercurrent“-екстракцијом

Подеони коефицијент за TCA у систему етар-вода на 25° износи 0,436 - 1,928 (16), док је подеони коефицијент за 2,4-D у истом систему врло велики, обзиром на врло малу растворљивост ове киселине у води (око 0,01% на 25°). Велика разлика у подеоним коефицијентима обећава могућност потпуног раздвајања ових двеју киселина у Craig-овом екстрактору (3) путем екстракције са супротним токовима (Countercurrent). У недостатку оваквог уређаја извршен је само прорачун расподеле који би се под датим условима могао да оствари у једном Craig-овом апарату са 25 цеви.



Слика 2 Figure

Рачунски дијаграм раздвајања TCA и 2,4-D екстракцијом са супротним токовима за 25-цевни екстрактор

Calculated distribution pattern for separation of TCA and 2,4-D in a 25-tube countercurrent distributor

Приликом прорачуна расподеле претпостављено је да коефицијент расподеле за TCA у систему етар-вода износи 1, а да за 2,4-D износи 100, што при практичном раду може да се оствари употребом одговарајућег pH-регулатора. Да би били постигнути оптимални услови раздвајања, тј. да је

$$\sqrt{K_{TCA} \times K_{2,4-D}} = 1$$

поформули

$$T_{n,\eta} = \left(\frac{n!}{\eta!(n-\eta)!} \right) \times \left(\frac{l}{K+l} \right)^n \times K^\eta$$

за сваку киселину и за сваку цев посебно и резултат је приказан на сл. 2. Из рачунског дијаграма се јасно види да се при претпостављеним условима рада може очекивати 100%-но раздвајање поменутих киселина.

Деградација трихлорсирћејне киселине у алкалној средини

Као што је познато ТСА се загревањем у алкалној средини распада, при чему настаје хлороформ који са пиридином даје црвену боју по тзв. *Fujiwara*-реакцији (6). Обзиром да је ово разлагање квантитативно постојали су изгледи да би се ова деградација могла да примени за раздвајање смеше ТСА и 2,4-*D*, при чему би се садржај ТСА одређивао колориметриски поменутом реакцијом, док би 2,4-*D* остала непромењена у раствору.

Извођење саме *Fujiwara*-реакције (5, 10, 15) захтева вођење рачуна о читавом низу чинилаца који утичу на интензитет доби-

Таблица 1 Table

Количина ТСА Quantity of TCA mg	Додато 2,4- <i>D</i> 2,4- <i>D</i> added mg	Транспаренција Transparency %
3,6	—	14,8
3,6	0,4	19,9
3,6	3,2	22,3
3,6	19,2	90,1
3,6	32,4	не добија се црвена боја no red coloration

вене боје (2, 7, 18). Водећи најбрижљивије рачуна о условима за што бољу репродуктивност резултата добивених овом методом, тј. о концентрацији натријум хидроксида, температури, трајању загревања и хлађења, степену чистоће употребљеног пиридина, дехидратацији обојеног пиридинског слоја као и о саставу раствора за разблаживање пиридинског слоја, изведено је проверавање ове реакције у присуству 2,4-*D*. Као што се види из таблице 1, присуство 2,4-*D* осетно утиче на бојену реакцију, тако да при већим концентрацијама 2,4-*D*, црвена боја потпуно изостаје. С друге стране је проверавано да ли при овим условима долази и до дехалогенизације 2,4-*D*. Међутим у раствору после реакције није могао бити установљен вишак хлорида, који би потицао од оваквог разлагања.

Експериментални подаци

Поред супстанци описаних код хроматографског раздвајања коришћене су и следеће: пиридин, Analar, В. D. H. натријумсулфат, Analar, Hopkin and Williams Ltd.; етилалкохол р. а. С. Erba; бензол, A. R., Mallinckrodt C. W.; натријумхидроксид, A. R., Mallinckrodt C. W. Колориметрисање је вршено „Nefluoro-Pho:ometer“-ом, Fischer Sci. Co. са филтром од 525 милимикрона. Одређивање хлорида вршено је меркуриметриски (1) уз дифенилкарбазон и бромфенолплаво као мешани индикатор. *Fujiwara*-реакција је изведена под следећим условима (15): максимална количина *TCA* 5 mg, уз додатак 7 ml 30%-ног натријумхидроксида и допуну водом до 14 ml, а потом још 5 ml пиридина, после чега се 270 сек. загрева на 80° уз повратни хладњак и хлади 10 минута на собној температури, а затим хладном водом до 20°. Одмах се врши дехидратација пиридинског слоја анхидрованим натријумсулфатом, те разблажује до 50 ml са мешом за разблаживање (2 ml 20%-ог натријумхидроксида, 200 ml апсолутног етилалкохола и допуна до 250 ml бензолом) и колориметрише уз зелени филтер (око 520 милимикрона). 2,4-*D* је додавана пре пиридина у алкохолном раствору.

Извођење ових радова потпомогнуто је из Савезног фонда за унапређење пољопривреде.

И з в о д

Обрађене су три методе за раздвајање трихлорсирћетне киселине (*TCA*) и 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (2,4-*D*) и то: хроматографијом на хартији, „Countercurrent“-екстракцијом и деградацијом *TCA* у алкалној средини.

Хроматографско раздвајање извршено је техником монофазне хроматографије на хартији, са водом као развијачем и бромфенолплавим као изазивачем (сл. 1).

Дат је прорачун могућности раздвајања *TCA* и 2,4-*D* применом 25-степеног „Craig“-овог екстрактора (сл. 2).

Установљено је да колориметриско одређивање *TCA* по *Fujiwara*-реакцији у присуству 2,4-*D* није могућно (таблица 1) и да се том приликом 2,4-*D* не дехалогенизује, те да се алкална деградација *TCA* може користити за ослобођење 2,4-*D* од ове киселине.

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 HERBICIDESIV. SEPARATION OF TRICHLORACETIC ACID
AND 2,4-DICHLORPHENOXYACETIC ACID

by

BRANIMIR T. MILIĆEVIĆ and STEVAN DJ. JANKOVIĆ

Three methods for separating trichloroacetic acid (TCA) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) are presented: Paper chromatography, Countercurrent distribution and Decomposition of TCA in alkaly medium.

Chromatographic separation was accomplished by means of the paper chromatography technique, water acting as developer, and spraying with bromphenol blue indicator for spot detection (fig. 1).

A calculation for separating TCA and 2,4-D in a 25-tube Craig distributor is presented (fig. 2).

It was estimated that a colorimetric determination of TCA by Fujiwara reaction with 2,4-D present could not be carried out (table 1), but as no dehalogenating effect upon 2,4-D was observed it is possible to free it from TCA by treating with alkaly.

Institute for Plant Protection
Beograd — Topčider

Faculty of Civil Engineering
Laboratory of Sanitary Engineering
Beograd

Received Mai 15, 1957

Литература

- 1) Clark, F. E., *Anal. Chem.*, **22**, 553 (1950)
- 2) Cole, W. H., *J. Biol. Chem.*, **71**, 173 (1926)
- 3) Craig, L. C., Post, O., *Anal. Chem.*, **21**, 500 (1949)
- 4) Craig, L. C., Craig, D., *Laboratory Extraktion and Countercurrent Distribution in Weissberger's Technique of Organic Chemistry*, vol. III. Inter-science Pub., N. Y., 1956
- 5) Frant, R., Westendorp, J., *Analyst*, **45**, 462 (1950)
- 6) Fujiwara, K., *Sitzber. naturforsch. Ges. Rostock*, **6**, 33 (1916)
- 7) Griffon, H., Mossanen, N., *Legault-Demare*, *J. Ann. pharm. franç.* **7**, 578 (1949)
- 8) Long, A. G., Quagh, J. R., Stedman, R. J., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2197
- 9) Lugg, J. W., Overell, B. T., *Nature*, **160**, 87 (1947)
- 10) Jordan, G. L., Freed, V. H., *Res. Prog. Rep.*, 13th WWC, 59 (1952)
- 11) *Musikant E. Engestr. rev. ...*

- 14) *Милетић, Б., Вайоровић, О.* Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **100**, 87 (1947)
- 15) *Mills, G. L.*, Anal. Chem. Acta, **7**, 70 (1952)
- 16) *Smith, H. W.*, J. Phys. Chem., **25**, 16 (1921); **28**, 256 (1922)
- 17) *Siegel, A., Schlögel, K.*, Monatsh., **84**, 689 (1953)
- 18) *Webb, F. J., Kay, K., Nichol, W. E.*, J. Ind. Hyg. Toxicol., **27**, 249 (1945)

АНАЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ КИСЕЛИНА КОЈЕ СЕ КОРИСТЕ КАО ХЕРБИЦИДИ

V. УПОРЕДНО ОДРЕЂИВАЊЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И 2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОКСИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦИЈАЛНЕ РАСТВОРЉИВОСТИ У БИНАРНОМ РАСТВОРАЧУ

од

БРАНИМИРА Т. МИЛИЋЕВИЋА и ИВАНКЕ Љ. КОСТИЋ

Више аутора је за анализу како неорганских тако и органских једињења (3, 4, 1, 10) искористило могућност одређивања концентрација растворених супстанци, додавањем другог растварача у коме је та супстанца нерастворна.

Ова експериментално релативно проста метода је употребљена за одређивање 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (2,4-*D*) и 2,4,5-трихлорфеноксисирћетне киселине (2,4,5-*T*) као и њихове мешце. Обзиром да се комбинација ових двеју киселина све чешће користи за упоредно сузбијање широколиснатих и дрвенастих корова (5), а постојеће методе анализе (2, 8, 9) захтевају извођење прилично сложених процеса, метода диференцијалне растворљивости у бинарном растварачу има перспективу широке примене за сериске анализе.

Принцип рада се састојао у титровању ацетонског раствора ових киселина водом (из обичне аналитичке бирете) до прве појаве замућења. При томе је утврђено да је декадни логаритам утрошених милилитара воде линеарна функција логаритма процента растворене супстанце. Ако се за титрацију употребљава 10 *g* ацетонског раствора једначине поменутих правих гласе:

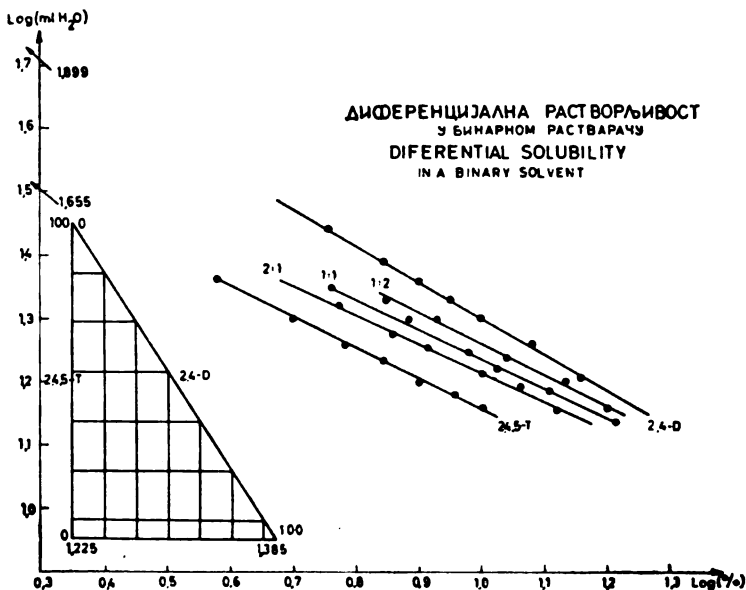
$$\log (ml H_2O) = 1,656 - \frac{1}{10} \log (2,4,5 - T \%)$$

и

$$\log (ml H_2O) = 1,899 - \frac{1}{10} \log (2,4 - D \%).$$

Титровањем ацетонског раствора мешавине 2,4-*D* и 2,4,5-*T* у различитим односима, добивене су такође праве. Обзиром да је

Имајући у виду једноставност овог поступка и ред величине грешке (до 2%) саме методе, може се диференцијална растворљивост у бинарном растварачу препоручити као аналитички поступак за сериске анализе. При раду треба само строго водити рачуна о садржају воде употребљеног ацетона уколико се жели да репродуктивност резултата буде задовољавајућа.



Слика 1 Figure

Однос утрошених милилитара воде и концентрација ацетонских раствора 2,4-*D* и 2,4,5-*T*

Number of ml of H_2O used plotted against concentrations of 2,4-*D* and 2,4,5-*T* in acetone solutions

Експериментални подаци

Супстанце: 2,4-дихлорфеноксицирхетна киселина (т. т. = 140°) и 2,4,5-трихлорфеноксицирхетна киселина (т. т. = 154°), Bayer A. G., двапут прекристалисане из толуола. (Тачке топљења некориговане). Ацетон, Аналар, В. D. Н.

Начин рада: концентрације су одређиване гравиметриски, а титрација је вршена дестилованом водом из аналитичке бирете са званичним знаком провере, до прве појаве замућења. Употребљене мешавине 2,4-*D* и 2,4,5-*T* су справљане у односу 1:2, 1:1 и 2:1 при чему је концентрација срачунавана на укупну растворену супстанцу. При укупној концентрацији од 7,16% може се из стандардног троугла (сл. 1) на основу вредности логаритма утрошених милилитара воде графички одредити међусобни однос киселине у процентима.

Собзиром да се ове киселине у препаратима појављују у облику својих соли или естера, пре самог одређивања описаном методом врши се изоловање

ИЗВОД

Испитана је могућност одређивања 2,4-дихлорфеноксирћетне киселине (2,4-*D*) и 2,4,5-трихлорфеноксирћетне киселине (2,4,5-*T*) као и њихових смеша титрацијом ацетонских раствора ових киселина водом до прве појаве замућења (сл. 1).

Како је овај поступак одређивања врло једноставан, а грешке одређивања не прелазе 2%, метода диференцијалне растворљивости је препоручена за сериску анализу поменутих киселина.

Институт за заштиту биља
Београд — Топчидер
Фармацеутски факултет
Институт за неорганску и аналитичку хемију
Београд

Примљено 15 маја 1957

SUMMARY

ANALYSIS OF SUBSTITUTED ACETIC ACIDS
USED AS HERBICIDES

V. JOINT DETERMINATION OF 2,4-DICHLORPHENOXYACETIC ACID (2,4-*D*) AND 2,4,5-TRICHLORPHENOXYACETIC ACID (2,4,5-*T*) BY THE DIFFERENTIAL SOLUBILITY METHOD

by

BRANIMIR T. MILIĆEVIĆ and IVANKA LJ. KOSTIĆ

A method has been investigated for determining 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-*D*) and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-*T*) and their mixtures by titrating their acetone solutions with water to the first appearance of turbidity.

This method is very simple, and errors are not greater than 2% and it is suggested for routine determinations of the above mentioned acids.

Institute for Plant Protection
Београд — Топчидер
Faculty of Pharmacy
Институт за Неорганску и Аналитичку Хемију
Београд

Received Mai 15, 1957

Литература

- 1) *Botset, H. G.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 517 (1938)
- 2) *Gordon, N., Beroza, M.*, Anal. Chem., **14**, 1968 (1952)
- 3) *Iveković, H., Bačić, J.*, Croat. Chem. Acta, **28**, 181, 191 (1956)
- 4) *Iveković, H., Milićević, B.*, Croat. Chem. Acta **41**, 83 (1959)
- 5) *Миљковић, Б. Т., Вујковић.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 373 (1957)
- 6) *Robbins, W. W., Crafts, A. S., Raynor, R. N.*, Weed Control, McGraw-Hill, N. Y., 1952
- 7) *Rooney, H. A.*, Anal. Chem., **19**, 475 (1947)
- 8) *Roth, H., Schuster, Ph.*, Landwirtsch. Forsch., **5**, 128 (1953)
- 9) *Sorensen, R.*, Anal. Chem., **26**, 1581 (1954)
- 10) *Савридонова, С. Ј.*, Жур. Приклад. Хим., **22**, 1284 (1949)

МИНЕРАЛНЕ ВОДЕ У Н. Р. ЦРНОЈ ГОРИ I

од
ЈЕЛЕНЕ ЂОРИЋ

Сви подаци који су постојали до 1922 год. о минералним водама и бањама у нашој земљи, дати су у књизи „Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца“ (1).

М. Т. Лeko, који је испитао знатан број минералних вода, припада заслуга што је обишао скоро целу територију ондашње Србије — што није било лако обзиром да у многим крајевима није било путева — регистровао или дао податке за сваки извор до кога је могао доћи. Зајста, ни данас поред нових путева и комуникација није лако доћи до многих од тих извора.

На тадашњој територији Србије, која је обухватала и Црну Гору, забележено је 164 места са изворима минералних вода. Само два од поменутих места налазе се на територији Н. Р. Црне Горе.

Обзиром на велику вредност и важност коју имају минералне воде, како у економском тако и у социјалном погледу, срески народни одбори у Рожају, Иванграду и Бијелом Пољу показали су велико интересовање за истраживање минералних вода на својим територијама у циљу њиховог коришћења и подизања бања.

У том циљу приступило се испитивању вода које су мештани сматрали за лековите, извора који су давали индикације да могу бити извори минералних вода и вода из нових бушотина.

I Минералне воде у Бијелойолском срезу

Бијело Поље лежи на јужној падини планине Лисе у долини реке Лима на надморској висини од 500 м. Околина је врло лепа и доста пошумљена. Преко Бијелог Поља води аутопут Рашка—Иванград; Колашин-Титоград; Прибој-Пријеполје. Са изградњом железнице Београд-Бар место ће имати још боље везе.

Терен око Бијелог Поља као и планина Лиса (2) састављени су од палеозојских пермо-карбоната, са шкриљцима и пенцањима

У обзир су узети главнији извори минералне воде овог среза: 1) у Недокусима, 2) у долини реке Љешнице и 3) у селу Рајковићима.

Досад ове воде нису ни забележене, ни испитане.

1) *Минералне воде у Недокусима:*

Недокуси Доњи

Извор се налази 4 км северозападно од Бијелог Поља, а 300 м од ауто пута Бијело Поље - Приједор, у долини званој „Киселе воде“. Кроз долину тече мали поток који се при високој води разлива, и ствара мочвар.

Терен (4, 5) долине изграђен је од јако поломљених филита и аргирошиста, а преко њих долази алувијалан нанос, углавном глина и песак. Минерална вода, избијајући из издробљеног материјала меша се са површинском водом.

Таблица 1 *Tableau*

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде са извора Недокуси Доњи — Source Nedokusi Donji

Температура воде — Temperature de l'eau 12.5°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	милливала mval	Прерачунато у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	0.0515	2.2392	2.2392	Na 8.98
Калијума (K ⁺)	0.0040	0.1022	0.1022	K 0.69
Калцијума (Ca ²⁺)	0.1250	3,1187	6.2375	Ca 21.81
Магнезијума (Mg ²⁺)	0.0215	0.8836	1.7673	Mg 3.75
Гвожђа (Fe ²⁺)	0.0096	0.1718	0.3436	Mn —
Мангана (Mn ²⁺)	0.00032	0.0058	0.0116	Fe 1.67
Алуминијума (Al ³⁺)	0.0026	0.0958	0.2878	Al 0.45
			10.9892	Co ₂ 53.50
				Cl 2.00
Анјона:				HPO ₄ —
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	0.6234	10.2200	10.2200	SO ₄ 3.84
Хлора (Cl ⁻)	0.0110	0.3102	0.3102	SiO ₂ 3.31
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	0.000034	0.00035	0.0007	100
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0.0220	0.2288	0.4576	
			10.9885	
Колоидно растворених оксида:				
Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0.0190			
Укупно — Total	0.8899			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	0.5731			Салинитет
Hydrocarbonates calculés comme carbonates				Salinité
Суви остатак на 180°	0.5731			

Мештани су извор најпримитивније каптирали: ископана је рупа дугачка 0.5 м широка 1 м, спуштен је у њу дрвен сандук са отвором за увлачење судова и захватање воде. При интензивнијем захватању вода се замућује. Мештани пију ову воду и сматрају је лековитом.

Капацитет извора није могао бити одређен, али несумњиво није велики.

Прву анализу ове воде извршила сам 1953 г. кад је била послата, а 17-V-1955 г. извршила сам потребна одређивања на лицу места (таблица 1) и узела угледе за лабораториска испитивања. Разлике у аналитичким подацима из 1953 (који овде нису приказани) и 1955 г. већи су но што би могло да буде услед мењања воде преносом. То показује да се минерална вода меша са површинском.

Таблица 2 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде са извора Недокуси Горњи — Source Nedokusi Gornji

Температура воде — Temperature de l'eau 8°

1 литар воде садржи — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	миллимола mmol	милливала mval	Прерачувано у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	0.6100	26.5228	26.5228	Na 22.48
Калцијума (Ca ⁺⁺)	0.0554	1.4165	1.4165	K 2.04
Калцијума (Ca ⁺⁺)	0.2604	6.4969	12.9939	Ca 9.60
Магнезијума (Mg ⁺⁺)	0.0819	3.2660	6.7321	Mg 3.02
Гвожђа (Fe ⁺⁺)	0.0167	0.2989	0.5978	Fe 0.61
Мангана (Mn ⁺⁺)	0.00058	0.0105	0.0210	Mn 0.02
Алуминијума (Al ⁺⁺)	0.00195	0.0719	0.2158	Al 0.07
			48.4999	CO ₂ 39.40
Анјона:				NO ₂ 0.25
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	2.1728	35.6200	35.6200	NO ₃ —
Хлора (Cl ⁻)	0.1480	4.1736	4.1736	HPO ₄ —
Нитрата (NO ₃ ⁻)	0.0070	0.1129	0.1129	HAsO ₄ —
Нитрата (NO ₃ ⁻)	0.000025	0.0005	0.0005	SO ₄ 15.20
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	0.000084	0.0008	0.0017	SiO ₂ 1.58
Хидроарсената (HAsO ₄ ²⁻)	трагова	—	—	100
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0.4126	4.2910	8.5820	
			48.4907	

Колоидно растворених оксида:

Oxides en solution colloïdale:

Силицијумдиоксида (SiO₂) 0.0502

Укупно — Total 3.8176

Хидрокарбоната прерачу-
ваних у карбонате 2.7124

Hydrocarbonates calculés
comme carbonates

Сумма

Вода је узета за анализу 17-V-1955 године захватањем помоћу суда из извора.

Вода је бистра, без боје, мириса и пријатног укуса. Према хемиском саставу ова вода долази у ред простих кисељака са карактером гвожђевитих и слабо земно-алкалних вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000$ 21.98; Ca 6.23; HCO_3 10.22.

Недокуси Горњи

На 200 м узводно од доњег извора, лежи извор Недокуси Горњи. Вода избија са дубине од 1.5 м из кристаластих шкриљача кроз пукотине. Према казивању мештана вода је првобитно била каптирана помоћу стублине, затим је 1933 г. направљен мали бетонски резервоар са одводном цеви. Количина воде се смањила. Временом бетон је попустио (услед кородирајућег дејства слободног

Таблица 3 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде са чесме у селу Бања — Source au village Banja

Температура воде — Temperature de l'eau 12°

1 литар воде садржи — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	милливала mval	Прерачунао у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide	
Катјона:					
Натријума (Na ⁺)	0.4632	20.1399	20.1399	Na	19,62
Калијума (K ⁺)	0.0588	1.5035	1.5035	K	2,49
Калцијума (Ca ²⁺)	0.2829	7.0583	14.1167	Ca	11,987
Магнезијума (Mg ²⁺)	0.0660	2.7126	5.4252	Mg	2,796
Мангана (Mn ²⁺)	0.00063	0.0114	0.0228	Mn	0,025
			41.2081	Co ₂	35,34
				Cl	4,65
Анјона:				SO ₄	20,98
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	1.6950	27,8000	27.8000	HPO ₄	0,036
Хлора (Cl ⁻)	0.1098	3.0963	3.0963	SiO ₂	1,864
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0.4951	5.1490	10.2980	Fe ₂ O ₃	0,157
Нитрата (NO ₃ ⁻)	трагова	—	—	Al ₂ O ₂	0,046
Нитрита (NO ₂ ⁻)	трагова	—	—		100
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	0.000845	0.0088	0.0176		
Хидроарсената (HAsO ₄ ²⁻)	трагова	—	—		
			41.2119		
Колоидно растворених оксида:					
Oxides en solution colloïdale:					
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0.0440				
Гвожђаоксида (Fe ₂ O ₃)	0.00372				
Алуминијумоксида (Al ₂ O ₃)	2.360				
Укупно — Total	3.22109				
Хидрокарбоната прерачуна- натих у карбо-				Салинитет	
Hydrocarbonates comme carbon	2.360			Salinité	
Суви остатак и Résidu solide	2.364			0.0011	
Слободан угљен (CO ₂)	1.6			gr/l	

угљендиоксида) и 1951 г. каптажа је донекле поправљена тиме што су неки бетонски делови замењени керамичким.

Капацитет извора је око 0.7 l/min (Три пут мање но што је, кажу, била док је била стублина).

Вода за анализу (таблица 2) узета је 7-V-1955 г. помоћу црева из пукотине извора док мештани захватају воду за пиће на изливу.

Прву анализу и ове воде извршила сам 1953 кад је била послата. Према аналитичким подацима из 1953 (нису овде приказани) и из 1955 може се рећи да се вода знатно не мења.

Вода је бистра, без боје и пријатног укуса.

Према хемиском карактеру ова вода долази у ред гвожђе-витих алкално-земно-алкалних салинично муријатичних кисеља ка.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најтријум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 96.9$; Na 26.52; Ca 12.99; Mg 6.73; COH_3 35.62; SO_4 8.58; Cl 4.17.

Таблица 4 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

Минералне воде „Чеоце“ — Source „Čeoče“

Температура воде — temperature de l'eau 11.4°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	милливала mval	Прерачувано у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na^+)	0.6053	26.3184	26.3184	Na 22.40
Калијума (K^+)	0.0625	1.5981	1.5981	K 2.31
Калцијума (Ca^{2+})	0.2664	6.6466	13.2933	Ca 9.86
Магнезијума (Mg^{2+})	0.0646	2.6550	5.3101	Mg 2.4
Гвожђа (Fe^{2+})	0.00326	0.0583	0.1167	Fe 0.12
Мангана (Mn^{2+})	0.000606	0.0110	0.0220	Mn 0.022
Алуминијума (Al^{3+})	0.00091	0.0336	0.1007	Al 0.034
			46.7593	CO_2 34.83
Анијона:				Cl 4.37
Хидрокарбоната (HCO_3^-)	1.9147	31.3900	31.3900	NO_3 0.28
Хлорида (Cl^-)	0.1180	3.3276	3.3276	SO_4 21.17
Нитрата (NO_3^-)	0.0075	0.1210	0.1210	HPO_4 0.007
Сулфата (SO_4^{2-})	0.5720	5.9488	11.8976	$HAsO_4$ —
Хидрофосфата (HPO_4^{2-})	0.00021	0.0021	0.0043	SiO_2 2.19
Хидроарсената ($HAsO_4^{2-}$)	трагова	—	—	100
			46.7405	

Колоидно растворених оксида:

Oxydes en solution colloïdale:

Силицијумдиоксида (SiO_2) 0.0592

Укупно — Total 3.6752

Хидрокарбоната прерачу-
ватих у карбонате 2 7021

Hydrocarbo-

Салинитет
Salinité

2) Извори у долини реке Љешнице

Извор у селу Бања

На 2,5 км од Бијелог Поља уз реку Љешница у дворишту Милутина Вуковића налазе се два извора на остојању од 20 м. Горњи извор каптиран је у облику чесме са славином. Каптажа је слаба и вода се губи. Капацитет извора је око 0,02 l/sec. Вода избија из дробинског материјала испод једног шкриљастог о-стенка. (6) Доњи извор је у сасвим примитивном стању, још мањег капацитета и загађује се, те није узет у обзир. Анализа воде са горњег извора извршена је 1953 г. и приказана је у табlici 3.

Вода је бистра без боје и мириса, пријатног укуса.

Према хемиском карактеру ова вода долази у ред алкално-земно-алкално салиничних слабо муријатичних кисељака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *највиријум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 82,4$; Na 20.13; Ca 14.11; Mg 5.42; HCO_3 27,8; 2.78; SO_4 10.29; Cl 3.09.

Таблица 5 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде из извора на

Павином Пољу на имању Николе Кнежевића — Source Pavino Polje

Температура воде — Temperature de l'eau 10.5°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	МИЛИМОЛА mmol	МИЛИВАЛА mval	Прерачунао у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Анијона:				
Натријума (Na^+)	0.1521	6.6133	5.6133	Na 15.60
Калијума (K^+)	0.0074	0.1892	0.1892	K 0.76
Калцијума (Ca^{2+})	0.1586	3.9571	7.9141	Ca 16.27
Магнезијума (Mg^{2+})	0.0521	2.1413	4.2826	Mg 5.35
Гвожђе (Fe^{2+})	0.00671	0.1223	0.2447	Fe 0.69
Алуминијума (Al^{3+})	0.00164	0.0624	0.1884	Al 0.17
Мангана (Mn^{2+})	0.00012	0.0021	0.0043	Mn 0.012
			19.4366	CO_3 55.48
Катјона:				Cl 4.6
Хидрокарбоната (HCO_3^-)	1.0992	18.0200	18.0200	SO_4 0.4
Хлора (Cl^-)	0.0450	1.2690	1.2690	SiO_2 0.66
Сулфата (SO_4^{2-})	0.0039	0.0405	0.0811	100
Хидрофосфата (HPO_4^{2-}) трагова	—	—	—	
			19.3701	
Колоидно растворених оксида: Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO_2)	0.0064			
Укупно — Total	1.5331			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	0.9745			Салинитет Salinité
Hydrocarbonates calculés				0.9745
28				gr/l
180°	0.9758			
180°				
тине				
	2.1			

Извор Чеоче

Извор лежи у ували испод брда Голубића на око 5 км од Бијелог Поља, а уз Љешницу. Надморска висина је око 550 м.

Вода овог извора појављује се у раседу тријаских седиментних укљештених у палеозојску серију(7).

Извор је само делимично каптиран у облику чесме, а знатнија количина воде избија по терену око чесме и ствара блатиште. Капацитет извора је 0.1 l/sec.

Вода је први пут испитана 1953 год. када је послана на анализу, а 15-V-1955 год. извршена су потребна одређивања на лицу места и узети утледи за одређивање у лабораторији. Анализа из 1955 год. приказана је у таблци 4.

Према свом хемиском саставу ова вода долази у ред алкално-земно-алкалних салиничних кисељака са слабо муријатичним карактером.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *наиријум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 93,4$;

Таблица 6 Tableau
АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде из сонде бр. I — Sonde I
Температура воде — Temperature de l'eau 11°
1 литар воде садржи — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	милливалта mval	Прерачунато у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	1.4069	61.1720	61.1720	Na 23.21
Калијума (K ⁺)	0.0381	0.9742	0.9742	K 0.628
Калцијума (Ca ²⁺)	0.6888	17.1855	34.3711	Ca 11.36
Магнезијума (Mg ²⁺)	0.1804	7.4144	14.8288	Mg 2.97
Мангана (Mn ²⁺)	0.0002	0.0036	0.0072	Mn 0.003
Гвожђа (Fe ²⁺)	0.0060	0.1074	0.2148	Fe 0.1
Алуминијума (Al ³⁺)	0.0006	0.0221	0.0664	Al 0.06
			111.6345	CO ₂ 42.69
Анијона:				SO ₄ 13.47
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	5.2606	86.2400	86.2400	HPO ₄ 0.007
Хлора (Cl ⁻)	0.2970	8.3754	8.3754	Cl 4.90
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0.8167	8.4936	16.9873	SiO ₂ 0.61
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	0.0004	0.0041	0.0083	100.00
			111.6110	

Колоидно растворених оксида:

Oxydes en solution colloïdale:

Силицијумдиоксида (SiO₂) 0.0376

Укупно — Total 8.7333

Хидрокарбоната прерачу-
натих у карбонате 6.0599

Hydrocarbonates calculés
comme

Na 26.31; Ca 13,29; Mg 5.31; HCO₃ 31,39; SO₄ 11,89; Cl 3,32;
Реакција алкална на лакмус.

3) Извори у селу Рајковићима

Место се налази 28 км северозападно од Бијелог Поља поред пута Бијело Поље - Плевље, на око 500 м. надморске висине.

Испод Павиног Поља на имању Николе Кнежевића на више места се налазе мањи извори киселе воде. Минерална вода избија из примарног терена (палеозојских кристалистих шкриљаца) и отиче кроз хумус где се разлива.(8)

Најјачи извор лежи у малој шуми на око 150 м од Кнежевићеве куће. Извор је на падини и вода се слива у закоп-рупу одакле је мештани захватају за пиће. Капацитет извора може бити око 0.06 l/sec. Углед за анализу узет је 20.IV.1955 г. на самом млазу извора. На лицу места су одређени хидрокарбонати, сло-

Таблица 7 Tableaux

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде из сонде III — Sonde III

Температура воде — Temperature de l'eau 11°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient

Јона:	грама g	милимола mmol	милливала mval	Прерачунато у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	2.3646	02.8128	102.8128	Na 27.58
Калијума (K ⁺)	0.0977	2.4981	2.4981	K 1.14
Калцијума (Ca ²⁺)	0.5580	13.9221	27.8442	Ca 6.51
Магнезијума (Mg ²⁺)	0.2360	9.6996	19.3992	Mg 2.75
Мангана (Mn ²⁺)	0.0033	0.0054	0.0109	Mn 0.003
Гвожђа (Fe ²⁺)	0.0200	0.3580	0.7160	Fe 0.23
Алуминијума (Al ³⁺)	0.0039	0.1472	0.4317	Al 0.045
			163.7129	CO ₃ 37.48
Анијона:				Cl 6.11
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	6.5331	107.1000	107.1000	SO ₄ 18.00
Хлора (Cl ⁻)	0.5240	7.3884	14.7768	HPO ₄ 0.003
Сульфата (SO ₄ ²⁻)	1.5440	16.0576	32.1152	SiO ₂ 0.14
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	0.00027	0.0028	0.0056	100.00
			153.9976	

Колоидно растворених оксида:

Oxydes des solution colloïdale:

Силицијумоксида (SiO₂) 0.0132

Укупно — Total 11.8950

Хидрокарбоната прерачунатих
у карбонате 8.5739

Hydrocarbonates calculés
comme carbonates

Суви остатак на 180° 8.571

Résidu solide à 180°

Растворених гасова:

Слободног угљендиоксида
(CO₂) 2.20

Салинитет

Salinité

8,5739

gr/l

бодан угљендиоксид, температура и pH , остали састојци у лабораторији (таблица 5).

Са осталих извора вода није могла бити узета без претходних радова на откривању терена око извора.

Вода је бистра са нешто механичких нечистоћа, без боје, без мириса и пријатног укуса.

Према хемиском карактеру вода долази у ред алкално-земно-алкалних кисељака са слабо гвожђевитим карактером.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 38.8$; Ca 7.9; Na 6.6; Mg 4.28; HCO_3 18.0.

На основу аналитичких података и класификације могло се закључити да све испитане воде долазе у обзир за балансотерапеутско коришћење.

Таблица 8 *Tableau*
АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде из сонде бр. V — Sonde V
Температура воде — Température de l'eau 11.5°
1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient

Јона:	грама g	милимола mmol	миливала mval	Прерачуно у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1.4017	60.9459	60.9459	Na 28.94
Калијума (K^+)	0.0302	0.7729	0.7729	K 0.62
Калцијума (Ca^{2+})	0.3018	7.5299	15.0598	Ca 6.23
Магнезијума (Mg^{2+})	0.1596	6.5595	13.1191	Mg 3.3
Манган (Mn^{2+})	трагова	—	—	Mn —
Гвожђа (Fe^{2+})	0.0048	0.0859	0.1718	Fe 0.1
Алуминијума (Al^{3+})	0.0019	0.0751	0.2103	Al 0.04
			90.2791	CO_3 47.01
				Cl 3.18
Анијона:				SO_4 9.93
Хидрокарбоната (HCO_3^-)	4.6299	75.9000	75.9000	SiO_2 0.64
Хлора (Cl^-)	0.1540	4.3428	4.3428	100
Сулфата (SO_4^{2-})	0.4809	5.0013	10.0027	
			90.2455	
Колоидно растворених оксида: Oxydes en solution colloïdale: Силицијумдиоксида (SiO_2) 0.0312				
Укупно — Total	7,1960			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	4,8431			Салинитет Salinité
Hydrocarbonates calculés comme carbonates				4.8431
Суви остатак на 180°	4,840			g/l
Résidu solide à 180°				
Растворених гасова: Симболски угљендиоксид				

Да би се извори рационално могли користити, поред испуњавања више услова, потребно је било добивање веће количине воде и обезбеђење квалитета воде. У том циљу предузети су крајем 1954 год. каптажни радови под руководством Института за медицинску хидрографију и климатологију Медицинског факултета у Београду.

Обзиром на положај извора прво су предузети сондажни радови у Недокусима. Извршено је бушење на неколико места између извора Недокуси Горњи и Доњи и потока и постављене сонде на дубини од 8—40 м.

Хемиски састав добивених вода је следећи:

Углед за анализу узет је 15-V-1955 год. из сонде помоћу црева. Сонда излази из земље око 40 см³, вода врло слабо прелива из сонде. Капацитет се није могао измерити.

Вода је бистра, без боје, мирише на сумпорводоник. По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред алкално-земно-алкалних

Таблица 9 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

минералне воде из сонде VII — Sonde VII

Температура воде — Temperature de l'eau 11.5°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient

Јона:	грама g	милимола mmol	милливала mval	Прерачувано у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	2.3801	103.4867	103.4867	Na 20.58
Калијума (K ⁺)	0.0674	1.7234	1.7234	K 0.79
Калцијума (Ca ²⁺)	0.6112	15.2499	30.4988	Ca 7.20
Магнезијума (Mg ²⁺)	0.3213	9.5064	19.0128	Mg 2.73
Мангана (Mn ²⁺)	0.000105	0.00191	0.00382	Mn 0.001
			154.7255	CO ₂ 41.94
Анјона:				Cl 4.25
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	7.2346	118.6000	118.6000	SO ₄ 14.7
Хлора (Cl ⁻)	0.3607	10.1717	10.1717	HPO ₄ —
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	1.2464	12.9625	25.9251	SiO ₂ 0.27
Хидрофосфата (HPO ₄ ²⁻)	трагова	—	—	Fe ₂ O ₃ 0.02
			154.6968	Al ₂ O ₃ 0.04
				100
Колоидно растворених оксида:				
Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0.0236			
Гвожђа оксида (Fe ₂ O ₃)	0.0024			
Алуминијумоксида (Al ₂ O ₃)	0.0036			
Укупно — Total	12.1614			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	8.4848			Салинитет Salinité
Hydrocarbonates calculés				8.4848

салинично муријатичних кисељака са slabим карактером гвожђе-витих и сумповитих вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најтријум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 223.24$; Na 61.17; Ca 34.37; Mg 14.82; HCO_3 86.24; SO_4 16.98; Cl 8.33
Реакција алкална (лакмус).

Вода за анализу узета је 15-V-1955 г. из сонде захватањем, јер вода из сонде не отиче. Цев од сонде налази се око 50 cm^2 над земљом, на унутарњем зиду цеви се налазио танак слој сулфида гвожђа (од дејства H_2S на гвожђе цеви).

Вода слабо опалесцира, садржи по коју честицу механичких нечистоћа (од цеви, земље).

Према хемиском карактеру ова вода долази у ред алкално-земно-алкално салинично муријатичних гвожђе-витих и сумповитих кисељака. Према интернационалној класификацији воду карактерише *најтријум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 307.7$; Na 102.8; Ca 27.84; Mg 19.39; HCO_3 107.1; SO_4 32.11; Cl 14.77.

Таблица 10 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

Минералне воде из сонде VIII — Sonde VIII

Температура воде — Temperature de l'eau 11°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau centent

Јона:	грама g	милимола mmol	миливала mval	Прерачунато у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na^+)	1.2508	54.3847	54.3847	Na 25.97
Калијума (K^+)	0.0410	1.0483	1.0483	K 0.85
Калцијума (Ca^{2+})	0.3750	9.3562	18.7125	Ca 7.97
Магнезијума (Mg^{2+})	0.1312	5.3923	10.7846	Mg 2.73
Мангана (Mn^{2+})	0.0010	0.0182	0.0364	Mn 0.02
Гвожђа (Fe^{2+})	0.0648	1.1599	2.3198	Fe 1.34
Алуминијума (Al^{3+})	0.0112	0.4132	1.2398	Al 0.23
			88.5261	PCO_3 43.55
Анјона:				Cl 4.2
Хидрокарбоната (HCO_3^-)	4.2639	69.9000	69.9000	SO_4 12.8
Хлора (Cl^-)	0.2020	5.6964	5.6964	HPO_4 —
Сулфата (SO_4^{2-})	0.6179	6.4262	12.8523	SiO_2 0.48
Хидрофосфата (HPO_4^{2-})	трагова	—	—	100
			88.4487	
Колоидно растворених оксида: Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO_2)	0.0232			
Укупно Total	6.9820			
Хидрокарбоната прерачунатих у карбонате	4.2141			
Hydrocarbonates				

Вода за анализу узета је 16-V-1955 год. вађењем помоћу суда из сонде, јер је цев ниска - равна са земљом и вода не отиче. Вода је помешана са муљем и анализа је извршена на процеђеној води, што је свакако довело до губитка слободног угљендиоксида.

По свом хемиском саставу ова вода дошла би у ред алкалних земно-алкалних салинично-муријатичних киселих вода. Воду карактерише *најријум хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 180,5$; Na 60,9; Ca 15-05; Mg 13.11; CO_2H 75.90; SO_4 10.0; Cl 4.3.

Углед за анализу узет је 16-V-1955 г. из сонде помоћу сифона, јер вода из сонде врло слабо прелива. Вода је бистра без мириса и бљутавог укуса.

По свом хемиском карактеру вода долази у ред алкалично-земно-алкалних салинично-муријатичних кисељака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најријум хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 309,41$; Na 103.4; Ca 30.49; Mg 19.01; HCO_3 118,6; SO_4 25.92; Cl 10.17.

Углед за анализу захваћен је из сонде која је равна са земљом и не отиче.

Вода је мутна (од земље), без боје и мириса. На лицу места одређени су хидрокарбонати, слободна угљена киселина и температура на оригиналној води, остала одређивања су вршена на процеђеној води.

По хемиском карактеру вода долази у ред алкално-земно-алкалних салинично-муријатичних кисељака са јаким гвожђе-витим карактером.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *најријум хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 176,9$; Na 54.38; Ca 18.71; Mg 10.78; CO_2H 69.9; SO_4 12.85; Cl 5.69.

Минералне воде у Недокусима, заступљене како водама карактерисаним земно-алкалним металима, тако и водама карактерисаним алкалним металима и то са већим диференцијама у погледу салинитета, количине сулфата, хлорида и гвожђа, а и сумпоровитим водама, пружају могућност за шире балнеотерапеутске индикације.

И з в о д

Изложен је први део испитивања минералних вода у Н. Р. Црној Гори, а у циљу њихових коришћења и подизања бања.

Досад није испитана ни једна вода у овој републици нити постоји иједна бања.

Терен у околини Бијелог Поља, где се налазе ови извори, изграђен је од палеозојских пермокарбоната са шкриљцима и пшчацима са местимично инклюдираним сочивима кречњака и кварца.

Воде са овог терена су хладни кисељаци који се могу поделити у две групе:

1) Воде које карактерише *најфријумхидрокарбонат*:

Недокуси Горњи — гвожђевити алкално-земно-алкални салиничан слабо муријатичан кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 96,98$; Na 26.52; Ca 12.99; Mg 6.73; HCO_3 35.62; SO_4 8.52; Cl 4.17; $pH = 7.2$.

Извори у селу Бања — алкално-земно-алкални салиничан слабо муријатичан кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 82.41$; Na 20.13; Ca 14.11; Mg 5.42; HCO_3 27.8; SO_4 10.29; Cl 3.09.

Чеоче — алкално-земно-алкални салиничан слабо муријатичан кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 93.49$; Na 26.31; Ca 13.29; Mg 5.31; HCO_3 31.39; SO_4 11.99; Cl 3.32.

Сонда I — алкално земно-алкални салиничан муријатичан кисељак са slabим карактером гвожђевитим и сумпоровитим. Укупна концентрација $N/1000 = 223.24$; Na 61.17; Ca 34.37; Mg 14.82; HCO_3 86.24; SO_4 16.98; Cl 8.37; $pH = 6.9$.

Сонда III — алкално земно-алкални салиничан муријатичан, гвожђевит и сумпоровит кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 307.7$ Na 102.81; Ca 27.84; Mg 19.39; HCO_3 107.1; SO_4 32.11; Cl 14.77; $pH = 7$.

Сонда V — алкално-земно-алкална салинично муријатична кисела вода. Укупна концентрација $N/1000 = 180.5$; Na 60.94; Ca 15.05; Mg 13.11; HCO_3 75.9; SO_4 10.0; Cl 4.34.

Сонда VII — алкално-земно-алкалан салинично муријатичан кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 309.41$; Na 103.48; Ca 30.49; Mg 19.01; HCO_3 118.6; SO_4 25.92; Cl 10.17.

Сонда VIII — гвожђевити алкално-земно-алкалан салинично муријатичан кисељак. Укупна концентрација $N/1000 = 176.9$; Na 54,38; Ca 18.78; Mg 10.78; HCO_3 69.9; SO_4 12.85; Cl 5.69; $pH = 7$.

2) Воде које карактерише *калцијумхидрокарбонат*:

Недокуси Доњи — прост кисељак са карактером гвожђевитих и слабо земно-алкалних вода. Укупна концентрација $N/1000 = 21.98$; Ca 6.23; HCO_3 10.22; $pH = 7.1$.

Павино Поље (Рајковићи) — алкално-земно-алкалан кисељак са слабо гвожђевитим карактером. Укупна концентрација $N/1000 = 38,8$; Ca 7.91; Na 6.61; Mg 4.28; HCO_3 18.0.

Све испитане воде по свом хемиском карактеру могле би
поћи у обзир за бањестерапеутске сврхе.

R E S U M É

LES EAUX MINÉRALES DANS LA RP MONTENEGRO I

par

JELENA DJORIĆ

On a entrepris les analyses des eaux des environs de Bijelo Polje, qui n'ont jamais été examinées, en vue de leur utilisation comme eaux médicinales.

La ville de Bijelo Polje est située à la latitude de $43^{\circ} 25' N$ et à la longitude de $19^{\circ} 40' 25'' E$ et à 500 mètres d'altitude. Le terrain des environs est de la formation paléozoïques (permocarbonique) et composé de chiste de conglomérats et de grès, ou on rencontre par endroit des lentilles de calcaire. Les couches sont plissés très fracturées et présentent beaucoup de fentes servant comme voie souterraine des eaux qui s'écoulent ensuite à travers l'alluvion pour émerger comme sources, généralement à faible débit.

Toutes les eaux de ces sources ainsi que les eaux des sondes, sont des eaux gazeuses (CO_2) froides.

D'après leurs composition chimique on peut les diviser en deux groupes:

1) Les eaux caractérisées par le *bicarbonat de soude*. Toutes ces eaux sont les eaux de la même composition chimique mais avec différentes concentration présentant toute une gamme des eaux sulfatées, chlorurées et ferrées:

Nedokusi Gornji (Tabl. II) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée; minéralisation totale 3.81 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 96.98$; Na 20.52; Ca 12.99; Mg 6.73; CO_2H 35.62; SO_4 8.52; Cl 4.17. pH = 7,2

Source au village Banja — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée; minéralisation totale 3.22 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 82.41$; Na 20.13; Ca 14.11; Mg 5.42; CO_2H 27.8; SO_4 10.29; Cl 3.9.

Čeoče (Tabl. IV) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée; minéralisation totale 3,6 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 93.49$; Na 26.31; Ca 13.29; Mg 5.31; CO_2H 31.39; SO 11.89; Cl 3.32.

Sonde I (Tabl. 6) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée, chlorurée, ferrée, faiblement sulfurée; minéralisation totale 8,73 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 223,24$; Na 61.17; Ca 34.37; Mg 14.82; CO_2H 86.24; SO_4 16.98; Cl 8.37; pH = 6.9.

Sonde III (Tabl. 7) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée. fortement ferrée: minéralisation totale 11.89 grammes par

Sonde V (Tabl. 8) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée; minéralisation totale 7,19 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 180,5$; Na 60,94; Ca 15,05; Mg 13,11; CO_2H 75,9; SO_4 10,0; Cl 4,34.

Sonde VII (Tabl. 9) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée; minéralisation totale 12,16 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 309,41$; Na 103,48; Ca 30,49; Mg 19,01; CO_2H 118,6; SO_4 25,92; Cl 10,17; pH = 6,9.

Sonde VIII (Tabl. 10) — eau bicarbonatée mixte, sulfatée et chlorurée, fortement ferrée; minéralisation totale 6,98 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 178,9$; Na 54,38; Ca 18,78; Mg 10,78; CO_2H 69,9; SO_4 12,85; Cl 5,69.

2) Les eaux caractérisées par le bicarbonat de calcium:

Nedokusi Donji (Tabl. I) — eau bicarbonatée calcique, ferrée, minéralisation totale 0,889 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 21,98$; Ca 6,23; CO_2H 10,22; pH = 7,1

Pavino Polje (Rajkovići) (Tabl. X) — eau bicarbonatée mixte, ferrée, chlorurée. Minéralisation totale 1,53 grammes par litre. Concentration totale $N/1000 = 38,8$; Ca 7,91; Na 6,61; Mg 4,28; CO_2H 18.

Toutes ces eaux analysées peuvent, de point de vue chimique être prise en considération pour l'usage thérapeutique.

Institut de Chimie
Beograd

Reçu le 14 Janvier 1958

Литература

- 1) *Леко, М. Т., Шчербаков, Јоксимовић, М. Хран.*, Лековите воде и климатска места у Краљевини Срба, Хрвата и Словенаца. 1922 г., Београд
- 2) *Микичић, В.*, Геолошка карта ФНР Југославије, Београд 1953
- 3) *Милојевић, Н.*, Прилози за познавање минералних киселих вода у НР Црној Гори; Геолошки анали Балканског Полуострва *К XX III 1955*
- 4) *Милојевић, Срејен*, Извештај о геолошком испитивању дуж пројектоване трасе Бијело Поље - Колашин, Год. Геол. инст. Кр. Југославије 1939 г.
- 5) *Милојевић, Н.*, Прилози за познавање минералних киселих вода у НР Црној Гори; Геолошки анали Балканског Полуострва *К XX III 1955*
- 6) *Милојевић, Н.*, Прилози за познавање минералних киселих вода у НР Црној Гори, Геолошки анали Балканског Полуострва *К XX III 1955*
- 7) *Милојевић, Н.*, Прилози за познавање минералних киселих вода у НР Црној Гори; Геолошки анали Балканског Полуострва *К XX III 1955*

МИНЕРАЛНЕ ВОДЕ У НР ЦРНОЈ ГОРИ II

од
ЈЕЛЕНЕ ЂОРИЋ

II СРЕЗ РОЖАЈСКИ ¹⁾

О геолошком саставу терена околине Рожаја нема много података. *Vikeler* (1) наводи да се у ужој околини Рожаја налазе пешчари и компактни кречњаци.

В. Микинчић (2) означаје терен северозападно од Рожаја у правцу Граховске реке, где се налазе Башће, као диабаз-рожњаци и туфови на које се са источне стране настављају мање формације плиоцена, горњег и средњег тријаса, доњег тријаса и пермокарбона. Терен западно од Рожаја у правцу реке Жупанице као и планину Турјак означава као пермокарбонске творевине. На овом подручју се налазе извори Калаче и Ђурановић Лука.

1) Извор Башће

Башће леже око 10 км северозападно од Рожаја у правцу реке Жупанице, између брда. Пута нема и до места се може доћи само пешице или на коњу.

Извор се налази на падини једне ливаде, с леве стране потока који протиче испод села. Надморска висина извора је 1150 метара.

О овом извору у литератури нема никаквих података. По казивању сељака пре рата извор је био примитивно озидан у облику чесме и мештани су пили воду као лековиту. Доцније је чесма порушена. Године 1954 извор сам нашла затрпан и до воде се дошло раскопавањем земље. Углед за анализу (табл. 1) узет је из ископане јаме, пошто се вода сакупила и донекле избистрила.

Капацитет извора није могао бити одређен, али свакако није велики.

2) Калаче

Око 7 км западно од Рожаја, с леве стране аутопута Рожај -

с леве стране реке Жупанице налазе се три извора минералне воде. Најјачи извор лежи на горњој падини голог брежуљка изнад потока, а око 200 м шумског пута. Вода избија из глиновите и песковите земље и слива се у рупу одакле је мештани захватају и пију као лековиту воду.

Углед за анализу (табл. 2) узет је на сливнику. Капацитет извора је око 0.03 l/sec.

С друге стране потока, на блатњавом терену налазе се два мања извора у облику рупе, запрљана муљем и лишћем. Угледни за анализу нису могли бити узети, јер се вода после чишћења извора врло споро бистрила. Могло је само бити утврђено присуство слободног угљендиоксида.

3) Бурановић Лука

Место лежи на десној страни реке Жупанице два километра даље од Калаче, а са десне стране пута Рожај - шума.

Таблица 1 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE
минералне воде у Башчи (код Рожаја) — Source de Bašče
Температура воде — Temperature de l'eau 12°
1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	миливала mval	Прерачунато у % чврсте материје Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	0,4410	19,1746	19,1746	Na 18,35
Калијума (K ⁺)	0,0214	0,5471	0,5471	K 0,89
Амонијума (NH ₄ ⁺)	0,0029	0,1611	0,1611	NH ₄ 0,12
Калцијума (Ca ²⁺)	0,4261	10,6311	21,2623	Ca 17,31
Магнезијума (Mg ²⁺)	0,0600	2,4660	4,9320	Mg 2,5
			46,0741	CO ₂ 48,36
Анјона:				Cl 10,52
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	2,3637	38,7500	38,7500	SO ₄ 0,3
Хлора (Cl ⁻)	0,2529	7,1317	7,1317	NO ₃ 0,003
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0,0074	0,0769	0,1539	SiO ₂ 0,17
Нитрата (NO ₃ ⁻)	0,00005	0,00108	0,00108	Fe ₂ O ₃ 0,004
			46,0366	Al ₂ O ₃ 0,05
				100,00
Колоидно растворених оксида: Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0,0282			Салинитет
Гвожђаоксида (Fe ₂ O ₃)	0,0001			Salinité
Алуминијумоксида (Al ₂ O ₃)	0,0012			2.4037
Укупно — Total	3,6049			gr/l
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	2,4037			
Hydrocarbonates calculés comme carbonate				
Суви остатак на 18	2,3982			
Résidu solide à 18				
Слободног угљенд CO ₂				

На јужној падини Турјака, око 2 км испод хотела, на ливади Башче Калаче цео терен је натошљен водом и црвени се од истаљеног лимонита. На више места појављују се мали извори који се разливају по падини. Земља је рапчишћена око три јача извора да би се сакупила вода. Како информативна анализа на лицу места није показала знатне разлике код воде, вода је узета за анализу (табл. 3) са извора који је био најјачи и са кога се могла узети бистра вода.

Капацитет извора је око 0.025 l/sec.

Ако би се сакупили сви извори, количина воде би била знатна. М. Т. Леко (3) помиње да се у близини Рожаја налазе три извора минералне воде у најпримитивнијем стању, да воде нису испитане, али их мештани користе за лечење. Према опису места вероватно се ти извори односе на ове у месту Калаче и Бурановић Лука.

Бурановић Лука и Калаче са добрим прилазом од Рожаја, пошумљеном околином, са надморском висином око 1000 м и са својим минералним водама имају услове за развој бање, климатског места и центра за рехабилитацију.

По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред алкално-земно-алкално муријатичних кисељака.

Таблица 2 Tableau
АНАЛИЗА — ANALYSE

Кисељака „Калаче“ код Рожаја — Source de „Kalace“

Температура воде — Temperature de l'eau 12°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	милливал mval	Прерачунао у % чврсте материје Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	0,0055	0,2391	0,2391	Na 6,91
Калијума (K ⁺)	0,0011	0,0281	0,0281	K 1,38
Калцијума (Ca ²⁺)	0,0126	0,3143	0,6287	Ca 15,84
Магнезијума (Mg ²⁺)	0,0020	0,0822	0,1644	Mg 2,51
Гвожђа (Fe ²⁺)	0,0001	0,0017	0,0035	Fe 0,12
Алуминијума (Al ³⁺)	3,0006	0,2221	0,6664	Al 0,75
			1,1302	CO ₂ 40,00
				Cl 1,88
				SO ₄ 1,25
Анијона:				SiO ₂ 29,30
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	0,0647	1,0600	1,0600	
Хлора (Cl ⁻)	0,0015	0,0423	0,0423	
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0,0010	0,0104	0,0208	
			1,1231	100
Колоидно растворених оксида:				
Oxydes en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0,0233			
Укупно — Total	0,1124			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	0,0795			
Hydrocarbonates calculés				

Салинитет
Salinité

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 92,11$; Ca 21,26; Na 19,17; Mg 4,93; HCO_3 38,75; Cl 7,13. Реакција алкална (лакмус).

Угледи за анализу узети су 1-VII-1954 године. На лицу места извршено је одређивање слободног угљендиоксида, хидрокарбоната и температуре. Остала одређивања извршена су на процеђеној води, обзиром на механичке нечистоће.

По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред олиго-металних кисељака.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна минерализација $N/1000 = 2,25$ Ca 0,628; Na 0,239; HCO_3 1,06. Реакција алкална (лакмус).

Угледи за анализу узети су 2-VII-1954 године.

Вода је била мутна од механичких нечистоћа, без боје и мириса.

На лицу места одређени су хидрокарбонати, слободан угљендиоксид и температура, остала одређивања су вршена на процеђеној води.

По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред гвожђе-витих кисељака са карактером слабо земно-алкалним.

Таблица 3 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

Кисељака „Бурановић Лука“ (код Рожаја) — Source de Djuranović

Температура воде — Temperature de l'eau 11,5°

1 литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient:

Јона:	грама g	милимола mmol	миливала mval	Прерачунато у % чврсте материје Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na ⁺)	0,0034	0,1478	0,1478	Na 4,00
Калијума (K ⁺)	0,0008	0,0204	0,0204	K 0,94
Калцијума (Ca ²⁺)	0,0071	0,1771	0,3542	Ca 8,37
Магнезијума (Mg ²⁺)	0,0018	0,0739	0,1479	Mg 2,17
Гвожђа (Fe ²⁺)	0,0119	0,2130	0,4260	Fe 14,03
Мангана (Mn ²⁺)	0,00018	0,0032	0,0064	Mn 0,21
Алуминијума (Al ³⁺)	0,0025	0,0922	0,2767	Al 2,95
			1,3794	CO ₂ 39,26
Анјона:				Cl 4,59
Хидрокарбоната (HCO ₃ ⁻)	0,0677	1,1100	1,1100	SO ₄ 8,62
Хлора (Cl ⁻)	0,0039	0,1099	0,1099	SiO ₂ 14,85
Сулфата (SO ₄ ²⁻)	0,0074	0,0769	0,1539	100
			1,3738	
Колоидно растворених оксида: Oxides en solution colloïdale:				
Силицијумдиоксида (SiO ₂)	0,0126			
Укупно — Total	0,11928			
Хидрокарбоната прерачу- натих у карбонате	0,0848			Салинитет
Hydrocarbonates calculés comme carbonates				Salinité
Суви остатак на 180°	0,0852			0,0848
Résidu solide à 180°				gr/l
Слободног угљендиоксида CO ₂	1,33			
pH = 5,9				

Према интернационалној класификацији воду карактерише *гвожђа бикарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 2,74$ Fe 0,426; Ca 0,354; Al 0,276; CO_2H 1,11. Реакција алкална (лакмус).

Угледни за анализу узети су на дан 2-VII-1954 године.

На лицу места извршено је одређивање слободног угљен-диоксида, pH и хидрокарбоната на оригиналној води, а остала одређивања су вршена на процеђеној води с обзиром на механичке нечистоће.

III СРЕЗ ИВАНГРАДСКИ

Краље

Цео терен леве обале Лима почев јужно од Андријевице па далеко на север и запад преко Краља, састављен је од пермокарбонских творевина (4).

Од Андријевице, десно од аутопута Иванград - Андријевица, води шумска стаза око 4 km дуга до извора. Извор лежи испод села Краље на обронку брда око 50 м високог, а на 750 м над-

Таблица 4 Tableau

АНАЛИЗА — ANALYSE

сумпоровите воде у Краљу — Source de Kralj

Температура воде — Temperature de l'eau 8,8°

Један литар воде садржи: — 1 litre d'eau contient

Јона:	грама g	милимола mmol	миливала mval	Прерачунато у % чврсте супстанце Calculé en % de la matière solide
Катјона:				
Натријума (Na^+)	0,0314	1,3652	1,3652	Na 10,58
Калијума (K^+)	0,0088	0,2250	0,2250	K 2,96
Амонијума (NH_4^+)	0,0003	0,0166	0,0166	NH_4 0,1
Калцијума (Ca^{2+})	0,0580	1,4471	2,8942	Ca 19,54
Магнезијума (Mg^{2+})	0,0090	0,3699	0,7398	Mg 3,03
Гвожђа (Fe^{2+})	0,0001	0,0017	0,0036	Fe 0,03
Алуминијума (Al^{3+})	0,0006	0,0221	0,0664	Al 0,20
			5,3107	CO_2 43,48
Анјона:				SO_4 14,82
Хидрокарбоната (HCO_3^-)	0,2623	4,3000	4,3000	Cl 1,48
Хлора (Cl^-)	0,0044	0,1240	0,1240	SiO_2 3,470
Сулфата (SO_4^{2-})	0,0440	0,4576	0,9152	100
			5,3392	

Колоидно растворених оксида:

Охидес en solution colloïdale:

Силицијумдиоксида (SiO_2) 0,0111

Укупно — Total 0,4300

Хидрокарбоната прерачу-

натих у карбонате 0,2967

Hydrocarbonates calculés

Салинитет

Salinité

0,2967

морске висине. Вода излази из скоро хоризонталне пукотине у стени. Капацитет извора је око 0,01 l/sec.

Анализа ове воде је дата у табlici 4.

За овај извор мештани знају од пре 45 година, међутим вода није испитивана нити је коришћена; М. Т. Леко само спомиње овај извор наводећи да је сумповит (5).

Поред овог извора назначена су ми још два извора у овом срезу један „слан“ на петнаестом километру пута Иванград - Рожај, у ували с десне стране пута, на једној њиви. Кад сам 3-VII-1954 г. била на терену, нашла сам извор, који је био у облику рупе око 1,75 дубоке и 0,50 - 0,60 м широке, делимично затрпан. До воде се није могло доћи без претходног чишћења извора.

По свом хемиском карактеру ова вода долази у ред сумповитих хладних вода са карактером слабо-земно-алкалних вода.

Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонат*. Укупна концентрација $N/1000 = 10,64$; Ca 2,89; Na 1,36; HCO_3 4,3. Реакција алкална (лакмус).

Угледн за анализу узети су 4-VII-1954 године.

Вода је без боје, слабо опалесцира и мирише на сумповодоник.

Одређивање сумповодоника, угљендиоксида и бикарбоната извршено је на лицу места на оригиналној води. Остала одређивања извршена су на процеђеној води с обзиром на механичке нечистоће.

Други минерални извор је у селу Јасеници код албанске границе 1/2 часа хода од Плава низ Ђурановић Ријеку. Са десне стране реке, преко пута стругаре, на стеновитом брду, на око 100 м изнад реке, избија из стене мали млаз воде. Међутим анализом је установљено да је то обична индиферентна вода.

И з в о д

У току 1954 године извршена су испитивања минералних вода у Срезу рожајском и иванградском а у циљу њиховог евентуалног коришћења као што је напоменуто у првом делу овог саопштења.

Сви извори у Срезу рожајском налазе се у сасвим примитивном стању и малог су капацитета.

Вода из места Калаче и Ђурановић Луке одликује се врло малом минерализацијом — испод 0.1 g/l, док салинитет воде у Башћи (табл. 3) износи 2.40 g/l. Садржај слободне угљене киселине је код свих вода скоро исти (1.18—1.3 g/l).

Минерална вода у Башћи — долази у ред алкално-земно-алкалних муријатичних кисељака. Према интернационалној кла-

Калаче — олигометалан кисељак. Према интернационалној класификацији воду карактерише *калцијум хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 2,25$; Ca 0,62; Na 0,23; HCO_3 1,06; $pH = 5,9$.

Ђурановић Лука — гвожђевити кисељак са slabим карактером земно-алкалним. Воду карактерише *гвожђе хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 2,75$; Fe 0,426; Ca 0,354; HCO_3 1,11; $pH = 5,9$.

Сумпоровића вода у Краљу (Ср. иванградски) — по свом хемиском карактеру долази у ред сумпоровитих хладних вода са карактером слабо земно-алкалним. Воду карактерише *калцијум хидрокарбонај*. Укупна концентрација $N/1000 = 10,64$; Ca 2,89; Na 1,36; HCO_3 4,3; $pH = 6,1$.

Мада би према свом хемиском саставу све ове воде могле доћи у обзир за терапеутску примену, обзиром на положај извора и остале локалне околности, у обзир долазе, бар за сад, смо извори Ђурановић Лука и Калаче.

Хемиски институт
Београд

Примљено 1 фебруара 1958

R É S U M É

LES EAUX MINÉRALES DANS LA RP MONTENEGRO II

par

JELENA DJORIC

On a analysé les eaux minérales dans les arrondissements de Rožaj et d'Ivangrad, qui n'ont jamais été analysée en vue de leur utilisation thérapeutique.

Toutes les sources se trouvent dans un état très rudimentaire et ont une faible capacité.

Le terrain de la région au nord-ouest de la ville de Rožaj où se trouve la source de Basce, est composé de diabases, radio-rites et tuf; à l'ouest où se trouvent les sources de Kalace et de Djuranović Luka il est de la composition permocarbonique.

Le terrain de la région à l'ouest d'Andrijevića (arrondissement d'Ivangrad) où se trouve la source de Kralje est de la formation permocarbonique.

Source de Basce (tabl. 1) — est située à 1.150 m d'altitude. C'est une eau bicarbonatée, chlorurée mixte, carbogazeuse (1,3 gr/l CO_2) froide, d'une minéralisation totale de 3,6 gr/l.

D'après la classification internationale elle est caractérisée par le *bicarbonate de calcium*. Concentration totale $N/1000 = 92,11$; *Ca* 21,26; *Na* 19,17; *Mg* 4,93; CO_2H 38,75; *Cl* 7,13.

Source de Kalace (tabl. 2) est située à 1.000 m d'altitude. C'est une eau oligo-métallique carbo-gazeuse (1,18 gr/l CO_2) froide; minéralisation totale 0,112 gr/l. Elle est caractérisée par le *bicarbonate de calcium*. Concentration totale $N/1000 = 2,25$; *Ca* 0,62; *Na* 0,23; CO_2H 1,06; $\text{pH} = 5,9$.

Source de Djuranović Luka (tabl. 3) est située à 2 km de Kalace. Eau ferrugineuse carbo-gazeuse (1,33 gr/l CO_2) froide, oligo-métallique d'une minéralisation total de 0,119 gr/l.

Elle est caractérisée par le *bicarbonate de fer*. Concentration totale $N/1000 = 2,274$; *Fe* 0,426; *Ca* 0,354; CO_2H 1,11; $\text{pH} = 5,9$.

Source de Kralje (tabl. 4) est située à 750 m d'altitude. C'est une eau sulfurée, bicarbonatée, froide d'une minéralisation totale 0,43 gr/l.

Institut de Chimie
Beograd

Reçu le 1. Fevrier 1958

Литература

- 1) Цвијић, Ј., Основи за географију и геологију Македоније и Старе Србије, књ. III, стр. 1137 (1911)
- 2) Микинчић, В., Геолошка карта ФНР Југославије, 3
- 3) Лако. М. Т. Шиббаков. Гидрогеолошки. Хр. М. Лековић. водени...

ПРИМЕНА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНЕ ТЕРМИСКЕ АНАЛИЗЕ ЗА КВАНТИТАТИВНО ОДРЕЂИВАЊЕ КАЛЦИТА И ДОЛОМИТА У ДОМАЋИМ МАГНЕЗИТИМА ¹⁾

од
АЛЕКСАНДРА МАРКОВА

Примена ДТА²⁾ у квантитативне сврхе још је недовољна, иако су у иностраној литератури објављени бројни покушаји са задовољавајућим резултатима (1, 2, 3). Код нас се још са прилично неповерења гледа на коришћење ове методе за квантитативна одређивања. Међутим, многи страни аутори изложили су и теориску оправданост овакве примене (1, 2).

Ми смо применили диференцијалну термиску анализу за квантитативно одређивање доломита, односно калцита и доломита у неким нашим магнезитима. С обзиром на проценат CaO у нашим магнезитима, ми смо се ограничили на уску област од 0—10 мол. % $CaCO_3$ у смешама. Из података у литератури (1), међутим, види се да су се највеће грешке, односно отступања, добила код смеша богатих магнезитом, уз претпоставку да овај није могао да се потпуно распадне, при брзини загревања од $20^\circ/\text{мин.}$ са којом су испитивања вршена.

Потпуно аутоматска апаратура по Dr Linseis-у фирме Gebrüder Netsch, са којом смо извршили снимања, има брзину загревања од $10^\circ/\text{мин.}$ и знатно већу осетљивост диференцијалног галванометра ($0,06 \text{ mV/mm}$). Зато се претпостављало да ће се квантитативна ДТА моћи са већим или мањим успехом применити и на области са тако малим садржајем слободног калцита и доломита.

У природи се ретко срећу чисте смеше калцита и магнезита без доломита. Међутим, како у овом тернерном систему хемиска анализа није у стању да одреди количину сваке компоненте посебно, а микроскопска анализа даје само врло груба одређивања ове или оне фазе, то је примена ДТА овде и у сличним случајевима утолико потребнија и интересантнија.

На термограму се на око 610° показује ефекат магнезита,

$MgCO_3$ одиграва на 610° , распадање доломита уз једновремену дисоцијацију ослобођеног $MgCO_3$ на 730° , а дисоцијација калцита на 910° . Према томе у тројној смеси магнезит и доломит имају своје карактеристичне ефекте, док се ефекат калцита слива са другим зубцем доломита.

Ако се са K , D и M обележе моларни делови калцита, доломита и магнезита, а са P_k , P_d и P_m њима одговарајуће површине зубаца, може се написати:

$$P_k = k'(K + D) \quad P_d = k'' D \quad P_m = k''' M$$

где су k' , k'' и k''' коефицијенти везани за одређену материју, апаратуру и одређене услове рада. Одавде је:

$$\frac{P_k}{P_m} = \frac{k'(K + D)}{k''' M} = Kkm \frac{K + D}{M} \quad \left(\frac{k'}{k''} = Kkm\right)$$

Како је $K + D = 1 - M$ добијамо заменом:

$$M \frac{P_k}{P_m} = Kkm - Kkm M$$

$$M = \frac{Kkm}{Kkm + \frac{P_k}{P_m}} \dots \dots \dots \text{(садржај магнезита у смеси)}$$

Садржај доломита добија се из односа:

$$\frac{P_k}{P_d} = \frac{k'(K + D)}{k'' D}$$

Таблица 1 Tabelle

Fers. Grad Lauf. No.	Назив смеша Mischung		Тежина узорка Gew. d. Probe	Површине ефеката mm ² - Mittelwert mm ²			K km
	моларни % Mol %	Тежински % Gew. %		Pk	Pm	Pk/Pm	
1	CaCO ₃ 1,01 MgCO ₃ 98,99	1,19 98,81	0,321	10	1040	0,0096	0,94
2	CaCO ₃ 1,53 MgCO ₃ 98,47	1,81 98,19	0,300	15	1005	0,0149	0,97
3	CaCO ₃ 2,55 MgCO ₃ 97,45	3,01 96,99	0,310	27	1015	0,0268	0,91
4	CaCO ₃ 3,73 MgCO ₃ 96,27	3,72 96,28	0,310	50	1055	0,0473	1,22
5	CaCO ₃ 3,86 MgCO ₃ 96,14	4,55 95,45	0,350	60	1145	0,0533	1,32
6	CaCO ₃ 6,15 MgCO ₃ 93,85	7,21 92,79	0,400	80	1200	0,0667	1,02
7	CaCO ₃ 8,15 MgCO ₃ 91,85	9,50 90,50	0,325	93	1030	0,0922	1,04
o	CaCO ₃ 10,7	12,50					1,30

Ако се претпостави да магнезит није присутан у смеши ($K + D = 1$) онда је:

$$\frac{Pk}{Pd} = \frac{Kkd}{D} \quad \left(\frac{k'}{k''} = Kkd \right)$$

Јасно је да у специјалном случају чистог доломита ($D = 1$), однос површина постаје константан и једнак Kkd , што се види из таблице 1.

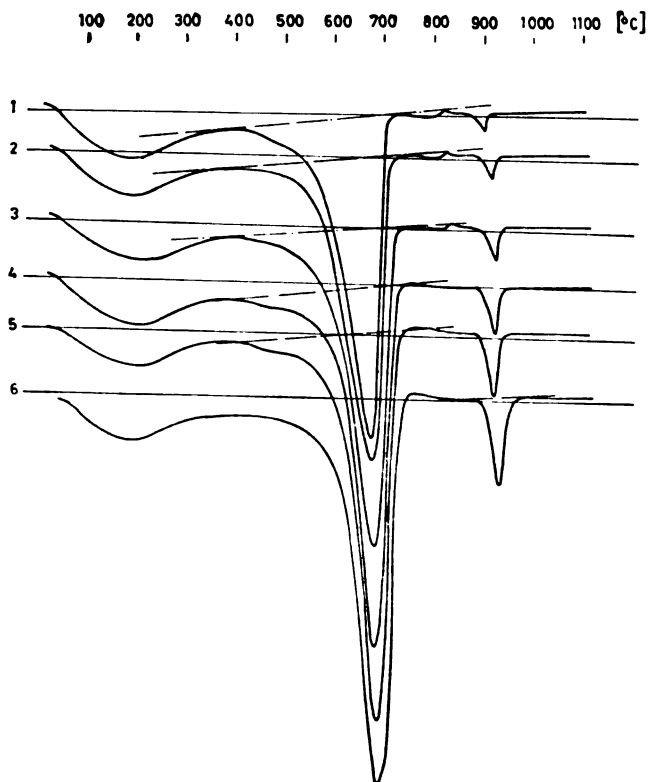
Према томе садржај доломита у смеши добија се из израза:

$$D = Kkd \frac{Pd}{Pk} \dots \dots \dots \text{(без магнезита)}$$

Садржај калцита израчунава се из разлике.

Експериментални део

Из досадашњег излагања види се да се практичан рад своди на претходно експериментално одређивање коефицијената Kkm и Kkd . За одређивање коефицијента Kkm било је припремљено 8 мешавина калцита са магнезитом код којих се % CaCO_3 кретао од 1,19 до 12,5% не рачунајући нечистоће које су у мешавинама биле занемарљиво мале. На слици 1 претстављени су термограми мешавина од 1 до 7, чији се састав може видети из таблице 1. Калцит



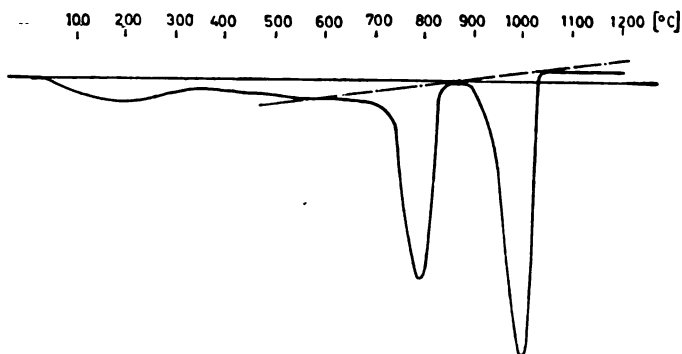
Слика 1. Abbildung

у мешавини из околине Врњачке Бање, садржавао је 99 % $CaCO_3$, без присуства $MgCO_3$, магнезит „Голеш I“ са 95 % $MgCO_3$, садржавао је у себи поред осталих нечистоћа и 1,08 % $CaCO_3$, што је при рачунању моларитета мешавине узимано у обзир. Магнезит „Голеш I“ употребљен је за мешавине I, II, III и VIII. За остале четири мешавине узет је знатно чистији магнезит „Голеш II“ са 98,57 % $MgCO_3$ и 0,7 % $CaCO_3$, који је такође урачунаван у укупни садржај калцијум-карбоната у мешавини. Резултати огледа дати су у табlici 1. Коefицијент K_{km} добијао се рачунски из израза:

$$\frac{Pk}{Pm} = \frac{Kkm K}{1 - K}$$

За одређивање коefицијента K_{kd} била су одабрана 4 узорка напних доломита и то 2 из Прилепа и 2 из Прокупља, који су се показали као врло чисти. Однос површина ефеката доломита, као што је раније било показано, даје вредност за K_{kd} (сл. 2)

$$\frac{Pk}{Pd} = K_{kd}$$



Слика 2 Abbildung

Резултати огледа дати су у табlici 2, док је на слици 2 дат термограм само једног доломита из Прилепа, с обзиром да су остала три термограма потпуно слична.

Таблица 2 Tabelle

Узорак P r o b e	Тежина доломита Gew. d. Dolom. гг	Површина ефеката mm ² – Fläche mm ²		$\frac{Pk}{Pd} = K_{kd}$	Примедба Anmerkung
		Калцит Calcit Pk	Доломит Dolomit Pa		
Прилеп 1	0,455	625	475	1,316	
Прилеп 2	0,579	685	485	1,412	
Прокупље 1	0,430	610	430	1,417	
Прокупље 2	0,330	535	400	1,337	

Средња вредност — Mittelwert 1,37

Провера методе

Као пример практичне примене изложене методе извршено је неколико огледа. Снимљена је једна бинарна синтетична мешавина калцит-магнезит, једна тернерна мешавина и два природна наша магнезита „Шумадија“ и „Бела Стена“. Резултати анализе дати су у таблици 3. Они показују да метода пружа тачност преко очекивања, јер се обично сматра да квантитативна ДАТ даје само

Таблица 3 Tabelle

Ред. број Lauf. No.	Састав смеше у мол. % Mischung Molc %			Површине ефеката Oberfläche			Одн. површина Verhältnis		Нађени састав у мол. % Zusammen. in Mol %		
	Калцит Kalcit	доломит Dolom.	Магнезит Magnesit	P _K	P _d	P _m	P _k /P _m	P _k /P _d	Калцит Kalcit	долом. Dolomit	Магнезит Magnesit
1	8,3	—	91,7	95	—	1000	0,095	—	8,02	—	91,98
2	0,9	3,1	96	49	28	1035	0,047	1,75	0,86	3,14	96
3	0,63	—	99,37	6	—	1300	0,0046	—	0,44	—	99,56
4	4,3	—	95,7	25	8	720	0,035	3,125	1,8	1,4	96,8

приближно тачне вредности. За синтетичку тернерну мешавину (ред. бр. 2) прецизност је скоро изненађујућа. Код магнезита „Бела Стена“ (ред. бр. 4) има мањих отстапања од хемиске анализе на укупан CaO, али то не мора да значи да је нетачан и однос слободног калцијума према оном везаном у доломиту.

Репродуцибилност методе

Изненађујуће је слагање добијених вредности за $K'km$ и $K'kd$ са вредностима које је добила група руских истраживача још 1944 године (1). Са потпуно другом апаратуром, са више пута мањом осетљивошћу, другим узорцима минерала и другом области испитивања (са знатно већим процентом калцита у мешавинама), они су добили следеће вредности за коефицијенте:

$$K'km=1,36 \text{ и } K'kd=1,70$$

Међутим, као што се и очекивало, однос одговарајућих коефицијената ($K'kd/K'km$) добијених на различитим апаратурама, требало је да буде приближно исти, што је стварно и доказано:

$$\frac{K'kd}{K'km} = \frac{1,70}{1,36} = 1,250 \quad \frac{K'kd}{K'km} = \frac{1,37}{1,09} = 1,254$$

Објашњење за ово је доста сложено и претставља проблем за себе. Зато дискусија овог резултата мора на овом месту да изостане.

На крају се намеће закључак да је сваком испитивачу, кога интересује квантитативна анализа тројног система поменутих минерала, довољно је

И з в о д

Примењена је метода диференцијалне термиске анализе за квантитативно одређивање калцита и доломита у нашим магнетитима. Метода је практично проверена и показала је добре резултате. Успео је и покушај да се докаже да се на различитим апаратурама и под промењеним условима рада резултати могу репродуковати. Другим речима, утврдило се да је однос експериментално добијених коефицијената K_{km} и K_{kd} , одређених на било којој апаратури, али при егзактно вођеном раду, увек исти и приближно једнак 1,25.

„Магнохром“
Индустрија високоватросталног материјала
Краљево

Примљено 21 фебруара 1957

ZUSAMMENFASSUNG

ANWENDUNG DER DIFFERENZIAL-THERMISCHEN
ANALYSE FÜR QUANTITATIVE BESTIMMUNGEN
VON KALZIT UND DOLOMIT IN EINHEIMISCHEN
MAGNESITEN

von

ALEKSANDAR MARKOV

Es wurde eine Methode der differenziellen thermischen Analyse zur quantitativen Bestimmung von Kalzit und Dolomit in einheimischen Magnesiterzen angewandt. Die Methode hat sich praktisch bewährt und gute Ergebnisse gegeben. Es ist auch der Versuch gelungen den Beweis zu geben, dass es möglich ist auf verschiedenen Apparaturen und unter gewissen veränderten Untersuchungsbedingungen die Ergebnisse zu reproduzieren. Mit anderen Worten, es wurde festgestellt, dass das Verhältniss der versuchsweise gewonnenen Koeffizienten K_{km} und K_{kd} , die auf irgendeiner Apparatur, nur aber bei einem exact durchgeführten Verfahren, bestimmt sind, immer gleich ist, u. z. ungefähr 1,25.

„Магнохром“
Индустрије хожфеуерфестер Материјалиен
Краљево

Еингеганген ден 21. Фебруар 1957

Литература

- 1) Берг, Л. Г., Николаев, А. В., Роде, Е. Я., Термография; Академия Наук СССР, Москва 1944
- 2) Speil, S., U. S. Bur. of Mines Tech. Pap. 61. 664 (1945)
- 3) С

„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.

SOMMAIRE — ИЗВОДИ

	Strana
<i>Хауард К. Цимерман</i> : Проучавање електрокапиларне криве живе у додиру са раствором калијумнитрата у смеси воде и диоксиана	1
<i>Ivan Bajalović and Milan Pajević</i> : Potential distribution in the galvanic cells	10
<i>Milutin Stefanović, Ružica Tasovac and Gijorgije Stefanović</i> : Reactions of bisamides. XIII. The condensation of benzilidene-N,N'-bisacetamide with 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone	15
<i>Евгениј А. Чернишев</i> : Адиције по типу реакција радикала на α -, β - и γ -алкенилсилане	17
<i>Владимир Ф. Миронов</i> : Синтеза и особине дисиллилсупституисаних етилена	23
<i>Александр Д. Пејтров</i> : Металлоорганические и каталитические методы синтеза мономерных кремнеорганических соединений	39
<i>Panta S. Tutundžić and Spasoje Dj. Djordjević</i> : Electrolytic Refining of Mercury in an Acid Solution of Mercurous Nitrate	49
<i>Panta S. Tutundžić and Spasoje Dj. Djordjević</i> : Determination of Impurities in Mercury by Polarographic Method	57
<i>Milenko B. Čelap and Života Rađivojević</i> : A new method for the separation of the elements of the analytical group. I. By paper chromatography	65
<i>Branimir T. Miličević and Stevan Dj. Janković</i> : Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. IV. Separation of Trichloroacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	72
<i>Branimir T. Miličević and Ivanka Lj. Kostić</i> : Analysis of Substituted Acetic Acids Used as Herbicides. V. Joint Determination of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) and 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid (2,4,5-T) by the Differential Solubility Method	77
<i>Jelena Djorić</i> : Les eaux minérales dans la R. P. Monténégro I	92
<i>Jelena Djorić</i> : Les eaux minérales dans la R. P. Monténégro II	102
<i>Aleksandar Markov</i> : Anwendung der differential-thermischen Analyse für quantitative Bestimmungen von Calcit und Dolomit in einheimischen Magnesiten	108

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,
Карнегијева ул. 4, Београд.

Рукописи морају бити потпуно готови за штампу. Најбоље је ако с писа и машином; ако је то немог ће — 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 исписати засебно машином нашим и страним језиком.

Заглавља и таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарије.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за годину 1958—1959 за ФНРЈ за нечланове је

3.000 динара,

а за иностранство, за нечланове, 10 долара САД, односно еквивалент у страниј валути.

Цена једној свесци за ФНРЈ и за иностранство је 300 динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво, Београд. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва Београд код Комуналне банке бр. 101-708-3-109.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Карнегијева ул. 4; пошт. факс 494, телефон 29-284.

Књига 23—24 Volume

1958—1959

Свеска 3—4 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

540:57

2

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

THE JOHN GREER LIBRARY
AUG 1 - 1960

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Уредништво:
Карнегијева ул. 4
Београд

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Rédaction:
4, Rue Carnegie
Beograd

1959

„Гласник хемиског друштва“ је једновремено и научни часопис за теоријску и примењену хемију: Универзитетна, Хемиског института и Института за угљ у Београду

САДРЖАЈ — SOMMAIRE

	Страна
<i>Сергије Бељајев</i> : Један начин интерпретације ефективних квантних бројева	109
<i>Иван Бајаловић и Олга Вишоровић</i> : Прилог изучавању фактора од којих зависи расподела потенцијала у електролиту. I.	123
<i>Иван Бајаловић и Милан Пајевић</i> : Прилог изучавању фактора од којих зависи расподела потенцијала у електролиту. II.	129
<i>Александар Хоровиц и Надежда Никић</i> : Утицај гвожђа на деполимеризацију алкализоване целулозе	135
<i>Ксенија Сиројановић</i> : Синтеза мешовитих диједињених алдехида и кетона. II. (1) <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -арилден-тиоамиди	149
<i>Ксенија Сиројановић и Милка Бајлон</i> : Адиција тиосирћетне киселине на незасићене алдехиде	157
<i>Милка М. Миленковић-Беначек и Александар Ф. Дамански</i> : Прилог познавању биосинтезе аминокиселина у биљном свету. Класификација појединих аминокиселина према њиховој сродности са биохемиског гледишта	163
<i>Владимир Сјефановић, Иванка Косић, Мирослав Бресјанац и Душан Живановић</i> : Испитивање дејства ултразвука на неке супстанце протеинског карактера. I. Дејство ултразвука на трипсин	175
<i>Миленко Б. Ђелай и Живојан М. Радивојевић</i> : Нов начин за квалитативну анализу катјона помоћу хроматографије на хартији	179
<i>Душан Б. Сиванчевић</i> : Одређивање неких нуклеарних нечистоћа у урану. Примена анјонских измењивачких смола за одвајање нечистоћа	185
<i>Branko I. Vožić</i> : Seigerungen beim Erstarrungsvorgang des Stahlblockes	191
<i>Бранко И. Божић</i> : Понашање ређих елемената при добијању гвожђа и челика	211
<i>Милош Б. Кнежевић</i> : Стварање прстена у ротационој пећи за синтезовање магнетита	219
<i>С. Ристић</i> : Приказ књиге др К. Вебера	223

Уређивачки одбор:

Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димитријевић, проф. др А. М. Леко, доц. хем. М. Милић, проф. др В. М. Мићовић, проф. проф.

ЈЕДАН НАЧИН ИНТЕРПРЕТАЦИЈЕ ЕФЕКТИВНИХ
КВАНТНИХ БРОЈЕВА

од

СЕРГИЈА БЕЉАЈЕВА

Откако је 1885 године пошло за руком *Balmèr*-у да таласне дужине водоникових спектралних линија сврста у један образац, познат под његовим именом, учињено је много покушаја да се и код других елемената мноштво спектралних линија сведе на једноставније односе. То је пошло за руком само код варничних спектра, који у ствари одговарају јонима, што се од водоника разликују само наелектрисањем језгра. Код осталих елемената са више електрона и поред врло великих успеха у дешифрирању спектра и сврставању спектралних линија у серије, нисмо у том гравцу далеко отишли од стања које је владало у спектроскопији пре *Bohr*-а, — од *Rydberg*-ових и *Ritz*-ових коректура. Ови су наиме у *Balmèr*-ов образац увели адитивне константе којима се једноставни цели бројеви претварају у ирационалне, који на око немају међу собом везе. Цели бројеви *Balmèr*-овог обрасца замењују се тзв. *ефективним квантним бројевима*.

Код *Röntgen*-ских спектра *Balmèr*-ов образац додуше се поново појављује, али повезан са редним бројем елемената емпиријским константама.

Још пре пола века тужио се познати спектроскопичар *Kauser* да ни у једној области физике није учињено толико разних неуспелих покушаја да се комбиновањем и прерачунавањем таласних дужина дође до каквих резултата. Али и поред тог оправданог скептицизма мало је вероватно да се не би ипак могао наћи начин по коме би се различите величине добивене у спектроскопији сведе на једноставне односе.

У међувремену је наука о структури материје кренула другим путем. Од појаве *Bohr*-ове теорије и постанака квантне механике постигнути су огромни успеси на том пољу, али интересовање за дешифрирање ефективних квантних бројева код елемената са више електрона као да је потиснуто у страну.

Осим таласних дужина, односно фреквенција сврстаних у

дефинише као рад потребан да се дотични електрон из свог основног стања исчупа и откине од атома. Та величина има везу са ефективним квантним бројем одговарајућег електрона. Код лучних спектара, т.ј. за први спољашњи електрон, важи једноставни однос: $n_{ef} = \frac{1}{\sqrt{I}}$, другим речима ефективни квантни број је једнак реципрочной вредности квадратног корена из потенцијала јонизације (т.ј. вредности потенцијала у волтима подељене са 13,59 — колико износи потенцијал јонизације водониковог електрона). Код варничних спектара, т.ј. код електрона који леже дубље у електронском омотачу, треба добивени број помножити са 2, 3, 4 ... према томе који је по реду електрон, што се бележи римским бројем код ознаке елемената (*HeII, LiIII, NaIX, FeXVI* итд.). Спектроскопски подаци су много тачнији од података добивених другим методама, те ће се у даљем излагању користити величине ефективних квантних бројева добивене на горњи начин само уколико се не располаже подацима.

Ако посматрамо ефективне квантне бројеве алкалних метала који имају само један електрон у спољашњем омотачу, опажамо да ти бројеви: 1,58, 1,63, 1,77 итд. *приближно* одговарају низу бројева: 3/2, 5/3, 7/4 итд. (табл. 1). Такав низ бројева мо-

Таблица 1 *Tabelle*

Ефективни квантни бројеви алкалних метала — Effektive Quantenzahlen der Alkalimetalle

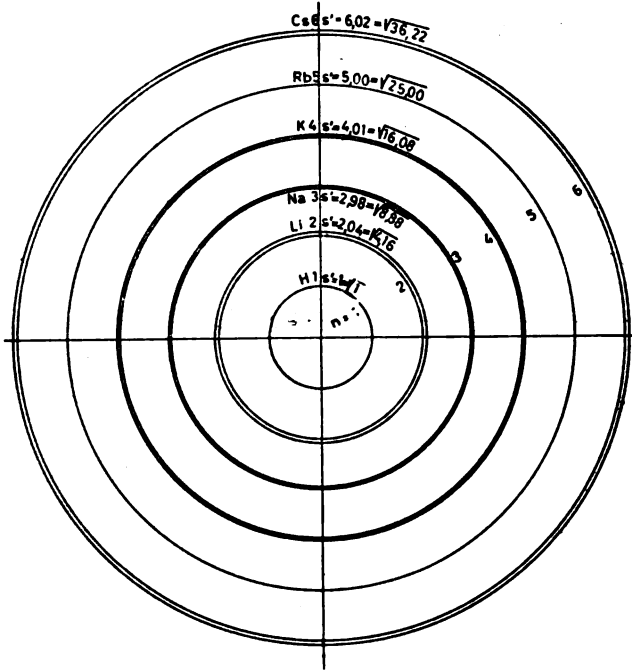
	n	n_{ef}	$\frac{n^2 - (n-1)^2}{n}$	$\frac{n_{ef}}{x \ n}$	$(n-1)^2$	$\frac{n_{ef} \cdot n}{+(n-1)^2}$	$\sqrt{\frac{n_{ef} \cdot n}{(n-1)^2}}$
<i>H</i>	1	1,00	1,00 = 1/1	1,00	0	1,00	1,00
<i>Li</i>	2	1,58	1,50 = 3/2	3,16	1	4,16	2,04
<i>Na</i>	3	1,63	1,66 = 5/3	4,88	4	8,88	2,98
<i>K</i>	4	1,77	1,75 = 7/4	7,08	9	16,08	4,01
<i>Rb</i>	5	1,80	1,80 = 9/5	9,00	16	25,00	5,00
<i>Cs</i>	6	1,87	1,83 = 11/6	11,22	25	36,22	6,02

же се обухватити обрасцем: $\frac{n^2 - (n^2 - 1)}{n}$, где је n редни број пе-

риоде. За случај водоника добијамо: $\frac{1^2 - 0}{1} = \frac{1}{1} = 1$. Ако се

ефективни квантни бројеви помноже са одговарајућим бројем периоде n (код *Li* са 2, код *Na* са 3 итд.), добијамо бројеве који приближно одговарају *разлици квадрата два узастопна квантна броја*, т.ј. 1, 3, 5, 7 итд. Геометриски се то може претставити у облику концентричних кругова полупречника

Нпр. код натријума попуњени су унутрашњи први и други слој са 10 електрона који се манифестују преко *Röntgen*-ских спектра, док његов једини оптички електрон емитује зраке талас-



Слика 1 Abbildung

Схема оптичких електрона алкалних метала — Schema des Leuchtelektrons der Alkalimetalle

них дужина у којима за основно стање $3s$ учествује ефективни квантни број 1,63. Кад се не би код алкалних метала појављивало цепање једне спектралне серије у четири, могла би се *Balmèr*-ова формула написати у једном општијем облику, где би *Balmèr*-ов образац за водоник био само специјални случај за $n = 1$. Израз за терм: $\frac{R}{n^2}$ у том општијем обрасцу требало би

да има облик $\frac{R \cdot n^2}{(n_{ef} \cdot n)^2}$, где је $n_{ef} \cdot n$ — разлика квадрата два

броја која се разликују за јединицу. Међутим, постојање спектралних серија код прелаза електрона из различитих ексцитованих стања (p, d, f) не дозвољава постављање једноставног општег обрасца који би важио не само за водоник.

$$\text{За } n = \infty, \text{ величина } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^2 - (n-1)^2}{n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n-1}{n} = 2,$$

једнака је разлици „површина“ узастопних кружних површина

При порасту броја периоде n , ефективни квантни број елемента све се више приближава величини 2.

Ако сад ефективном квантном броју n_{ef} помноженом са одговарајућим бројем периоде n , т.ј. величини сразмерној површини прстена додамо $(n-1)^2$, т.ј. величину сразмерну површини унутрашњег круга, добијамо бројеве који су приближно једнаки квадратима узастопних целих бројева 1, 2, 3...

У даљем излагању зваћемо „површинама“ величине сразмерне површинама кругова или прстенова, без обзира на то што нису помножене са π .

Ако сад претставе добивене код алкалних метала пренесемо на друге групе периодног система, т.ј. на низове елемената сличне структуре електронског омотача, видећемо да добивене „површине“ нису више једнаке целим бројевима, бар у већини случајева, али се квадратни коренови из величине $n_{ef} \cdot n + (n-1)^2$ разликују скоро тачно за јединицу у границама једне групе периодног система (табл. 2 и 3).

Таблица 2 *Tabelle*

Ефективни квантни бројеви *He* и земноалкалних метала
Effektive Quantenzahlen des Heliums und der Erdalkalimetalle

	n	n_{ef}	$n_{ef} \cdot n$	$(n-1)^2$	$n_{ef} \cdot n + (n-1)^2$	$\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n-1)^2}$
<i>H</i>	1	0,744	0,744	0	0,744	0,863
<i>Be</i>	2	1,208	2,416	1	3,416	1,846
<i>Mg</i>	3	1,334	4,002	4	8,002	2,829
<i>Ca</i>	4	1,492	5,968	9	14,968	3,869
<i>Sr</i>	5	1,545	7,725	16	23,725	4,871
<i>Ba</i>	6	1,615	9,690	25	34,690	5,890
<i>Ra</i>	7	1,605	11,235	36	47,237	6,873

То значи да „површине“ електрона, рачунате од центра, претстављају за једну групу периодног система квадрате неких ирационалних бројева, који се разликују међу собом скоро за јединицу. Правило квантирања као да важи не само за поједине електроне при њиховом прелазу из једног стања у друго ($2s$ у $3s$ итд.), већ и за читав низ елемената, који имају сличну структуру електронског омотача.

Елеменат први по реду иза водоника — хелијум — показује „површину“ 0,744 код свог спољашњег електрона $1s^2$, што је приближно једнако величини $3/4$, док његов унутрашњи електрон $1s^1$ — „површину“ 0,505, што је близу величине $1/2$. Квадратни коренови из тих величина износе 0,8626 и 0,708. Из таблице 3 се види да елементи, код којих започиње попуњавање новог нивоа (p , d и f) показују величине сличне блиско једнакв хелијуму.

Таблица 3 Tabelle

Ефективни квантни бројеви елемената са p^1 , d^1 , f^1 електронима — Effektive
Quantenzahlen der Elemente mit p^1 , d^1 und f^1 Elektronen

<i>Be</i>	2	1,283	2,566	1	3,566	1,886
<i>Al</i>	3	1,509	4,527	4	8,527	2,920
<i>Ga</i>	4	1,507	6,028	9	15,028	3,877
<i>In</i>	5	1,533	7,665	16	23,665	4,865
<i>Tl</i>	6	1,493	8,958	25	33,958	5,827
		1,627	9,762	25	34,762	5,896
<i>Sc</i>	3	1,428	4,284	4	8,284	2,877
<i>Y</i>	4	1,446	5,784	9	14,784	3,845
<i>La</i>	5	1,562	7,810	16	23,810	4,879
<i>Ce</i>	4	1,402	5,610	9	14,610	3,822
<i>Ne</i>	2	0,295	0,590	1	1,590	1,260
<i>Ar</i>	3	0,391	1,172	4	5,172	2,274
<i>Kr</i>	4	0,412	1,648	9	10,648	3,263
<i>Xe</i>	5	0,457	2,236	16	18,236	4,270
<i>Rn</i>	6	0,450	2,700	25	27,700	5,263
<i>Zn</i>	3	0,227	0,682	4	4,682	2,163
<i>Cd</i>	4	0,264	1,056	9	10,056	3,171
<i>Hg</i>	5	0,292	1,462	16	17,462	4,178
<i>Lu</i>	4	—	—	—	—	—

равнали према водонику. Код других елемената ти су бројеви мањи већ према повећању наелектрисања језгра.

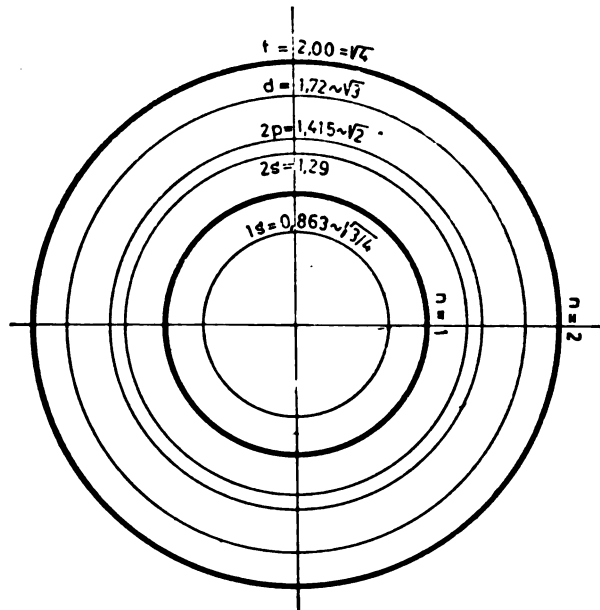
Док је код алкалних метала разлика производа $n_{ef} \cdot n$ износила 2, из таблице 2 (сл. 3) се види да се код земноалкалија та разлика креће око 1,75.

Код елемената са више електрона цепање спектралних линија одражава се на ефективним квантним бројевима. Где је разлика незнатна, узет је већи ефективни квантни број, док је код елемента *Tl* та разлика доста велика, те „полупречници“ износе 5,83 и 5,89.

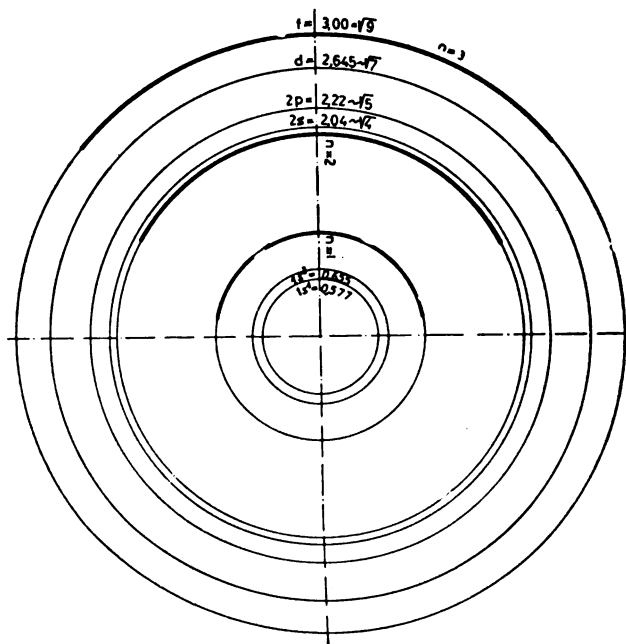
Из напред изложеног видимо да се површинама кругова $n_{ef} \cdot n + (n - 1)^2$ могу упоредно приказати положаји спољашњих електрона у атому. Део те површине изван круга $(n - 1)$, т.ј. прстен $n_{ef} \cdot n$ садржи спектроскопску карактеристику електрона — ефективни квантни број $-i$ те на тај начин такво приказивање има извесну посредну везу са стварношћу.

На сликама 2 и 2а покушано је да се помоћу кругова полупречника $\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n - 1)^2}$ претстави распоред електрона код хелијума и литијума у основном и у ексцитованим стањима, о којима ће бити речи у даљем излагању.

Слика 4 претставља покушај да се читав периодички систем

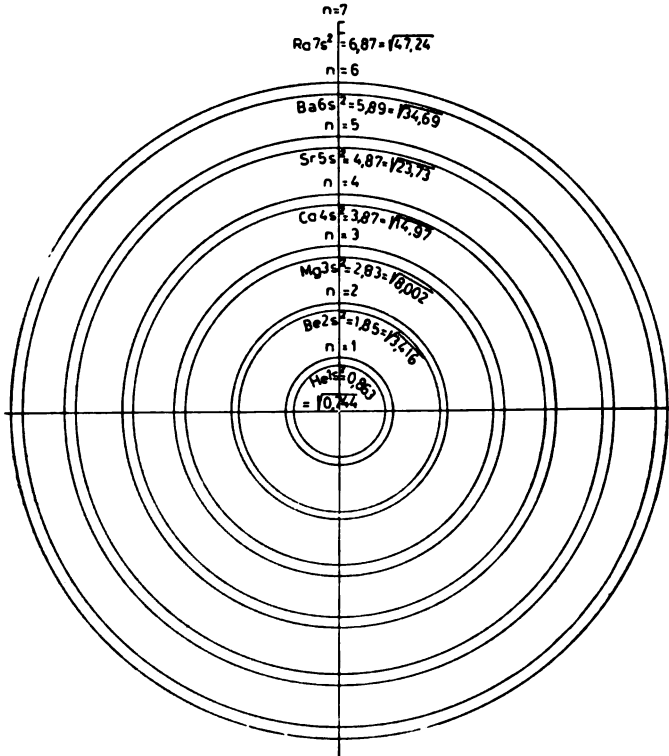


Слика 2 Abbildung
 Схема хелијума — Schema des Heliums



Слика 2а Abbildung
 Схема

први и последњи елементи једне периоде. Кругови елемената прве и друге групе, који имају s -електроне у спољашњем омотачу ($l=0$) показани су у равни XZ (која се на слици не види),



Слика 3 Abbildung

Схема оптичких елемената земноалкалних метала
Schema des Leuchtelektrons der Erdalkalimetalle

док сви остали електрони (са p , d и f -електронима у спољашњем омотачу) — на одговарајућим нивоима ($l = 1, 2$ и 3) рачунајући од центра координатног система (замишљеног центра атома), тако да њихови кругови не леже у равни XZ , већ косо. Ово је наравно само схематски приказ периодног система у коме је распоред елемената извршен према два квантна броја n и l , али без обзира на то што нису узети у обзир спин и моменти — ипак претставља донекле одраз стварности, јер величина полупречника $\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n-1)^2}$ садржи у себи ефективни квантни број. Дебљим линијама на нивоима l означена су места за остале елементе, али пошто електрони тих елемената имају друге моменте него што их имају први и последњи елементи у периоди ($l = n - 1$), њих би требало показати на одговарајућим нивоима $l < n - 1$. Док

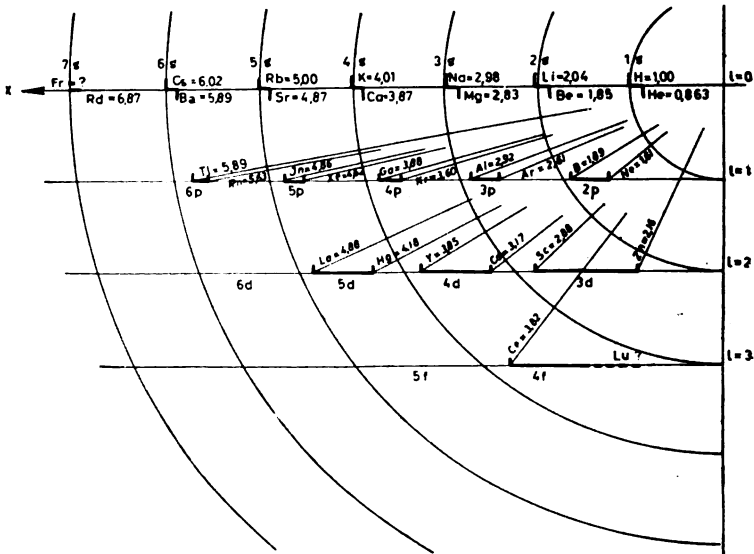
види на схеми, а то је несумњиво последица повећања редног броја елемента у границама једне периоде.

Таблица 4 Tabelle

Ефективни квантни бројеви натријума (n_s и n_p)
Effektive Quantenzahlen des Natriums (n_s und n_p)

n	n_{ef}	$n_{ef} \cdot 3$	$(n-1)^2$	$n_{ef} \cdot 3 + (n-1)^2$
3 s	1,6272	4,8816	4	8,8816
4 s	2,6432	7,9296	4	11,9296
5 s	3,6480	10,944	4	14,944
6 s	4,6502	13,951	4	17,951
7 s	5,652	16,956	4	20,956
8 s	6,649	19,947	4	23,947
9 s	7,65...	22,95	4	26,95
3 p	2,1174	6,3522	4	10,3522
4 p	3,133	9,399	4	13,399
5 p	4,1391	12,4173	4	16,4173
6 p	5,1417	15,4251	4	19,4251
7 p	6,1435	18,4305	4	22,4305
8 p	7,1446	21,4338	4	25,4338
9 p	8,145	24,435	4	28,435

Досадашње излагање односи се искључиво на основна стања електрона појединих елемената. У ексцитованим стањима електрони имају друге ефективне квантне бројеве и тиме цео задатак постаје сложенији.



Слика 4 Abbildung

Периодни систем елемената према ефективним квантним бројевима
Das periodische System durch effektive Quantenzahlen dargestellt

У табелици 4 сврстана су ексцитована стања натријума при порасту n и то: $3s, 4s, 5s \dots 3p, 4p, 5p \dots$

Из тога се види да се добивене „површине“ све више приближују целим бројевима, јер n_{ef} расте са порастом n , те је могуће да код довољно великог n достиже величину $(n-2) + 0,666$, као што смо претпоставили да је $n_{ef} 1,666 = \frac{5}{3}$.

Даљим упоређивањем ефективних квантних бројева у ексцитованом стању опажамо да је у f -стању ефективни квантни број скоро увек приближно једнак 4. (Изузетак чини баријум I).

Аналого образцу $\frac{n^2 - (n-1)^2}{n}$, који смо применили код алкал-

них метала, написаћемо образац: $\frac{(n+1)^2 - (n-1)^2}{n}$, чији бројитељ

такорећи одговара двоструком кружном прстену рачунајући од круга полупречника $(n-1)$. Тај је израз, као што се лако можемо уверити, увек једнак 4

$$\frac{n^2 + 2n + 1 - n^2 + 2n - 1}{n} = \frac{4n}{n} = 4.$$

То наводи на помисао да без обзира на то какав положај заузима електрон у основном стању — у f -стању он се приближује кругу полупречника $(n+1)$. Остала ексцитована стања заузимају положај између кругова полупречника n и $(n+1)$ (таблица 5).

Таблица 5 Tabelle

Ефективни квантни бројеви алкалних метала у ексцитованим стањима
Effektive Quantenzahlen der Alkalimetalle in angeregten Zuständen

	n	n_{ef}	$n_{ef} \cdot n$	$(n-1)^2$	$n_{ef} \cdot n + (n-1)^2$	$\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n-1)^2}$
					<i>np</i> - стање	
<i>Li</i>	2	1,966	3,932	1	4,932	2,22
<i>Na</i>	3	2,116	6,348	4	10,348	3,217
<i>K</i>	4	2,232	8,928	9	17,928	4,234
<i>Rb</i>	5	2,28	11,40	16	27,40	5,234
<i>Cs</i>	6	2,362	14,172	25	39,172	6,258
					<i>nd</i> - стање	
<i>Li</i>	2	2,999	5,998	1	6,998	2,645
<i>Na</i>	3	2,99	8,97	4	12,97	3,601
<i>K</i>	4	2,854	11,416	9	20,416	4,518
<i>Rb</i>	5	2,767	13,835	16	29,835	5,462
<i>Cs</i>	6	2,548	15,288	25	40,288	6,347
					<i>nf</i> - стање	
<i>Li</i>	2	4,00	8,00	1	9,00	3,00
<i>Na</i>	3	3,99	11,97	4	15,97	3,996
<i>K</i>	4	3,99	15,96	9	24,96	4,995
<i>Rb</i>	5	3,989	19,945	16	33,945	5,995
<i>Cs</i>	6	3,977	23,862	25	48,862	6,990

У табlici 5 сврстани су ефективни квантни бројеви алкалија n_p , n_d и n_f . Док су код основног стања разлике између n_{df} и n биле приближно једнаке 2, код p -стања оне се крећу око 2,5 а код f -стања око 4. Према томе је ефективни квантни број у p -стању за око 0,5 већи од s -стања код алкалија. D -стање не покорава се увек том правилу, већ се n_d почев од калијума смањује, т.ј. тамо где у периодном систему долазе на ред d -елементи (иза калијума и калцијума).

Таблица 6 *Tabelle*

Ефективни квантни бројеви хелијума и земноалкалних метала у ексцитованим стањима — Effektive Quantenzahlen des Heliums und der Erdalkalimetalle in angeregten Zuständen

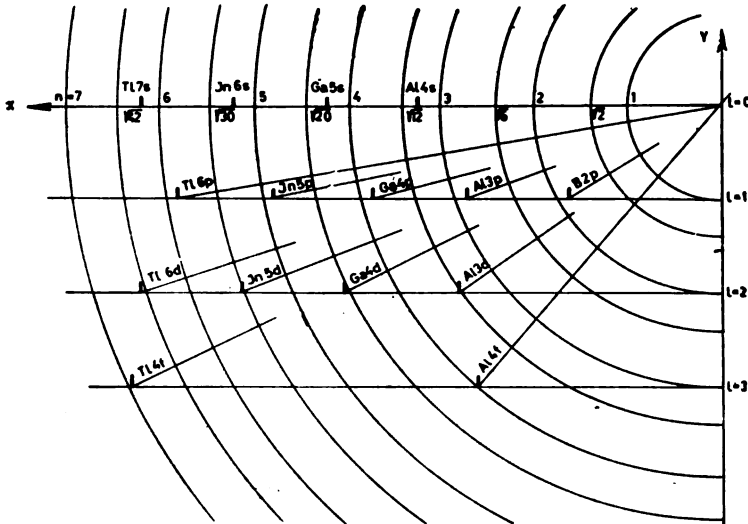
	n	n_{ef}	$n_{ef}\cdot n$	$(n-1)^2$	$n_{ef}\cdot n + (n-1)^2$	$\sqrt{n_{ef}\cdot n + (n-1)^2}$
<i>nd</i> -стање						
<i>He</i>	1	2,01	2,01	0	2,01	1,41
		1,938	1,938		1,938	1,39
<i>Be</i>	2	1,436	2,872	1	3,872	1,968
<i>Mg</i>	3	2,03	6,09	4	10,09	3,176
		1,66	5,00		9,00	3,00
<i>Ca</i>	4	2,068	8,272	9	17,272	4,155
		1,793	7,172		16,172	4,021
<i>Sr</i>	5	2,128	10,640	16	26,640	5,161
		1,863	9,315		25,315	5,031
<i>Ba</i>	6	2,139	12,834	25	37,834	5,151
		1,924	11,544		36,544	6,042
<i>Ra</i>	7	2,273	15,911	36	51,911	7,205
		1,95	13,65		49,65	7,047
<i>nf</i> -стање						
<i>He</i>	1	2,978	2,978	0	2,978	1,725
		2,969	2,969		2,969	1,722
<i>Be</i>	2	3,193	6,386	1	7,386	2,718
		2,89	5,780		6,78	2,604
<i>Mg</i>	3	2,681	8,043	4	12,043	3,470
		2,829	8,487		12,487	3,534
<i>Ca</i>	4	2,000	8,000	9	17,00	4,123
		1,846	7,784		16,784	4,097
<i>Sr</i>	5	2,063	10,315	16	26,315	5,129
		1,991	9,955		25,995	5,099
<i>Ba</i>	6	1,893	11,358	25	36,358	6,029
		1,824	10,944		35,944	5,995
<i>Ra</i>	7	2,079	14,553	36	50,553	7,110
		1,95	13,65		49,65	7,047
<i>nf</i> -стање						
<i>He</i>	1	4,000	4,00	—	4,00	2,00
<i>Be</i>	2	—	—	1	—	—
<i>Mg</i>	3	3,96	11,88	4	15,88	3,985
<i>Ca</i>	4	3,97	15,88	9	24,88	4,988
		4,145	20,725		36,725	6,060
<i>Sr</i>	5	3,912	19,560	16	35,560	5,963
		2,854	17,124		42,124	6,4903
<i>Ba</i>	6	—	—	—	—	—

Таблица 7 Tabelle

Ефективни квантни бројеви p^1 електрона код елемената групе Al у ексци-
тованим стањима — Effektive Quantenzahlen der p^1 Elektronen der Erdmetalle
in angeregten Zuständen

	n	n_{ef}	$n_{ef} \cdot n$	$(n-1)^2$	$n_{ef} \cdot n + (-1)^2$	$\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n-1)^2}$
				$(n+1) s$ - стање		
Al	(4) 3	2,187	6,561	4	10,561	3,2497
Ga	(5) 4	2,156	8,634	9	17,624	4,1981
In	(6) 5	2,218	11,090	16	27,090	5,2049
Tl	(7) 6	2,195	13,170	25	38,170	6,1786
				nd - стање		
Al	3	2,631	7,893	4	11,893	3,4485
Ga	4	2,841	11,364	9	20,364	4,5225
In	5	2,825	14,125	16	30,125	5,4886
Tl	6	2,898	17,388	25	42,388	6,5106
				nf - стање		
Al	3	3,97	11,910	4	15,910	3,99
Ga	4					
In	5					
Tl	6	3,975	23,850	25	48,850	6,99

Као што се види из таблице 7 код елемената групе алуми-
нијума код којих је p -стање основно у d -стању опет се појав-
љује правилност. „Полупречници“ се разликују за јединицу, а



Слика 5 Abbildung

Схема спољашњих електрона елемената групе Al
Schema der äusseren Elektronen der Erdmetalle in angeregten Zuständen

Недостатак података за ексцитована стања код прелазних елемената и ретких земаља не дозвољава да се и њихови квантни бројеви обраде на горњи начин.

И з в о д

Ефективни квантни бројеви алкалија n_{ef} , помножени са одговарајућим водониковим квантним бројем n дају величине које се међусобно разликују скоро за две јединице (таблица 1) и могу се приближно обухватити обрасцем $\frac{n^2 - (n-1)^2}{n} = 2 - \frac{1}{n}$.

Графички се те величине могу претставити као површине кружних прстенова чији се полупречници $\sqrt{n_{ef} \cdot n + (n-1)^2}$ разликују за јединицу (сл. 1.). Код осталих низова елемената који имају сличну структуру електронског омотача ти се „полупречници“ такође разликују скоро за јединицу (таблица 2 и 3). Код елемената код којих започиње изградња новог електронског нивоа (p, d, f), та величина износи приближно $(n-1) + \sqrt{3/4}$, код осталих мање — према повећању наелектрисања језгра у границама једне периоде периодног система.

У ексцитованом стању „полупречници“ се разликују за јединицу у p и f -стањима, док код d -стања то правило важи само донекле (таблице 5—7). Пошто скоро у свим случајевима ефективни квантни број за f -стање има величину око 4, може се изразити обрасцем: $\frac{(n+1)^2 - (n-1)^2}{n} = 4$, те графички приказати кругом полупречника $(n+1)$ (сл. 2 и 5).

Према томе се ефективни квантни бројеви елемената поковају извесним законитостима. Познате правилности код H -атома само су специјални случај те опште законитости.

Виша педагошка школа
Институт за педологију
Сарајево

Примљено 18 јула 1957

Z U S A M M E N F A S S U N G

EINE METHODE DER INTERPRETATION DER EFFEKTIVEN QUANTENZAHLEN

von

SERGIJE BELJAJEV

Durch die Multiplizierung der effektiven Quantenzahlen der Alkalimetalle mit entsprechenden Wasserstoffquantenzahlen bekommt man Größen die sich um 2 unterscheiden (Tabelle 1). Diese Zahlen kann man mit der Formel $-\frac{n^2 - (n-1)^2}{n} = 2 - \frac{1}{n}$ ausdrücken und gra-

phisch als Kreisringflächen vom Halbdurchmesser $\sqrt{n_{\text{eff}} \cdot n + (n-1)^2}$ darstellen (Abb. 1).

Bei anderen Elementenreihen, die eine ähnliche Elektronenstruktur haben, unterscheiden sich die Grössen $\sqrt{n_{\text{eff}} \cdot n + (n-1)^2}$ auch ungefähr um 1 (Abb. 3, Tabellen 2 und 3).

Die bekannten Gesetzmässigkeiten bei Wasserstoffatomen kann man als einen Sonderfall betrachten ($n_{\text{eff}}=1, n=1, n-1=0$).

Diese Regel gilt auch für angeregte p- und f-Zustände der Elektrone, für den d-Zustand—nur teilweise (Tab. 5—7, Abb. 5).

Die effektiven Quantenzahlen des f-Zustandes kann man mit der Formel $\frac{(n+1)^2 - (n-1)^2}{n} = 4$ ausdrücken und graphisch als Kreise von Halbdurchmesser $(n+1)$ darstellen.

Höhere pädagogische Schule
Institut für Pedologie
Sarajevo

Eingegangen den 18. Juli 1957

Литература

- 1) *Егерій Цон, Хок Лојар*, Уџбеник физичке хемије, Београд, 1947
- 2) *Kauser, H.*, Handbuch der Spectroskopie, II Band, Leipzig, 1902
- 3) *Rabinowitsch, E., Thilo, E.*, Periodisches System, Geschichte und Theorie, Stuttgart, 1090
- 4) *Сиркин, И. К. Гјайкина, М. Е.*, Хемијска веза и структура молекула, Београд, 1957
- 5) *Сујек, И.*, Теоријска физика и структура материје, II издање, Загреб, 1951
- 6) *Landolt—Börnstein*, Physikalisch chemische Tabellen, 1-I, 1950
- 7) *Белажев, С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 21, I (1956), 22, 2 (1957)

ПРИЛОГ ИЗУЧАВАЊУ ФАКТОРА ОД КОЈИХ ЗАВИСИ РАСПОДЕЛА ПОТЕНЦИЈАЛА У ЕЛЕКТРОЛИТУ. I.

од

ИВАНА БАЈАЛОВИЋА и ОЛГЕ ВИТОРОВИЋ

Досада је објављен релативно мали број радова који се односе на испитивање расподеле потенцијала у електролиту. Испитивања су извођена с једне стране да се упознају геометриски утицаји на расподелу потенцијала, а с друге стране да се дође до општих математичких извода који би водили рачуна о свим факторима који имају утицаја на расподелу потенцијала у електролиту за време електролизе.

У својим радовима разни аутори цитирају разне факторе који утичу на ову расподелу, сем геометриских. На пример *Kangro* и *Wagner* (1) сматрају да на расподелу утичу јони, њихово наелектрисање, покретљивост и међусобно дејство. *Schriever* са својим сарадницима *Reed*-ом (2) и *Ferguson*-ом (3) даје низ кривих градијент потенцијала — међуелектродно растојање, које својим различитим обликом показују зависност расподеле од природе јона. *Piontelli* и *Bianchi* (4) сматрају да на расподелу утиче састав раствора, евентуалне примесе и њихова концентрација, природа електрода и услови на њима, температура, величина укупне струје и време електролизе.

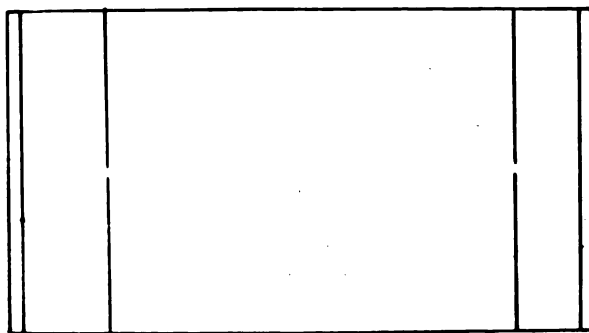
Насупрот овим радовима стоје радови *Adams*-а (5) и *Lukens*-а (6) који сматрају да је расподела у електролиту иста као и у металном листу. *Lukens* добија за разне електролите при разним потенцијалским разликама (од 2—40 V), али при истим геометриским условима, увек исте расподеле као у танком металном листу. Ови радови одбацују утицај природе електролита и температуре, па чак и утицај електродних процеса.

Поред ових постоји и низ радова у којима се употребљава наизменична струја, чиме се опет занемарује утицај поларизације, ако се закључци на тај начин добивени преносе на електролизу једносмисленом струјом.

Раније смо истакли миљење да само поларизација електрода утиче на расподелу потенцијала у електролиту. поред геометриских

цијала, искључујући утицај промене ових фактора на поларизацију електрода.

Да бисмо искључили већ познат утицај поларизације електрода (8), а не желећи да у том циљу применимо досада често употребљаване методе помоћу наизменичне струје или металног листа (сматрамо да адекватност ових метода тек треба доказати), начинили смо неполаризовану электроду на тај начин, што смо оба електродна простора одвојили изолатором од главног дела електролизера, остављајући отвор ширине 1 mm као везу између електродних простора са електролитом у електролизеру (сл. 1).

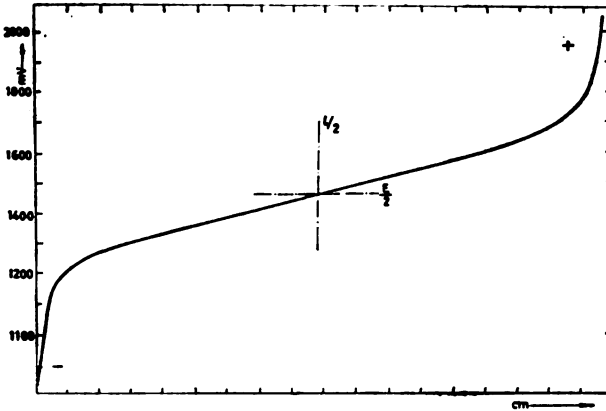


Слика 1 Figure

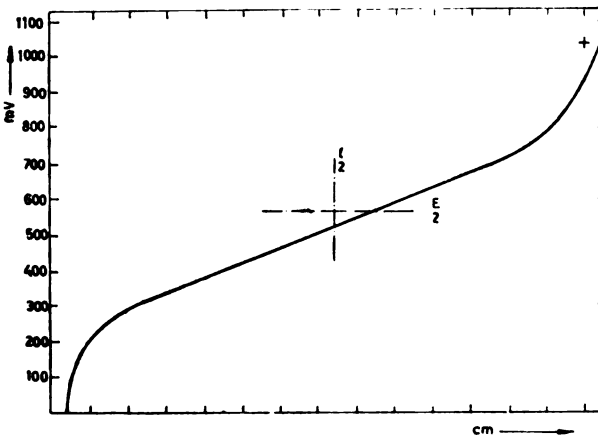
Ови узани отвори, као што показују следећи експерименти, понашају се као неполаризоване електроде. Према томе пошто је на овај начин искључен утицај поларизације електрода на расподелу потенцијала, остаје да она може да зависи још једино од природе јона (покретљивости, наелектрисања и међусобног дејства), концентрације и температуре. Расподела потенцијала по линији од једног до другог отвора одређивана је помоћу сонде са хоризонталним пресеком, од метала чији се јон налази у раствору. Потенцијалске разлике мерене су помоћу пехаметра Radiometer 3 (7).

Расподела потенцијала је одређивана у растворима сребро-нитрата и куприсулфата у концентрацијама $0,1\text{ M}$ и $0,01\text{ M}$. Електроде су прављене од сребра, бакра, а такође и од платине и то разних дужина, без обзира на јон у раствору. Под јединим условом да је потенцијалска разлика у електролиту између оба отвора увек иста, без обзира на то од кога метала су електроде и колике су дужине, који је јон у раствору и колика је концентрација, увек се добија иста расподела потенцијала претстављена на сл. 2. Из слике се види да је крива потпуно симетрична,

Да бисмо прешли са криволиниске расподеле потенцијала на праволиниску направили смо преграду са 24 отвора ширине 2 mm. Пошто је ова преграда захватила целу ширину суда, она је претстављала неполаризовану електроду која има површину



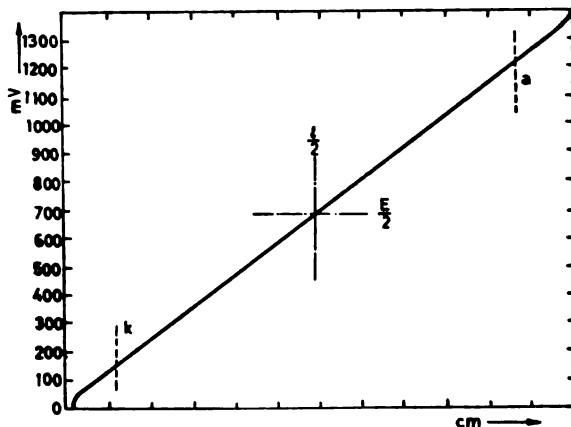
Слика 2 Figure



Слика 2a Figure

једнаку пресеку електролита. У ранијем саопштењу (8) показали смо да се у оваквом случају добија праволиниска расподела потенцијала, све до дифузионих слојева уз електроде. Права на сл. 3 између k и a где су постављене преграде, показује да је расподела потенцијала између неполаризованих електрода (пре-

Из приказаних експеримената се изводи закључак, да на расподелу потенцијала у електролиту не утиче специфична проводљивост електролита, ни његова концентрација, зато што је расподела између преграда била увек иста, иако је мењана и концентрација и електролит. Пошто температура утиче на специфичну проводљивост, а ова не утиче на расподелу потенцијала, то значи да температура не може утицати на расподелу потенцијала



Слика 3 Figure

у електролиту. Ово се слаже са нашим експериментима које смо изводили између 10 и 30°. Из овог закључујемо да на расподелу потенцијала у електролиту, сем геометриских, утичу, само посредно, они фактори који мењају поларизацију електролита и тек због промене поларизације долази до промене распореда еквивалентности.

И з в о д

Да би се избегао већ познати утицај електродне поларизације (8) на расподелу потенцијала, направљене су неполаризоване електроде на тај начин што су електроде одвојене изолаторском преградом од осталог дела електролита, а на прегради је направљен узан усправни отвор који је претстављао неполаризовану электроду. Крива расподеле потенцијала (сл. 1) показује симетричну расподелу потенцијала, између отвора, и праволинијску расподелу на сл. 2 без обзира на врсту јона и концентрацију раствора.

SUMMARY

CONTRIBUTION TO STUDIES OF FACTORS INFLUENCING
THE DISTRIBUTION OF POTENTIAL IN ELECTROLYTE I

by

IVAN BAJALOVIĆ and OLGA VITOROVIC

In order to avoid the already well known influence of electrodes' polarization (8) on distribution of potential, unpolarized electrodes were constructed in such a way that spaces of anodes and cathodes were separated by partitions from other electrolytes. These partitions have a vertical slit of 1 mm or a row of holes all along the partition (figure 1). The curve of distribution of the potential between slit (figure 2) and the straight line show that the distribution of the potential is always equal, no matter which metal is used for electrodes, what is the concentration of electrolyte or the temperature.

Pharmaceutical Faculty
Institute for Physical Chemistry
Beograd

Received August 18, 1956

Литература

- 1) Kangro, W., Wagner, K. M., Z. Elektrochem., **43**, 119 (1937)
- 2) Reed, C. A., Schriever, W., J. Chem. Phys., **17**, 935 (1949)
- 3) Schriever, W., Ferguson, E. E., J. Chem. Phys., **19**, 609 (1951)
- 4) Piontelli, R., Bianchi, G., Gazzeta Chimica Italiana, **79**, 646 (1949)
- 5) Adams, W. G., Proc. Royal Soc., **24**, 1 (1876)
- 6) Lukens, H., J. Elektrochem. Soc., **67**, (1935)
- 7) Тушунџић, П. С., Бајаловић, И., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 257 (1957)
- 8) Тушунџић, П. С., Бајаловић, И., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 275 (1957)

1880

ПРИЛОГ ИЗУЧАВАЊУ ФАКТОРА ОД КОЈИХ ЗАВИСИ РАСПОДЕЛА ПОТЕНЦИЈАЛА У ЕЛЕКТРОЛИТУ. II.

од

ИВАНА БАЈАЛОВИЋА и МИЛАНА ПАЈЕВИЋА

Показали смо раније (1) да на расподелу потенцијала у електролиту не утичу природа јона, тј. њихова релативна брзина, концентрација и температура, односно да посредно утичу само они фактори од којих зависи поларизација електрода (2).

У овом раду желимо да докажемо да расподела потенцијала у електролиту не зависи ни од густине струје на електроди, уколико промена густине струје не изазива промену поларизације електроде.

Експериментални део

За мерење месног потенцијала у електролиту служили смо се методом и апаратуром, која је детаљно описана и продискутована у једном од ранијих саопштења (3).

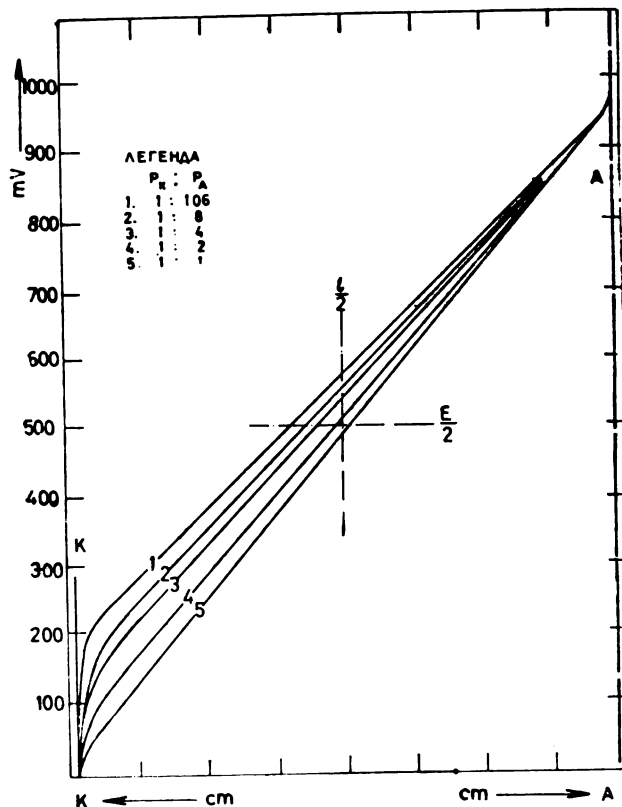
Мерење смо изводили у повратним системима $(^{+})Ag/Ag^{+}/Ag^{(-)}$, са раствором $0,01 M AgNO_3$ при електромоторној сили од $1000 mV$. Расподела потенцијала у електролиту ван дифузионих слојева је праволинијска ако је електрично поље успостављено у електролиту хомогено у погледу расподеле струје (2). Овај услов је испуњен ако суд има паралелопипедан облик, са електродама које заузимају целе површине наспрамних страна. У том случају и густине струје на тим електродама су једнаке.

Ако се дужина једне електроде смањује, смањиваће се и њена површина, док ће густина струје на тој електроди да расте.

Утицај промене дужине катодe на расподелу потенцијала и положај $E/2$ приказан је на слици 1 и табlici 1, (у табlici је са + означено померање $E/2$ од средине према аноди а са — према катоди).

Са смањењем површине електроде расте густина

На слици 2 дат је положај $E/2$ у зависности од односа површине катоде и аноде. Удаљавање $E/2$ од средине суда тежи једном граничном положају са смањњем односа површина електрода.



Слика 1 Figure

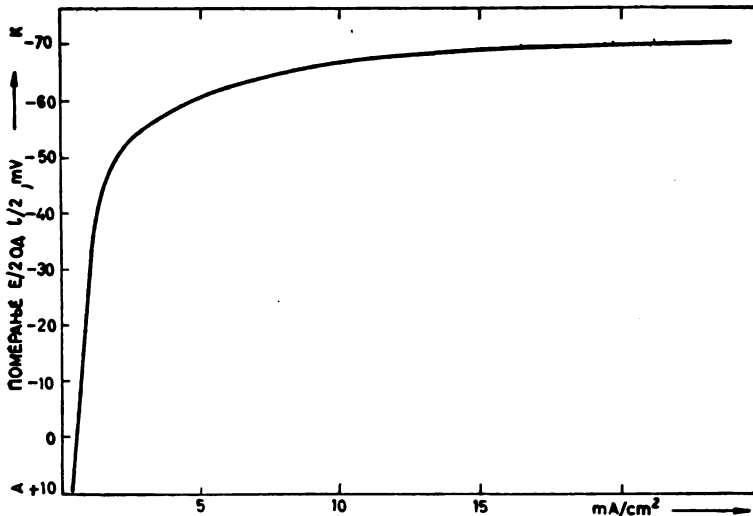
Таблица 1 Table

Електролит Electrolyte	Pa : Pk	Положај анодe Place of the anode	Померање $E/2$ Displacement of $E/2$	D (mA cm ²)
0,01 M Ag NO ₃	106:1	50	-70	2,3800
" "	8:1	50	-52	0,2190
" "	4:1	50	-37	0,1159
" "	2:1	50	-10	0,0682
" "	1:1	50	+ 5	0,0347

У овим експериментима мењају се два фактора: геометриски облик чија је последица промена густине струје у електролиту и густина струје на електроди.

Да бисмо испитали евентуални утицај промене густине струје на електроди на расподелу потенцијала у електролиту, извели смо следеће огледе.

У стакленом суду чије су димензије $390 \times 170 \text{ mm}$, са раствором $0,01 \text{ M AgNO}_3$ висине 30 mm , анода је имала дужину краће



Слика 2 Figure

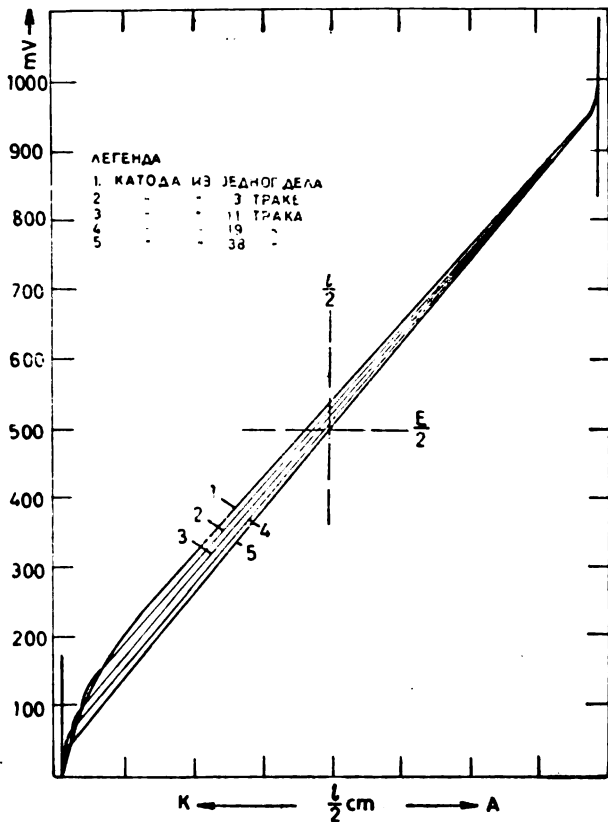
стране, док је катода у свих пет експеримената имала укупну дужину једнаку једној трећини дужине аноде, и то у № 1 катода је постављена на средину стране према аноди, у № 2 катода је подељена на три једнака дела од којих је један постављен у средину суда, а друга два на крајеве исте стране, у № 3 катода је издељена у 11 трака правилно распоређених, а № 4 и № 5 на 19 одн. 38 трака правилно распоређених дуж стране према аноди. У свим случајевима расподела потенцијала снимана је дуж праве која спаја средине обеју страна.

Из слике 3, на којој је претстављена расподела потенцијала у свих пет случајева, види се да је успон криве у близини катоде утолико стрмији уколико је катода издељена у већи број трака, а у исто време расподела потенцијала све је ближа праволинијској расподели. Из података у табл. 2 види се да се положај $E/2$ почев од првог експеримента помера у правцу аноде, да у петом случају заузме положај који одговара праволинијској

Закључак

У првој групи експеримената, са порастом дужине катоде расподела густине струје у електролиту све је хомогенија, док је расподела потенцијала ближа праволиниској, а густина струје на катоди се смањује.

У другој групи експеримената, дељењем катоде на више трака, постизан је исти геометрички ефекат као и у првој групи



Слика 3 Figure

повећавањем дужине катоде, тј. постигло се да густина струје у електролиту буде хомогена, али у овом случају без промене густине струје на катоди, јер укупна површина катоде, а и јачина струје, остају константне. Када се катода издели у више трака, онда је градијент потенцијала уз сваку траку велики, па се смањује са удаљавањем од ње. Око сваке траке постоје еквипотенцијале које се завршавају на зиду суда са обе њене стране, и тек даље од траке еквипотенцијале се спајају у једну изломљену криву. Ово је разлог зашто је расподела потенцијала криволиниска при малом броју трака, иако су оне распоређене по целој

ширини стране. Уколико је број трака већи, утолико еквипотенцијале ближе катода постају континуалне и праволинијски распоређене. У случају са 38 трака распоређених дуж целе стране, иако је ефективна површина такве катоде једнака једној трећини дужине стране, практично се постиже ефекат као да је цела страна суда покривена континуалном електродом. Ово показују

Таблица 2 Table

Електролит Electrolyte	Бр. трака из којих је састављена катода Number of ribbons constituting the cathode	Померање $E/2$ Displacement of $E/2$	D_2 (mA/cm ²)
0,01 n AgNO ₃	1	-45	0,1
	3	-27	
	11	-15	
	19	-10	
	38	- 2	

практично исте расподеле потенцијала на слици 1 за однос 1 : 1 и слици 3 за 38 трака. У последњем случају густина струје на катода је трипут већа од густине на аноди, па ипак то нема за последицу разлику у расподели потенцијала у катодном и анодном простору.

Ови огледи показују да расподела потенцијала не зависи од густине струје на електроди, уколико ова не мења њену поларизацију. Познато је да разни интервали густине струје утичу различито на величину наднапона. Експерименти на слици 1 и 3 показују да утицај густина струје са којима је рађено на наднапон, лежи испод границе осетљивости употребљене методе. Из овога закључујемо да уочене промене расподеле потенцијала нису проузроковане променом наднапона, која би била проузрокована овим променама густине струје.

Из изложеног закључујемо да расподела потенцијала под датим условима зависи од геометријских параметара и густине струје у електролиту (2), а не зависи од густине струје на електроди.

Извод

Експериментима показаним на слици 1 и 3 и у табл. 1 и 2 доказује се да расподела потенцијала у електролиту при електролизи, не зависи од густине струје на електроди, уколико ова не мења њену поларизацију, већ зависи само од геометријских

SUMMARY

CONTRIBUTION TO STUDIES OF FACTORS INFLUENCING
THE DISTRIBUTION OF POTENTIAL IN ELECTROLYTE. II.

by

IVAN BAJALOVIĆ and MILAN PAJEVIĆ

The fig. 1 and 2 as well as tab. 1 and 2 show that the potential distribution in electrolyte during electrolysis is independent on the electrode current density, if this current density does not change the polarisation of electrode, but depends on the geometrical parameters as well as the current density in the electrolyte.

Pharmaceutical Faculty
Institute for Physical Chemistry
Beograd

Received August 18, 1956

Литература

- 1) *Бажаловић И., Вићоровић О.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23—24**, 123 (1958— 959)
- 2) *Тушунџић, П. С., Бажаловић, И.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 275 (1957)
- 3) *Тушунџић, П. С., Бажаловић, И.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 257 (1957)

УТИЦАЈ ГВОЖЂА НА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЈУ АЛКАЛИЗОВАНЕ ЦЕЛУЛОЗЕ

од

АЛЕКСАНДРА ХОРОВИЦА и НАДЕЖДЕ НИКИЋ

Веома важан раздео у процесу производње вискозе је намерна деполимеризација ланчастог молекула целулозе која се изводи, уствари, из два разлога. Прво, да би се повећала хемиска активност целулозе, повећањем приступачности алкохолних хидроксилних група на глукопиранозним јединкама, и тиме олакшало њено ксантогеновање; друго, да би се смањило вискозитет раствора ксантогената ради лакшег предења влакна вискозе.

Деполимеризација се врши на алкализованој целулози, која садржи још извесну количину раствора натријумхидроксида, деловањем кисеоника из ваздуха — дакле, такозваном деполимеризацијом у алкалној средини или, како се у технологији назива, претходним сазревањем.

Додавање оксидационих средстава ради убрзавања деполимеризације алкализоване целулозе (5, 6, 7, 10, 11, 12, 21) претставља покушаје да се претходно сазревање изведе већ у току самог алкализовања; да се, дакле, уштеди један посебан радни раздео. Мада се и при овом начину оксидације врши деполимеризација у алкалној средини, такозвана сензибилизувана деполимеризација, ми је само узгред помињемо јер нас овде интересује само деполимеризација у алкалној средини појачана каталитичким деловањем јона гвожђа.

О преносиоцу кисеоника у облику случајно присутне или намерно додате соли гвожђа има мало података у литератури (2, 3, 4, 8, 14, 15). Међутим, ова убрзана оксидација целулозе утолико је значајнија што је на основу оксидо-редукционог процеса довољна веома мала количина соли гвожђа да се оствари оксидација знатне количине целулозног материјала.

Постоје неки патенти (3, 4) у којима се предлаже убрзавање сазревања алкализоване целулозе додавањем соли гвожђа.

се обично налазе у нашој домаћој каустичној соди. Другим речима, хтели смо да утврдимо утицај оних количина гвожђа које силом прилика, без намерног додавања, преко употребљене каустичне соде, улазећи у целулозни материјал при алкализовању, утичу на сазревање. Поред тога сваки целулозни материјал, па чак и памучни линтерси, већ и сам садржи мање или веће количине гвожђа које уноси у процес сазревања и при употреби најчистије каустичне соде.

Експериментални део

За испитивање смо употребили:

1. небелене памучне линтерсе (*Hercules Powder*).
2. белене памучне линтерсе (*Peter Temming*),
3. домаћу сулфитну целулозу са 94% α -целулозе (оплемењену у Вевчу),
4. домаћу сулфитну целулозу за 92% α -целулозе (оплемењену у Вевчу),
5. страну оплемењену сулфитну целулозу (*Brown*) са 92,5% α -целулозе.

Пре свега је требало утврдити сопствени, тј. првобитни садржај гвожђа у наведених 5 врста целулозног материјала.

Разарање целулозног материјала, ради одређивања садржаја гвожђа, превођење добијених неорганских састојака у раствор (18) и колориметрирање раствора (13, 19) извођено је на исти начин код свих проба, тј. код полазног материјала без додатка соли гвожђа и код проба које су потапане у растворе соли гвожђа све већих концентрација.

Садржај гвожђа у полазном целулозном материјалу, који смо утврдили нашим испитивањима, наведен је у табlici 1.

Таблица 1 Table

Првобитни садржај гвожђа у употребљеном целулозном материјалу
Original Iron Content in Cellulosic Material used for the Investigations

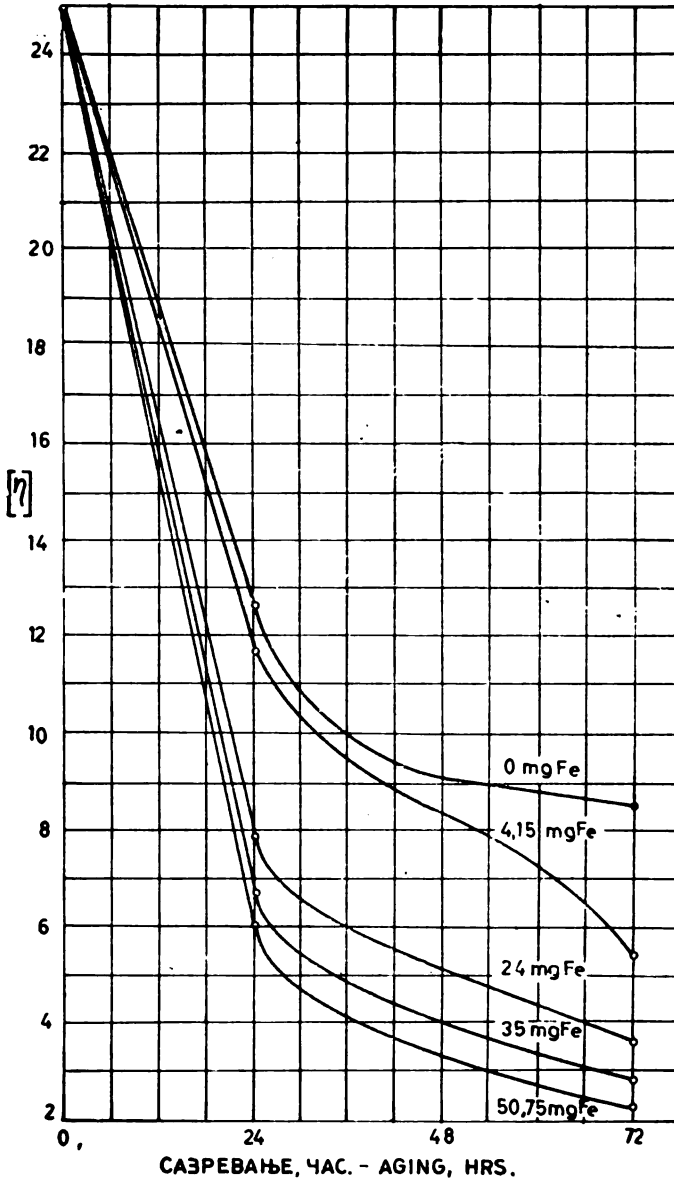
Врста целулозног материјала Sample	Садржај гвожђа Iron content %	Примедба Remarks
1	0,00271	Средња вредност од три одређивања Mean value from three determinations " " "
2	0,00305	
3	0,00288	
4	0,00271	
5	0,00575	

Као што се види из таблице 1, сви употребљени целулозни материјали садрже извесну количину гвожђа. Најмање небелени памучни линтерси, 0,00271%, а највише страна целулоза марке *Brown*, 0,00575%.

Потапањем целулозног материјала у растворе соли гвожђа познатих различитих концентрација добијан је материјал различитог садржаја гвожђа. Овај је алкализован, оцеђен на одређен, истоветан однос и подвргаван сазревању под истим условима као и полазни материјал без додатка гвожђа. Трајање алкализовања, концентрација раствора натониумхидроксида и температура

материјалу одређивали смо фотоколориметром помоћу сулфосалицилне киселине (13, 19) на основу баждарне криве.

Садржај гвожђа у алкализованом материјалу при сазревању кретао се од сопственог садржаја (означен на сликама са 0) до највише



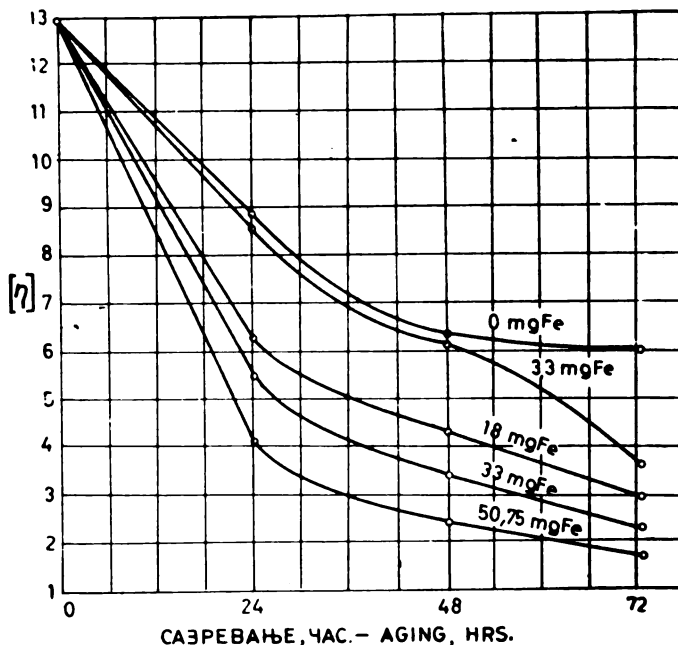
Слика 1 Figure

Зависност својственог вискозитета набањених полимерних штипова (*Novulac*)

51,75 mg на 100 g целулозног материјала, тј. до приближно 0,05 %, срачу-
нато на апсолутно сув целулозни материјал. За сваки целулозни материјал
изведена су испитивања са пет различитих садржаја гвожђа у наведеном
интервалу.

Алкализовање на собној температури, у трајању од 10 минута, изво-
ђено је увек са истом количином 20% -ног раствора натријумхидроксида, а
однос цеђења је износио 3,6. Сазревање је извођено у отвореном термостату
на 25° и трајало је 24 часа, 48 часова и 72 часа. После сазревања материјал
је темељно пран до потпуног одвајања натријумхидроксида, сушен 24 часа
на 105° и затим држан у ексикатору изнад калцијумхлорида до даљег
испитивања.

Деполимеризација целулозе при сазревању утврђивана је одређивањем
својственог вискозитета (intrinsic viscosity), $[\eta]$. У ту сврху целулозни
материјал је превођен у нитрат по опште препоручиваној методи коју су
дали *Alexander и Mitchell* (1), јер се сматра да се при том начину нитровања
целулозни материјал практично не деполимеризује.

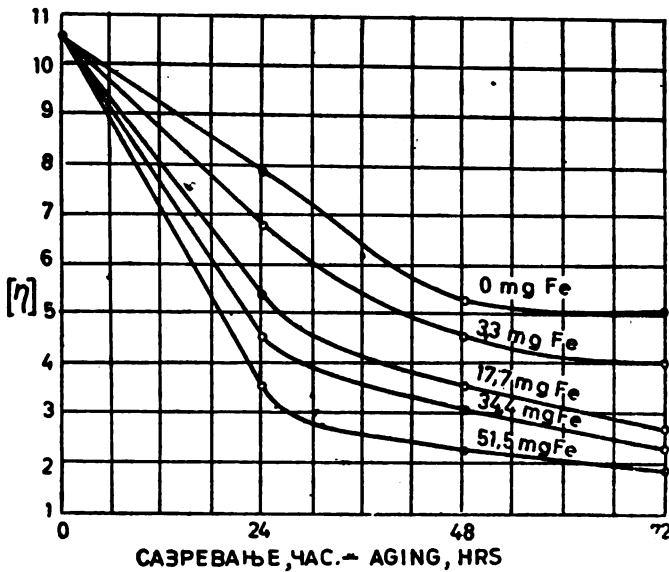


Слика 2 Figure

Зависност својственог вискозитета бељених памучних линтерса (*Peter Temming*) од трајања сазревања при различитом садржају гвожђа.

Dependence of the intrinsic viscosity of bleached cotton linters
(*Peter Temming*) with various iron content on the time of aging.

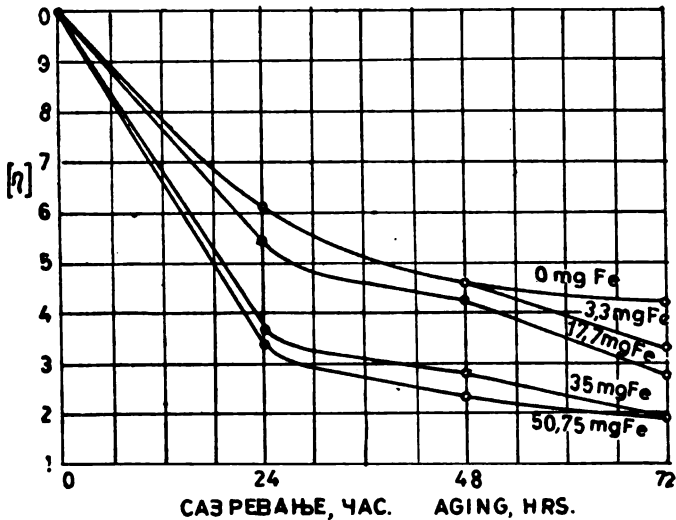
Релативни вискозитет раствора нитрата целулозе у етилацетату мерен
је Оствалдовим капиларним вискозиметром на $25^{\circ} \pm 0,05$ у концентрације



Слика 3 Figure

Зависност својственог вискозитета домаће оплемењене целулозе од трајања сазревања при различитом садржају гвожђа.

Dependence of the intrinsic viscosity of Yugoslav purified dissolving pulp with various iron content on the time of aging.

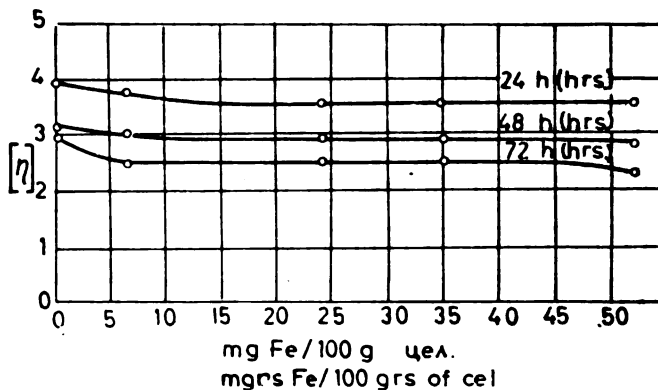


Слика 4 Figure

Зависност својственог вискозитета домаће оплемењене целулозе од трајања сазревања при различитом садржају гвожђа.

Дискусија резултата

На 11 слика и у 1 табlici графички је приказан утицај додатка соли гвожђа на обим деполимеризације целулозног материјала, изражен падом својственог вискозитета у јединици времена (сл. 1—5), односно у зависности од садржаја гвожђа (сл. 1a—5a).



Слика 5 Figure

Зависност својственог вискозитета оплемењене целулозе (Brown) од трајања сазревања при различитом садржају гвожђа.

Dependence of the intrinsic viscosity of purified dissolving pulp (Brown) with various iron content on the time of aging.

Упоредно посматрање сл. 1—5 показује, пре свега, да се код свих испитаних целулоза највећи пад појављује у току прва 24 часа, а затим се обим деполимеризације код свих испитаних врста целулозе нагло смањује. Код неких врста целулозе, на пример памучни линтерси (сл. 1), пад својственог вискозитета показује и после 24 часа сазревања још увек приметнију стрмину.

Интересантна чињеница која се види на овим сликама јесте у томе што је почетни пад својственог вискозитета, за прва 24 часа, утолико већи уколико је виши првобитни степен полимеризације нетретираног материјала. Ова појава се лепо слаже за схватањима Staudinger-а (20), Husemann-а (9) и других истраживача (16, 17) да се при деполимеризацији целулозе првенствено скрађују дугачки молекули, тј. да у ланчастом молекулу целулозе постоје, на одређеним растојањима, осетљивија места која се много лакше, односно брже, кидају. Даља интересантна чињеница је да све испитане целулозе после 72 часа

Таблица 2 Table

Почетни својствени вискозитет испитиваних целулозних материјала и крајње вредности после најдужег сазревања (72 часа) и највећег додатка гвожђа (50 mg на 100 g апс. сувог материјала).

Initial Intrinsic Viscosity of Investigated Cellulosic Materials and Final Values After Longest Aging (72 hrs.) and Greatest Addition of Iron (50 mgrs./100 grs. of Bone Dry Material).

Врста целулозног материјала Sample*)	1	2	3	4	5
Почетни својствени вискозитет Initial intrinsic viscosity	25	13	10,5	10	4,5
Крајњи својствени вискозитет Final intrinsic viscosity	2,3	1,65	1,85	1,95	2,6

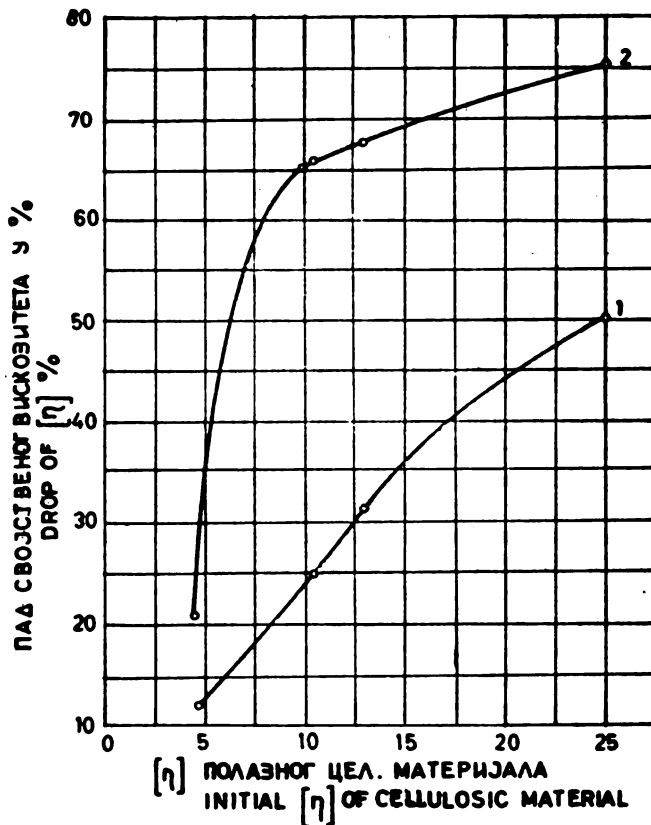
*) The cellulosic materials are the same as presented in the figures 1—5.

Да бисмо показали да се целулоза при сазревању утолико јаче д полимеризује уколико је виши првобитни степен полимеризације, приказали смо на сл. 6 пад својственог вискозитета алкализоване целулозе у процентима после прва 24 часа сазревања у зависности од првобитног својственог вискозитета при максималном додатку од 50 mg гвожђа на 100 g апсолутно суве целулозе (крива 2), а упоредо смо приказали пад својственог вискозитета истог материјала после истог времена без додатка гвожђа (крива 1). Ту се још и види да присуство гвожђа при сазревању најмање утиче на целулозу са ниским почетним степеном полимеризације, тј. ниским својственим вискозитетом.

Слике 1a — 5a, које приказују зависност степена деполимеризације од количине додатог гвожђа, изгледа, на први поглед, као да показују различит утицај гвожђа на деполимеризацију разних целулоза при сазревању. Међутим, ток кривих је, у суштини, код свих испитаних целулозних материјала исте природе.**)

Највећи пад степена полимеризације, изражен и овде у облику својственог вискозитета, са највећим додатком гвожђа, показује се, наравно, код најдужег, изведеног, трајања сазревања од 72 часа. Он на сл. 1a — 5a износи 73, 72, 63, 54 и 25% према почетним вредностима. Пад је, дакле, утолико већи штогод је већи полазни степен полимеризације целулозног материјала. Најстрмији је на почетку, тј. код најмањих додатака гвожђа, нарочито код трајања сазревања од 72 часа, и такође

Битно је, да су, према сл. 1а—5а, за деловање гвожђа као преноснога кисеоника довољне веома мале количине гвожђа, око 5 mg/100 g апс. сувог целулозног материјала, којима се већ постиже извесна гранична вредност степена деполимеризације, тако да присуство већих количина гвожђа више не изазива



Слика 6 Figure

Пад својственог вискозитета, у процентима, у зависности од својственог вискозитета полазног целулозног материјала.

Трајање сазревања: 24 часе

- 1: без додатка гвожђа,
2: са 50 mg гвожђа на 100 g апс. сувог целулозног материјала.

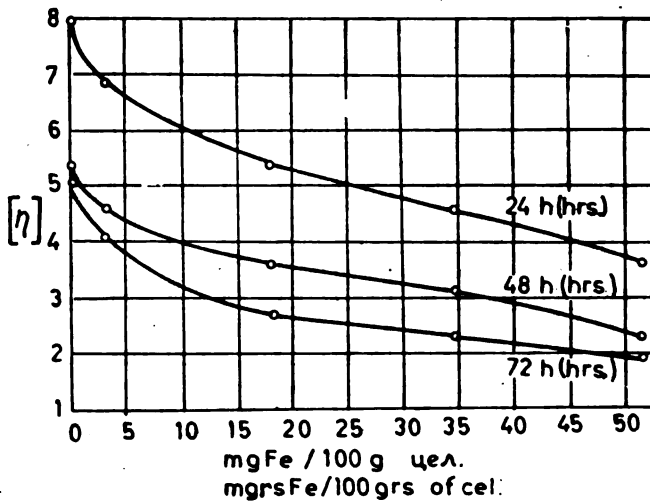
Drop of intrinsic viscosity, per cent, plotted against the intrinsic viscosity of the original cellulose material.

Aging: 24 hrs

- 1: without addition of iron,
2: with 40 mg of iron/100 g of cellulose material (bone dry).

знатније повећање деполимеризације. Опет се показује да је тај

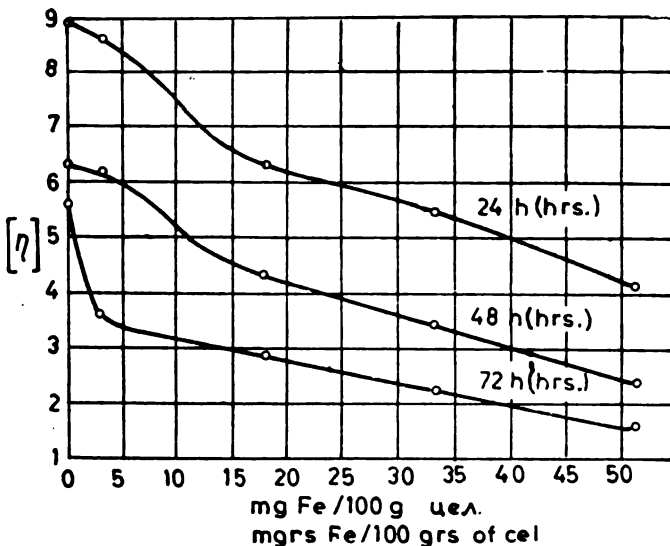
испитивања су се, међутим, односила само на један једини целулозни материјал. Наши резултати, које смо приказали на сл. 1 потпуно се слажу са њиховим.



Слика 1a Figure

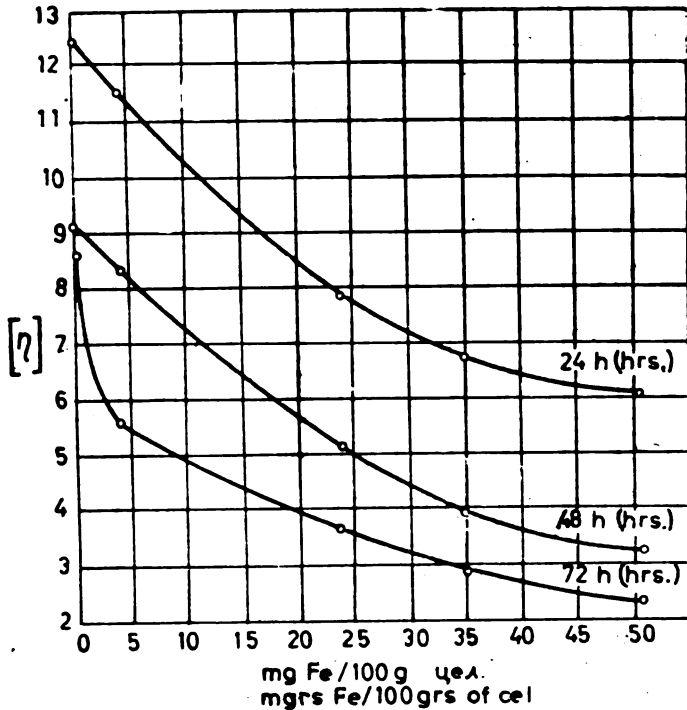
Зависност својственог вискозитета небелењих памучних линтера (*Hercules Powder*) од садржаја гвожђа при различитом трајању сазревања.

Dependence of the intrinsic viscosity of unbleached cotton linters (*Hercules Powder*) on iron content and different time of aging.



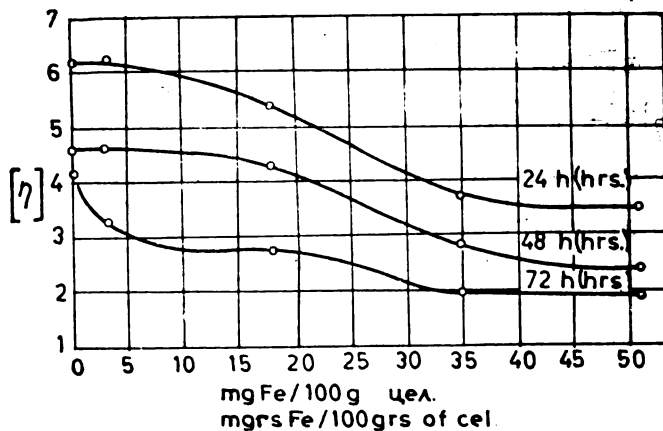
Слика 2a Figure

Зависност својственог вискозитета белењих памучних линтера



Слика 3a Figure

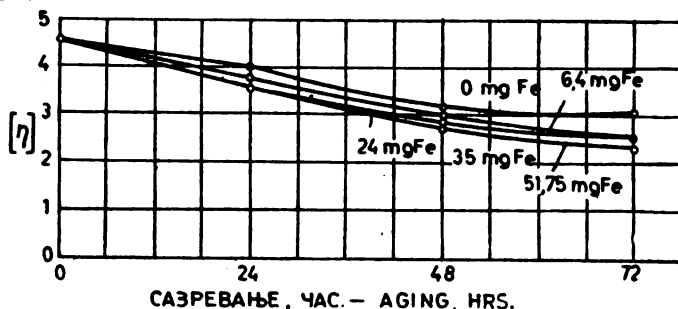
Зависност својственог вискозитета домаће оплемењене целулозе од садржаја гвожђа при различитом трајању сазревања.
Dependence of the intrinsic viscosity of Yugoslav purified dissolving pulp on iron content and different time of aging.



Слика 4a Figure

Зависност својственог вискозитета домаће оплемењене целулозе од садржаја гвожђа при различитом трајању сазревања.
Dependence of the intrinsic viscosity of Yugoslav purified dissolving pulp on iron content and different time of aging.

Не упоређујући понашање целулозних материјала различитог степена полимеризације они нису добили слику о зависности брзине и обима деполимеризације од почетног степена полимеризације материјала, па према томе нису могли ни да дођу до нашег резултата, да се, у крајњој линији, код истих додатака гвожђа и истог трајања сазревања добија приближно исти својствени вискозитет без обзира на врсту употребљеног целулозног материјала.



Слика 5a Figure

Зависност својственог вискозитета оплемењене целулозе (Brown) од садржаја гвожђа при различитом трајању сазревања.

Dependence of the intrinsic viscosity of purified dissolving pulp (Brown) on iron content and different time of aging.

Изложени резултати наших испитивања скоро би могли да наметну закључак да при раду са техничким натријумхидроксидом који садржи толико гвожђа да ће алкализована целулоза садржавати око 50 mg гвожђа на 100 g апсолутно сувог целулозног материјала, нема смисла радити са скупом целулозом високог степена полимеризације, јер наведени садржај гвожђа снижава, већ и после 24 часа сазревања, степен полимеризације свих испитаних целулоза на приближно исти степен полимеризације, тј. својствени вискозитет око 4, осим небелених памучних линтерса, који иначе не долазе у обзир за производњу вискозе.

И з в о д

Изведена су испитивања утицаја гвожђа на деполимеризацију алкализоване целулозе при претходном сазревању, да би се утврдио утицај садржаја гвожђа наше домаће каустичне соде на производњу вискозе.

Испитано је понашање небелених и белених страних памучних линтерса и оплемењене домаће и стране сулфитне целулозе.

Садржај гвожђа у алкализованој целулози при сазревању

у трајању од 24, 48 и 72 часа. Пад степена полимеризације утврђиван је одређивањем својственог вискозитета испитиваног материјала у облику нитрата раствореног у етилацетату.

Утврђено је да је пад степена полимеризације највећи у току прва 24 часа сазревања, и то утолико већи штогод је већи степен полимеризације испитаног целулозног материјала, а затим тежи, већом или мањом брзином, опет у зависности од почетног степена полимеризације, једној константној вредности.

Већ после 24 часа сазревања својствени вискозитет, мерило за степен полимеризације, пада код свих испитаних целулоза, осим код небелених памучних линтерса, на приближно исту вредност, око 4, а после 72 часа сазревања својствени вискозитет свих испитаних целулоза, без обзира на почетни степен полимеризације, износи око 2.

Показало се, с друге стране, да највећи пад степена полимеризације изазивају већ врло мале количине гвожђа (око 5 *mg* на 100 *g* целулозног материјала), којима се постиже извесна гранична вредност степена полимеризације, тако да већи садржај гвожђа више не изазива знатније снижење степена полимеризације. И овде се показало да је утицај већих количина гвожђа све мањи штогод је мањи почетни степен полимеризације целулозног материјала.

Технолошки факултет
Завод за органску хемиску технологију
Београд

Примљено 15 јула 1958

S U M M A R Y

THE INFLUENCE OF IRON ON THE DEPOLIMERIZATION OF ALKALICELLULOSE

by

ALEKSANDAR HOROVIC and NADEŽDA NIKIĆ

Investigations have been carried out on the influence of iron on the depolymerization of alkalicellulose during aging. The materials investigated were unbleached and bleached cotton linters and purified dissolving pulp (sulfite).

The iron content of the alkalicelluloses during aging varied between the content of the cellulosic materials themselves (2.7 — 6.7 mgrs.) and the addition of 50 mgrs./100 grs. of bone-dry cellulosic material. The alkalization was performed, in the same way with all materials. by 20% caustic soda solution and the aging at 25°C.,

It was found that the greatest drop of the D.P. occurred during the first 24 hrs. of aging, being by so much greater the higher the initial D.P. of the investigated cellulosic material was, and then tending, with higher or lesser speed, towards a constant value, again dependent on the initial D.P. of the cellulosic material.

Already after 24 hrs. of aging the intrinsic viscosity of all investigated cellulosic materials, except the unbleached cotton linters, attains approximately the same value, i.e. about 4; after 72 hrs. this value becomes about 2, regardless, of course, of the initial value of D.P., for all investigated cellulosic materials.

It turned out, on the other hand, that the greatest drop of the D.P. has already been caused by very small quantities of iron (about 5 mgrs./100 grs. of cellulosic material), reaching so a limiting value of the D.P., so that further quantities of iron do not cause a more significant decrease of the D.P. In this case too the influence of greater quantities of iron was by so much smaller the lower the initial D.P. of the cellulosic material was.

Faculty of Technology
Institute of Organic Chemical Technology
Beograd

Received July 15, 1958

Литература

- 1) *Alexander, J. W., Mitchell, L. R.*, Anal. Chem., **21**, 1497 (1949)
- 2) *Bartell, E. F., Cowling, H.*, Ind. Eng. Chem., **34**, 607 (1942)
- 3) *Courtaulds Limited*, DRP 323.784
- 4) *Courtaulds Limited*, DRP 323.785
- 5) *Dörr, R. E.*, Kunstseide u. Zellwolle, **22**, 99, 278 (1940)
- 6) *Dörr, R. E.*, Angew. Chem., **53**, 13, 292 (1940)
- 7) *Dörr, R. E.*, Wochbl. Papierfabr., **72**, 363, 373 (1941)
- 8) *Hocker, H. A., Ritter, H. B., MacLaren, M. F.*, US Pat. 2,079.120
- 9) *Husemann, E.*, Kolloid-Z., **98**, 319 (1942)
- 10) *Jentgen, H.*, Kunstseide u. Zellwolle, **20**, 449 (1938)
- 11) *Jurisch, J.*, Kunstseide u. Zellwolle, **23**, 266 (1941)
- 12) *Jurisch, J.*, Angew. Chem., **54**, 305 (1941)
- 13) *Lange, B.*, Kolorimetrische Analyse. Berlin 1944
- 14) *Lottermoser, A., Wultsch, F.*, Kolloid-Z., **83**, 180 (1938)
- 15) *Masamitsu, N., Yoshiharu O.*, C. A., **46**, 6379 g (1952)
- 16) *Pacsu, E.*, Textile Research J., **17**, 33, 405 (1947)
- 17) *Pacsu, E., Hiller, L. A. Jr.*, Textile Research J., **16**, 243 (1943)
- 18) *Sieber, R.*, Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- u. Papier-Industrie. Springer-Verlag, Berlin 1951. Str. 560
- 19) *Snell, F., Snell, T. C.* Colorimetric Methods of Analysis. D. van Nostrand Co., Inc. New York. 3d. ed. 1951
- 20) *Staudinger, H., Sohn, W. A.*, Ber., **72**, 1712 (1939)
- 21) *Wanner* ..

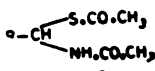
СИНТЕЗА МЕШОВИТИХ ДИЈЕДИЊЕЊА АЛДЕХИДА И КЕТОНА II.

(1) *o*-, *m*- и *p*- АРИЛИДЕН-ТИОАМИДИ

од

КСЕНИЈЕ СИРОТАНОВИЋ

Продужујући наш рад на синтези мешовитих диједињења алдехида и кетона, испитивали смо утицај различитих супституената у орто-, мета- и пара-положају на добивање арилиден-тиоамида:



I

који се, као што је познато (1) добивају кондензацијом ароматичних алдехида с тиосирћетном киселином и ацетамидом.

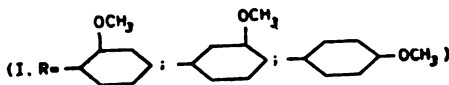
За синтезу *o*-, *m*- и *p*-супституисаних арилиден-тиоамида употребили смо следеће алдехиде:

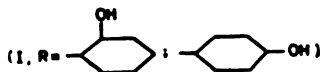
o-, *m*- и *p*-метокси-бензалдехид,
o-, *m*- и *p*-оксибензалдехид,
o-, *m*- и *p*-хлорбензалдехид и
o-, *m*- и *p*-нитробензалдехид.

Кондензације смо вршили на обичној температури у присуству концентроване хлороводоничне киселине употребљавајући еквимолекулске количине алдехида, тиосирћетне киселине и ацетамида.

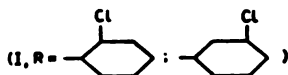
На овај начин смо успели да добијемо следеће арилиден-тиоамиде:

o-, *m*- и *p*- метокси-бензилиден-тиоамид

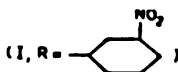




o- и *m*-хлор-бензилиден-тиоамид



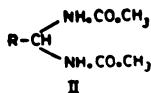
m-нитро-бензилиден-тиоамид (1)



Од наведених алдехида нису реаговали *m*-окси-, *p*-хлор и *o*- и *p*-нитро-бензалдехид.

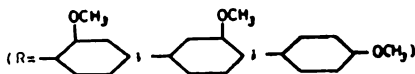
Од награђених арилиден-тиоамида најбољи приноси су добивени код орто-изомера (од 54-70%), затим код мета (од 27-54%) а најслабији код пара-изомера (од 30-46%). Брзина реакције при добивању тиоамида опада од орто- ка пара-изомеру, најбрже реагују орто-супституисани бензалдехиди а најспорије или никакo пара-изомери, изузев код нитро-бензалдехида где је добивен само мета-изомер. Исто тако је запажено да арилидентииоамиди теже постају уколико је супституент у бензоловом језгру употребљеног алдехида електронегативнији. Тако су напр. с метоксибензалдехидом добивена сва три изомерна тиоамида, с хлорбензалдехидом орто- и мета- а с нитро-бензалдехидом само мета-изомер.

Према подацима из литературе од поменутих алдехида са ацетамидом реагује већина алдехида (под различитим кондензационим условима) градећи бисамиде:

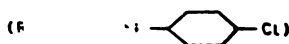


Тако су описани:

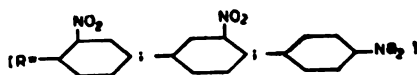
o-, *m*- и *p*-метокси-бензилиден-бисамид (2)



o- (3) и *p*-хлор-бенцен-бисамид (4)

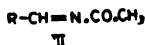
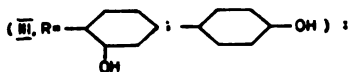


o- (5), *m*- и *p*-нитробензилиден-бисамид (6)



Брзина реакције и приноси при добивању описаних арилиден-бисамида расте од орто ка пара изомеру (6).

Pandya и сарадници (7, 8) наводе да од оксибензалдехида с ацетамидом реагује орто и параизомер, при чему се не добивају бисамиди, него *o*- и *p*-оксибензилиден-ацетамиди



а метаизомер уопште не реагује с ацетамидом.

Међутим према *Paulson*-у и *Mersereau*-у (10), *o*-оксибензалдехид, под другим условима кондензације, даје врло мало бисамида т.т. 175-180°, што по тачки топљења не би одговарало бисамиду, јер као што се види из таблице 1, бисамиди имају високе тачке топљења (од 206°-272°), а и разлика у тачкама топљења између бисамида и тиамида се креће у интервалу од 66°-102°, док би код *o*-оксибензилиден-бисамида и тиамида ова разлика у тачки топљења износила свега 13°.

Како *m*-хлор-бензилиден-бисамид није био познат, то смо га ми наградили кондензујући *m*-хлорбензалдехид с ацетамидом у присуству анхидрида сирћетне киселине према *Стефановић*-у и сарадницима (4) и добили га у приносу од 77.5%.

Упоредујући реактивност супституисаних ароматичних алдехида при кондензацијама с тиосирћетном киселином и ацетамидом и при кондензацијама са самим ацетамидом, према свему изложеном, види се да од наведених алдехида једино сва три изомерна метоксибензалдехида реагују с тиосирћетном киселином и ацетамидом дајући одговарајуће тиамиде. Од хлорбензалдехида орто и метаизомер дају тиамиде а пара не реагује, а од нитробензалдехида реагује једино метаизомер дајући тиамид. Што се тиче бисамида познати су бисамиди сва три метокси-, хлор и нитробензалдехида. Од оксибензалдехида с тиосирћетном киселином и ацетамидом реагују орто- и параизомер дајући тиамиде, а са ацетамидом реагују исто тако орто и параизомер али се при томе добивају бензилиденацетамиди (формула III) а не бисамиди. а метаизомер оксибензалдехида

Брзина реакције и приноси при добивању тиоамида и бисамида се исто тако разликују. Док брзина реакције и приноси код тиоамида опадају од орто ка параизомеру, дотле код бисамида расту од орто ка параизомеру.

Таблица I Table

Алдекид Aldehyde	Бисамид Bisamide		Тиоамид Thio-amide		Бистриан Bisthiane	
	Т. топлъ. M. p.	Принос Yield	Т. топлъ. M. p.	Принос Yield	Т. топлъ. M. p.	Принос Yield
Бензалдекид Benzaldehyde	240—45°	71.5 %	142—3°	41 %	148—9°	31.6 %
<i>o</i> -Окси-бензалдекид <i>o</i> -Hydroxy-benzaldehyde	* (175—180°)		166—7°	54 %	Није познат Unknown	
<i>m</i> -Окси <i>m</i> -Hydroxy-	Не реагује No reaction		Не реагује No reaction		" "	
<i>p</i> -Окси <i>p</i> -Hydroxy-	*		178—9°	30 %	" "	
<i>o</i> -Метокси <i>o</i> -Methoxy-	223°	49 %	156—7°	63 %	Не реагује No reaction	
<i>m</i> -Метокси <i>m</i> -Methoxy-	206°	54 %	126°	54 %	Не реагује No reaction	
<i>p</i> -Метокси <i>p</i> -Methoxy	224—231°	54 %	155—56°	46 %	Није познат Unknown	
<i>o</i> -Хлор <i>o</i> -Chlor-	Нису дати подаци No data given		169—72°	70 %	Не реагује No reaction	
<i>m</i> -Хлор <i>m</i> -Chlor-	243°	77.5 %	145°	27 %	Није познат Unknown	
<i>p</i> -Хлор <i>p</i> -Chlor-	274—5° 47.8 %		Не реагује No reaction		Не реагује No reaction	
<i>o</i> -Нитро <i>o</i> -Nitro-	231°	48 %	Не реагује No reaction		Није познат Unknown	
<i>m</i> -Нитро <i>m</i> -Nitro-	236—256°	74 %	154°	45 %	Није познат Unknown	
<i>p</i> -Нитро <i>p</i> -Nitro-	272°	61 %	Не реагује No reaction		Није познат Unknown	

* Добивају се бензилиден-ацетамиди (формула III)

* Hydroxy benzylidene-acetamides are obtained


Интересантно је напоменути да је од диједињења с тио-сирћетном киселином познато само једињење с бензалдекидом, ди-тио-ацетил-бензалдекид (11), односно бензилиден-бистриан (1):

и да покушај да с неким од поменутих алдехида (*o*- и *m*-метокси и *o*- и *p*-хлор-бензалдехидом) добијемо под истим условима кондензације [у присуству конц. хлороводоничне киселине (1)] одговарајуће дидеривате с тиосирћетном киселином засада није дао жељене резултате.

Добивени тиоамиди су безбојна, кристална тела, с изузетком *o*-хлор-бензилиден-тиоамида који је жућкасто обојен. Тачке топљења тиоамида се крећу у интервалу од 145—171°. Лако се растварају у ацетону, теже у алкохолу, тешко у води и етру.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане


1. *o*-Метокси-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 6.8 g (1/20 мола)

o-метокси-бензалдехида, 3.4 g (1/20 мола) ацетамида и 3.8 g (1/20 мола) тиосирћетне киселине добивено је 8.0 g (63 %) сирове супстанце, т. т. 153—5°. Прекристалисано из етилалкохола, т. т. 156°.

Анализа за $C_{12}H_{14}O_2NS$

Изречувано: C, 56.91; H, 5.92; N, 5.53

Нађено: C, 57.39; H, 6.08; N, 5.99.


2. *m*-Метокси-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 4.4 g (1/30

мола) *m*-метоксибензалдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 2.0 g (1/30 мола) ацетамида, после 48 часова стајања, добивено је 4.6 g (54 %) сирове супстанце, т. т. 121—4°. Прекристалисано из етанола, т. т. 126°.

Анализа за $C_{12}H_{14}O_2NS$

Изречувано: C, 56.91; H, 5.92; N, 5.53

Нађено: C, 56.95; H, 6.06; N, 5.54.


3. *p*-Метокси-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 4.4 g (1/30

мола) *p*-метокси-бензалдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 2.0 g (1/30 мола) ацетамида, после стајања од 3 дана, добивено је 3.9 g (46 %) сирове супстанце, т. т. 135—8°. Прекристалисано из етанола, т. т. 155—6°.


Анализа за $C_{12}H_{14}O_2NS$

Изречувано: C, 56.91; H, 5.92; N, 5.53

Нађено: C, 57.01; H, 6.00; N, 5.33.

4. *o*-Окси-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 4.1 g (1/30 мола)

салицилалдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 2.0 g :
после стајања преко ноћи, добивено је 4.3 g (54 %) сирове
супстанце, т. т. 146°


5. *p*-Окси-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 4.1 g (1/30 мола)

p-окси-бензалдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 2.0 g (1/30 мола) ацетамида, стајањем преко ноћи, добијено је 2.4 g (30%) сирове супстанце, т. т. 169—170°. Прекристалисано из етанола, т. т. 178—9°.

Анализа за $C_{11}H_{13}O_2NS$

Израчунато: C, 55.23; H, 5.43; N, 5.85

Нађено: C, 55.71; H, 5.56; N, 5.39.


6. *o*-Хлор-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 7.0 g (1/20 мола)

o-хлор-бензалдехида, 3.8 g (1/20 мола) тиосирћетне киселине и 3.0 g (1/20 мола) ацетамида, после 48 часова стајања, добијено је 9.1 g (70%) сирове супстанце, т. т. 159—163°. Прекристалисано из етанола, жућкасто обојени кристали, т. т. 169—172°.

Анализа за $C_{11}H_{11}O_2NSCl$

Израчунато: C, 51.26; H, 4.66; N, 5.43

Нађено: C, 51.40; H, 4.92; N, 4.74.


7. *m*-Хлор-бензилиден-тиоамид (I, R = ) Из 4.7 g (1/30 мола)

m-хлор-бензалдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 2.0 g (1/30 мола) ацетамида, добијено је после стајања од 3 дана, 2.3 g (27%) сирове супстанце, т. т. 127—30°. Прекристалисано из етанола, т. т. 145°.

Анализа за $C_{11}H_{11}O_2NSCl$

Израчунато: C, 51.26; H, 4.66; N, 5.43

Нађено: C, 51.27; H, 4.73; N, 5.35.

8. *m*-Хлор-бензилиден-бисамид (II, R = ) 4.7 g (1/30 мола) *m*-

хлор-бензалдехида, 7.9 g (4 x 1/30 мола) ацетамида и 15 ml анхидрида сирћетне киселине загревано је 2 часа на воденом купаталу. Затим је производ процеђен и испиран етром. Добијено је 6.2 g (77.5%) сирове супстанце, т. т. 242°. Прекристалисано из етанола, т. т. 243°.

Анализа за $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$

Израчунато: N, 11.64

Нађено: N, 11.37.

Све микроанализе наведене у овом раду извршила је Радмила Димитријевић, асистент Хемиског института Природно-математичког факултета, на чему јој и овом приликом захваљујемо.

И з в о д

Испитиван је утицај различитих супституената у орто, мета и пара положају на добивање арилидентоамида. При томе је запажено да брзина реакције и принос при добивању арилидентоамида опадају од орто ка параизомеру и да се тиамиди утолико теже добивају уколико употребљени алдехид садржи електронегативнији остатак у језгру.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 14 јула 1958

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF THE MIXED BIS-COMPOUNDS OF THE ALDEHYDES AND KETONES. II.

O-, M- AND P-ARILIDEN THIO-AMIDES

by

KSENIJA SIROTANOVIC

A study was made of the effect of various substituents in ortho, metha and para position on the preparation of aryliden thio-amides. Thereby it was observed that the speed of the reaction and the yield in the preparation of thio-amides decreased from ortho to para isomer, and that the thio-amides are more difficult to obtain in as much as the aldehyde used contained the more electronegative rest in the benzene ring.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 14, 1958

Литература

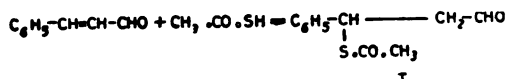
- 1) *Сиротиновић, К.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 219 (1956)
- 2) *Mehra, R. K., Pandya K. C.*, Proc. Indian Acad. Sci., **10A**, 285 (1939); C. A., **34**, 1981² (1940)
- 3) *Bhatnager, G., Pandya C.*, Proc. Indian Acad. Sci., **24**, 487 (1946); C. A., **41**, 3774 (1947)
- 4) *Сидефановић, Б., Бојановић, Ј., Ванђел, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 511 (1955)
- 5) *Ittyerah, P. I., Pandya K.*, Proc. Indian Acad. Sci., **15A**, 6—10 (1942); C. A., **36**, 6144⁶ (1942)
- 6) *Ittyerah, P. I., Pandya, K.*, Proc. Indian Acad. Sci., 258-63 (1942); C. A. **37**, 2725⁷ (1943)
- 7) *Pandya, K., Sodhi, T.*, Proc. Indian Acad. Sci., **7A**, 361-8 (1938); C. A., **32**, 7434 (1938)
- 8) *Manzur, M., Pandya, K.*, Proc. Indian Acad. Sci., **10A**, 282-4 (1939); C. A., **34**, 1980⁸ (1940)
- 9) *Mehra, R. K., Pandya, K.*, Proc. Indian Acad. Sci., 279-81 (1939); C. A., **34**, 1980⁷ (1940)
- 10) *Paulson, M. C., Mersereau, J. M.*, Trans. Illinois State Acad. Sci., **47**, 94-6 (1955); C. A., **50**, 233^f (1956)
- 11) *Bongartz, J.*, Ber., **19**, 1934 (1886)

АДИЦИЈА ТИОСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ НА НЕЗАСИЋЕНЕ АЛДЕХИДЕ

од

КСЕНИЈЕ СИРОТАНОВИЋ и МИЛКЕ БАЈЛОН

Према *Brown*-у и сарадницима (1) тиосирћетна киселина се лако адира на незасићене алдехиде у присуству бензоилпероксида или аскаридола и то у β-положај, при чему се добијају адисиони производи у врло добрим приносима. Тако напр. цимталдехид реагује с тиосирћетном киселином дајући β-ацетилтио-β-фенилпропалдехид (I) у скоро квантитативном приносу:



Међутим цимталкохол уопште не реагује с тиосирћетном киселином а естар цимталкохола и сирћетне киселине, динамил-ацетат, даје врло мало адисионог производа (1).

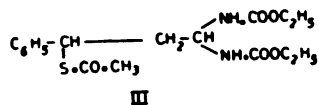
Да бисмо испитали како се адисионе особине незасићених алдехида мењају кад је алдехидна група блокирана, покушали смо да адирамо тиосирћетну киселину на различита диједињења цимталдехида, као што су: цимтилиден-бисамид, бисуретан и бискарбамид.

При овим покушајима утврдили смо да се тиосирћетна киселина не адира него се при томе диједињења разлажу.

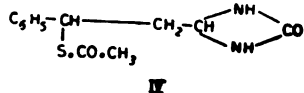
Како нам адисија на овај начин није пошла за руком, то смо покушали да истовремено извршимо и адисију тиосирћетне киселине на двогубу везу алдехида и наградио диједињење. Тако смо на смесу компонената (1 мол цимталдехида, 1.1 мол тиосирћетне киселине и 2 мола ацетамида или уретана) дејствовали с неколико капи концентроване хлороводоничне киселине, а у случају с карбамидом он је узет у вишку (3—4 мола) и то у воденом раствору. Тако смо добили:

1. β-ацетилтио-β-фенил-пропилиден-бисамил (β-ацетилтио-

2. β -ацетилтио- β -фенил-пропилиден-бисуретан (одн. β -ацетилтио-хидроцимтилиден-бисуретан, III):



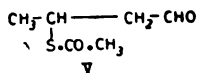
3. β -ацетилтио- β -фенилпропилиден-монокарбамид (одн. β -ацетилтио-хидроцимтилиден-монокарбамид, IV):



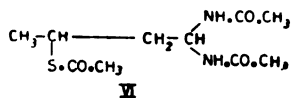
Приноси су: II, 27%; III, 39%; IV, 20%.

Да бисмо утврдили да ли се адисија тиосирћетне киселине у овим случајевима врши у α - или β -положају, ми смо исте производе наградили кондензујући β -ацетилтио- β -фенилпропалдеhid (I) с ацетамидом, уретаном и карбамидом по познатим методама за добивање бисамида (2), бисуретана (3) и бискарбамида (4), али су приноси при овим кондензацијама мањи од приноса добивених на горе поменути начин (II, 15%, III, 20%, IV, 12%).

Како кротоналдеhid исто тако врло лако адира тиосирћетну киселину у присуству бензоилпероксида (1) и без њега (5) дајући β -ацетилтио-*n*-бутиралдеhid (V):

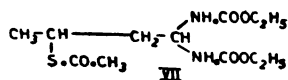


а како диједињења кротоналдехида (6) нису позната, то смо покушали да и на кротоналдеhid, истовремено, као и код цимталдехида, адирамо тиосирћетну киселину и извршимо кондензацију с ацетамидом или уретаном. Ово нам је пошло за руком само с ацетамидом, при чему постаје β -ацетилтио-*n*-бутириден-бисамида (VI):



који смо исто тако добили из β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида (V) кондензацијом с ацетамидом.

β -Ацетилтио-*n*-бутириден-бисуретан (VII) нисмо могли на горњи начин добити, вероватно због тога што је врло непостојан:



јер се овај производ добивен из β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида (V) кондензацијом с уретаном, лако разлаже већ при покушају кристализације.

Напомињемо да покушај адитије саме тиосирћетне киселине на поменуте алдехиде као и на њихову диједињењу у присуству конц. хлороводоничне киселине, није дао жељене резултате.

Као што се види из изложеног могућно је у једној фази извршити и адитију тиосирћетне киселине на двогубу везу алдехида и кондензацију с ацетамидом, уретаном или карбамидом.

У току су слични огледи и с тиофенолом.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1. β -Ацетилтио- β -фенилпропалдехиден-бисамид (β -ацетилтио-хидроцимтилден-бисамид II). А. Добивен кондензацијом цимталдехида, ацетамида и тиосирћетне киселине у присуству конц. хлороводоничне киселине. Из 4.1 g (1/30 мола) цимталдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 4.0 g (2 \times 1/30 мола) ацетамида и једне капи конц. хлороводоничне киселине после седам дана стајања на обичној температури, добивено је 2.8 g (27 %) сирове супстанце, т.т. 165—7°. Прекристалисано из етанола, т.т. 206°.

Б. Добивен из β -ацетилтио- β -фенилпропалдехида, кондензацијом с ацетамидом. 2.0 g (1/100 мола) β -ацетилтио- β -фенилпропалдехида и 2.4 g (4 \times 1/100 мола) ацетамида загревано 10 часова на уљаном купатилу (на 125—130°). Процеђено, испрано етром. Добивено је сирове супстанце 0.45 g (15 %), т.т. 178—182°. Прекристалисано из етанола, т.т. 206°. Тачка топљења смесе производа добивених под А и Б не показује депресију.

Анализа за $C_{18}H_{20}O_2N_2S$

Израчунао: C, 58.44; H, 6.49; N, 9.99

Нађено: C, 58.62; H, 6.68; N, 9.24.

2. β -Ацетилтио- β -фенилпропалдехиден-бисуретан (β -ацетилтио-хидроцимтилден-бисуретан, III). А. Добивен кондензацијом цимталдехида, уретана и тиосирћетне киселине у присуству онцентроване хлороводоничне киселине. Из 2.7 g (1/50 мола) цимталдехида, 1.5 g (1/50 мола) тиосирћетне киселине и 3.6 g (2 \times 1/50 мола) уретана, стајањем преко ноћи, добивено је 2.7 g (39 %) сирове супстанце, т.т. 137—139°. Прекристалисано из етанола, т.т. 148°.

Б. Добивен из β -ацетилтио- β -фенилпропалдехида, кондензацијом с уретаном. 2.0 g (1/100 мола) β -ацетилтио- β -фенилпропалдехида и 1.8 g (2 \times 1/100 мола) уретана загревано је на воденом купатилу да се уретан раствори, додата 1 кап конц. хлороводоничне киселине и остављено да стоји преко ноћи на обичној температури. Добивено је 0.7 g (20 %) сировог производа т.т. 138°. Прекристалисано из етанола, т.т. 148°. Тачка топљења смесе производа добивених под А и Б не показује депресију.

Анализа за $C_{17}H_{24}O_2N_2S$

Израчунао: C, 55.40; H, 6.52; N, 7.6; S, 8.69

Нађено: C, 55.08; H, 6.79; N, 7.8; S, 8.84.

3. β -Ацетилтио- β -фенилпропалдехиден-монокарбамид (β -ацетилтио-хидроцимтилден-монокарбамид, IV). А. Добивен кондензацијом цимталдехида, карбамида и тиосирћетне киселине. 1.4 g (1/100 мола) цимталдехида, 1.5 g

Б. Добивен из β -ацетилтио- β -фенилпропилалдехида кондензацијом с карбамидом. 2.0 g (1/100 мола) β -ацетилтио- β -фенилпропилалдехида мућкано је неколико часова с вишком концентрованог воденог раствора карбамида и остављено да стоји преко ноћи. Производ је процеђен, испран водом, алкохолем и етром. Добивено је 0.31 g (12 %) сировог производа, т.т. 110—130°. Прекристалисано из смесе алкохол вода, т.т. 146°. Тачка топљења смесе производа добивених под А и Б не показује депресију.

Анализа за $C_{13}H_{14}O_2N_2S$
 Израчунато: C, 57.6; H, 5.60; N, 11.20
 Нађено: C, 57.3; H, 5.40; N, 11.78.

4. β -Ацетилтио-*n*-бутириден-бисамид (VI). А. Добивен кондензацијом кротоналдехида, ацетамида и тиосирћетне киселине у присуству конц. хлороводоничне киселине. Из 2.3 g (1/30 мола) кротоналдехида, 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине и 6.0 g ($2 \times 1/30$ мола) ацетамида, после 10 дана стајања додато је 150 *cm* апс. етра, добивено је 1.6 g (20 %) сирове супстанце, т.т. 142—144°. Прекристалисано из смесе ацетон петролетар, т.т. 148—149°.

Б. Добивен из β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида кондензацијом с ацетамидом. 2.8 g (1/50 мола) β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида, 5.0 g ($4 \times 1/50$ мола) ацетамида и 5.0 *ml* анхидрида сирћетне киселине загревано је 2.5 часа на 100°. Анхидрид сирћетне киселине удаљен је у вакуму, па додато 150 *ml* анх. етра и остављено да стоји 10 дана. После тога је процеђено и испрано етром. Добивено 1.6 g (20 %) сировог производа, т.т. 142—143°. Прекристалисано из смесе ацетон петролетар, т.т. 148—149°. Тачка топљења смесе производа добивених под А и Б не показује депресију.

Анализа за $C_{10}H_{18}O_2N_2S$
 Израчунато: C, 49.18; H, 7.33; N, 11.47
 Нађено: C, 49.03; H, 7.39; N, 11.68.

5. β -Ацетилтио-*n*-бутириден-бисуретан (VII). Из 7.3 g (1/20 мола) β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида и 9.0 g ($2 \times 1/20$ мола) уретана у присуству конц. хлороводоничне киселине и стајањем преко ноћи, добивено је 7.6 g (48 %) сировог производа, т.т. 88—89°. Прекристалисано из смесе алкохол вода, т.т. 89—90°.

Анализа за $C_{18}H_{22}O_4N_2S$
 Израчунато: C, 47.05; H, 7.18; N, 9.15
 Нађено: C, 47.19; H, 7.38; N, 9.25.

Микроанализе наведене у овом раду извршила је Радмила Димитријевић, асистент Хемиског института Природно-математичког факултета, на чему јој и овом приликом захваљујемо.

И з в о д

Тиосирћетна киселина се не адира на цимтилиден-бисамид, бисуретан и бискарбамид, већ се ова једињења при томе распадају на цимталдехид и одговарајућу другу компоненту.

Међутим, ако се пође од смесе цимталдехида, тиосирћетне киселине и ацетамида (уретана или карбамида) онда се истовремено врши и адисија и кондензација, те се добијају β -ацетилтио- β -фенилпропилиден-бисамид, бисуретан и монокарбамид.

Исте супстанце су добивене и из β -ацетилтио- β -фенилпро-

који је награђен и кондензацијом β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида с ацетамидом.

β -Ацетилтио-*n*-бутириденбисуретан је добивен само кондензацијом β -ацетилтио-*n*-бутиралдехида с уретаном; директним дејством компонената реакција се не врши, вероватно због непостојаности самог производа у киселој средини.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 14 јула 1958

S U M M A R Y

THE ADDITION OF THIOACETIC ACID ON UNSATURATED ALDEHYDES

by

KSENIJA SIROTANOVIĆ and MILKA BAJLON

Thioacetic acid cannot be added to cinnamylidenbisacetamide, bisurethane and biscarbamide; the biscompounds being thereby decomposed to cinnamaldehyde and the corresponding other component.

However starting from the mixture of cinnamaldehyde, thioacetic acid and acetamide (urethane or carbamide) the addition and the condensation occur simultaneously and β -acetylthio- β -phenylpropylidenbisamide, bisurethane and monocarbamide are obtained.

The same substances are obtained from β -acetylthio- β -phenylpropaldehyde by the condensation with acetamide, urethane and carbamide but with lower yields.

β -Acetylthio-*n*-butyridenbisamide, is also obtained in similar way from crotonaldehyde, thioacetic acid and acetamide as well as by the condensation of β -acetylthio-*n*-butiraldehyde with acetamide.

β -Acetylthio-*n*-butyridenbisurethane is obtained only by the condensation of β -acetylthio-*n*-butyraldehyde with urethane; by direct action of the components the reaction does not proceed, possibly owing to the unstability of the product in acid medium.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 14, 1958

Литература

- 1) Brown, R., Jones, W. E., Pinder, A. R., J., (1951), 2123
- 2) Mahajan, R. K., Pandya, K. C. Proc. Indian Acad. Sci. ...

ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ БИОСИНТЕЗЕ АМИНОКИСЕЛИНА У БИЉНОМ СВЕТУ

КЛАСИФИКАЦИЈА ПОЈЕДИНИХ АМИНОКИСЕЛИНА ПРЕМА ЊИХОВОЈ СРОДНОСТИ СА БИОХЕМИСКОГ ГЛЕДИШТА

од

МИЛКЕ М. МИЛЕНКОВИЋ-БЕНАЧЕК и АЛЕКСАНДРА Ф. ДАМАНСКИ

Проучавањем динамике азотних материја биљака (1, 2, 3) у току вегетационе периоде долазимо до ближег познавања биосинтезе аминокиселина и њихове биотрансформације. Истовременим одређивањем садржаја аминокиселина и њихових „везаних“ облика, чији садржај се одређује после хидролизе, долази се до драгоцених сазнања о постанку појединих аминокиселина у појединим фазама вегетационе периоде и њиховој мутацији у друге аминокиселине. Ови резултати омогућују класификацију аминокиселина по групама према сродности њихове динамике.

Развој модерних аналитичких метода олакшао је систематичније и опширније испитивање аминокиселина чак и у дужим фазама развоја појединих биљака. Нарочито је проучавана фаза клијања семена и фаза протеолизе лишћа (4, 5). Делови разних биљака значајних за људску исхрану били су такође проучавани у погледу врсте аминокиселина као и њиховог садржаја и то претежно у фази тржишне зрелости (6, 7).

Одређивање садржаја аминокиселина и других једињења у биљкама и проучавање њихове динамике у току вишегодишњих вегетационих периода дало је већ низ корисних података у расветљавању појединих биохемиских процеса у биљкама. Крајњи циљ ових испитивања састоји се у упознавању биосинтезе аминокиселина у биљном свету и у овом саопштењу дајемо резултате који омогућавају класификацију неких аминокиселина по групама.

Експериментални део

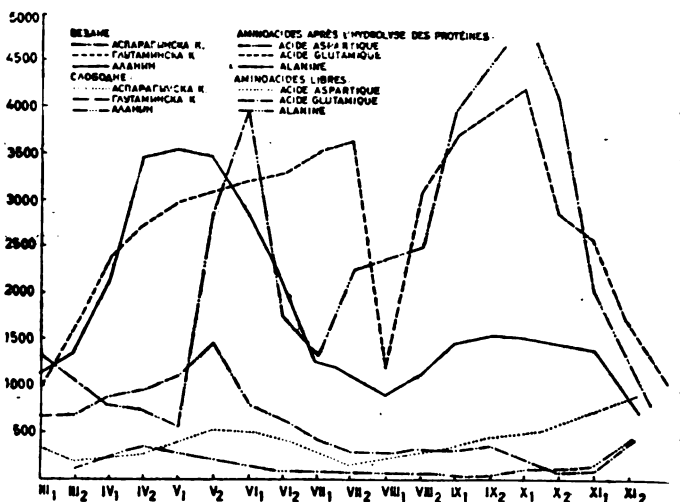
Сва испитивања била су вршена на кајсији и то на свима деловима биљке, изузев стабла и корена, у току 4 вегетационе периоде.

Одређивања аминокиселина вршена су, као и у нашим претходним радовима, методом хроматографије на хартији (3), примењујући методу елуирања по *Montreul*-у и *Khovine* (8). Узимање узорака и даљи поступак исти су и у нашим претходним радовима (2, 3).

Резултати

Добијени резултати дати су у дијаграмима, састављеним према групама аминокиселина које су најсродније по својој динамици у току вегетационе периоде.

Слика 1 приказује садржај аспарагинске киселине, глутаминске киселине и аланина у мезофилу листа и у лисном пупољку. Ове три аминокиселине знатно варирају по свом садржају у везаном



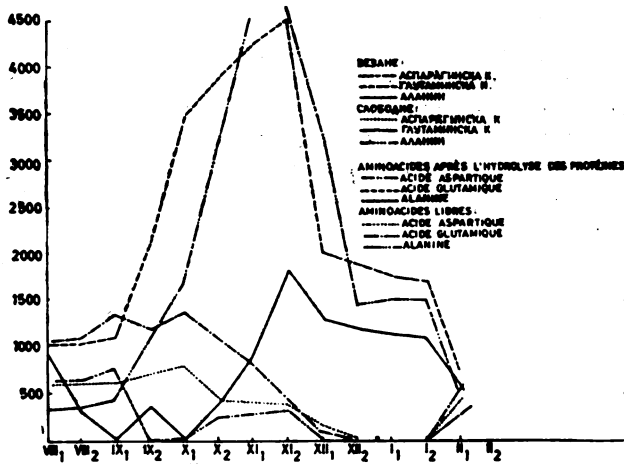
Сл. 1 Fig. — Лист (мезофил) — Feuille (Mésophyle)

облику и показују у току вегетационе периоде два изразита максимума: први, у фази интензивног растења листа и плода (V и VI), други у фази опадања лишћа са дрвета (X). После ових фаза долази до смањења ових аминокиселина и то после опадања зрелих плодова са стабла и у периоду када долази до сушења лишћа на дрвету, т. ј. у време протеолизе* материја у листу, која је најинтензивнија непосредно пре опадања лишћа са стабла. Варирања у садржају слободних аминокиселина слична су варирањима у садржају везаних аминокиселина: њихов осетан пораст опажа се у фази растења листа и плода (V₁ и V₂), као и у периоду опадања лишћа са дрвета (X и XI).

Слика 2 приказује садржај ове три аминокиселине у зимском пупољку. Аспарагинска и глутаминска киселина његови су константни састојци. Динамика ових аминокиселина показује значајну сродност у току октобра, новембра, децембра и јануара, те

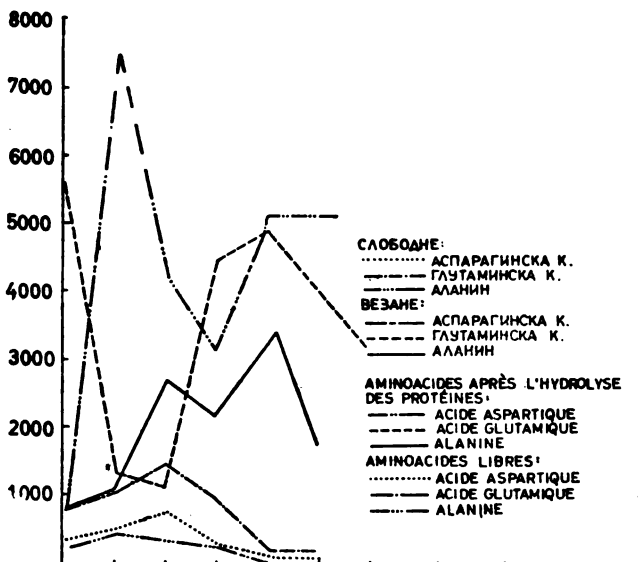
*) *Протеолиза*: њене „позитивне“ и „негативне“ границе поклапају се са оним фазама вегетационе периоде, у којима долази или до развоја неког

нам је то послужило као доказ њихове биолошке блискости. Указујемо на чињеницу, да је садржај азота у овоме периоду мање-више константан, те се може закључити да се овде ради о



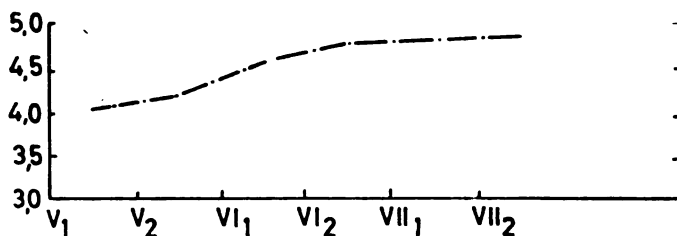
Сл. 2 Fig. — Зимски пувољак — Bouton d'hiver

биотрансформацији једних аминокиселина у друге, с обзиром да се јављају нове аминокиселине које раније нису биле опажене.



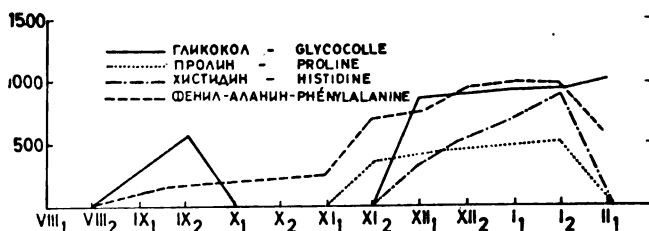
У периоду децембар-јануар примећује се константност садржаја везаних и непостојање слободних аминокиселина. Почетак активне вегетационе периоде (II) обележен је преотелизмом, која доводи до смањења садржаја везаних облика и *јојаве* слободних аминокиселина.

Слика 3 даје садржај ове три аминокиселине у семенци. У семенци зрелог плода садржај ових аминокиселина опада, док је садржај свих осталих аминокиселина у порасту. Азот, који припада азотним материјама у овој фази вегетационе периоде, има тенденцију слабог пораста, али је тај пораст далеко мањи од вредности азота оних аминокиселина, чији је садржај у порасту (слика 3а).



Сл. 3а Fig. — Семенка — Semence

Слика 4 даје садржај гликокола, пролина, хистидина и фенил-аланина у зимском пупољку. Добијени резултати односе се само



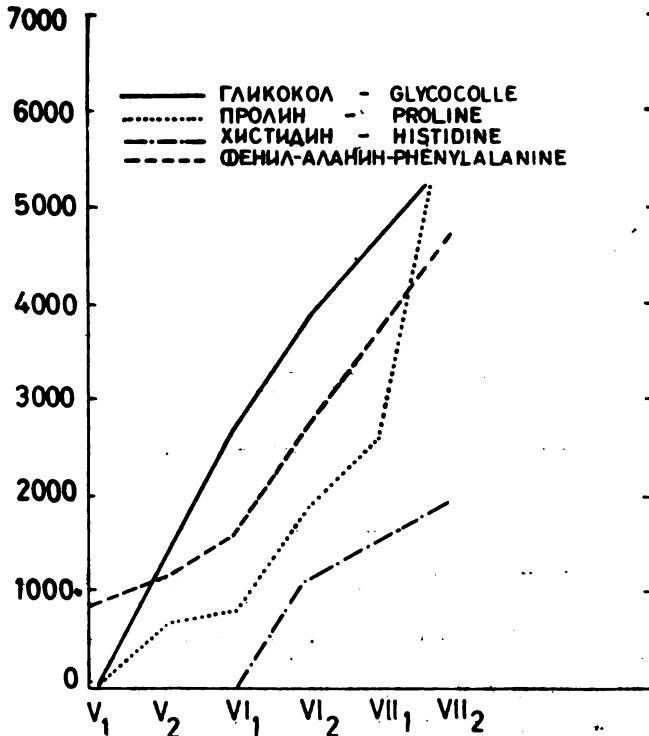
Сл. 4 Fig. — Зимски пупољак — Bouton d'hivers

на везани облик ових аминокиселина, њихов садржај у семенци приказује слика 5.

Ове аминокиселине јављају се у зимском пупољку у везаном облику тек новембра месеца, т.ј. у време када се смањује садржај претходне групе аминокиселина. Максималан садржај ових аминокиселина нађен је у семенци зрелих и презрелих плодова.

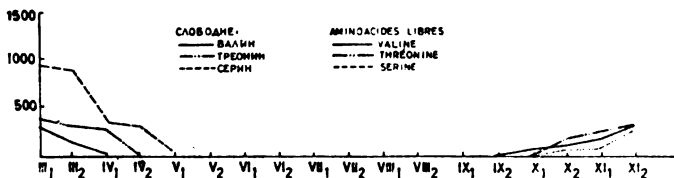
Слика 6 — *валин*, *треонин*, *серин* чине засебну групу аминокиселина. Оне се јављају као слободне у иницијалној фази вегетационе периоде и то у пупољку листа, односно у мезофилу.

По други пут јављају се у листу при крају вегетационе периоде, када долази до појаве протеолизе.



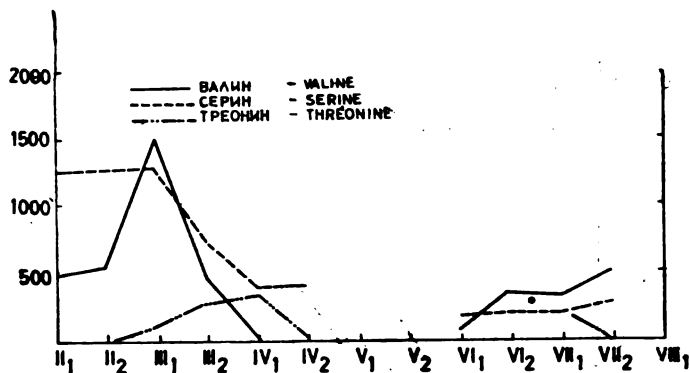
Сл. 5 Fig. — Семенка — Semence

Слика 7 даје садржај ових аминокиселина у цветном пупољку и у цвету, а затим у меснатом делу плода. У слободном стању оне се јављају у деловима биљке (организма), који су или у фази активног развоја или у фази с зревања.



Сл. 6 Fig. — Пупољак и мезофил листа — Bouton de feuille et mésophyle

аспарагин —
 пролин, хистидин, фенилаланин и гликокол —
 аспарагински и глутаминска киселина и аланин —
 валин, серин и треонин.



Сл. 7 Fig. — Цветни пупољак и цвет — Bouton de fleur et fleur

Дискусија

Ове аминокиселине одређене су у мезофилу листа као средишту реакција фотосинтезе, затим у семенци као органу биљке који служи за њену даљу репродукцију, и на крају у зимском пупољку као органу биљке за њену будућу регенерацију. Одређивања су вршена и у осталим деловима биљке.

Аспарагин (2), глутаминска киселина (3) и аланин константни су састојци свих испитиваних делова биљке у свим фазама њеног развоја. Оне спадају у прве производе фотосинтезе.

Пролин, хистидин, фенилаланин и гликокол имају ту заједничку особину да се јављају при крају активне и на почетку зимске вегетационе периоде. Интересантна је чињеница, да се њихов садржај у току зиме повећава.

Валин, серин и треонин сврстани су у посебну групу на основу њихове динамике у слободном стању.

Аспарагинска и глутаминска киселина и аланин

Из литературе је познати метаболичка веза између ове три аминокиселине (11, 12). Наши резултати омогућавају дубље упознавање њихове улоге у изградњи органске материје биљака.

Највећи укупни садржај слободне и везане аспарагинске киселине је у...

пораста процента азота других аминокиселина, сем аспарагина и других аминокиселина из ове групе.

Аспарагинска киселина је константан састојак зимског пупљка у свим фазама његовог развоја и достиже максималан садржај у новембру: 18,7 % од целокупног азота; у другој половини децембра износи 7,2 %, а на крају зимске фазе вегетационе периоде (2) учествује у целокупном азоту са свега 4.4 % азота. И у овом делу биљке смањење садржаја аспарагинске киселине пада истовремено са порастом садржаја других аминокиселина изван ове групе, при чему настају и нове аминокиселине: пролин и хистидин.

Аспарагинска киселина је такође константан састојак мезофила листа и достиже максималне вредности у оним фазама вегетације, када се поједини делови биљке налазе у стању интензивног развоја: растење плодова итд.

На основу динамике аспарагинске киселине у поменутим деловима биљке, водећи рачуна о учешћу њеног азота у целокупном азоту, може се сматрати да аспарагинска киселина има намену грађевинског (сировинског) материјала у биосинтези других органских једињења.

Максималан садржај аланина је у семенци полузрелог плода, када његов азот износи око 11 % од целокупног азота, а у семенци зрелог плода има око 5,4 %. То значи да је око 50 % аланина употребљено за синтезу других азотних једињења. Награђена нова једињења из аланина остала су у семенци са обзиром на садржај целокупног азота семенке. Садржај аланина у зимском пупљку највећи је код тек формираног пупљка, т.ј. 4,5 %, а у интервалу од следеће три недеље пада на 1,2 %. За време зиме учешће азота аланина у целокупном азоту је у границама 10 %, што указује на специфичну улогу овако депонованог аланина при прелазу из зимске у пролетњу, т.ј. активну фазу вегетационе периоде, када се она јавља у слободном стању. Све ове три аминокиселине, поред аспарагина (2), имају пре свега улогу сировинске базе (грађевинског материјала) у биосинтези других органских једињења у оним органима биљке, који служе за њену репродукцију. За ове три аминокиселине, према нашем схватању, био би најадекватнији назив „битне аминокиселине за биљку“. Ове аминокиселине јављају се међу првим производима фотосинтезе. Њихова метаболичка повезаност говори убедљиво о њиховој сродности са биохемиског гледишта, на што упућује паралелизам њихове динамике и високо учешће њиховог азота у појединим фазама вегетационе периоде, у целокупном азоту у односу на остале аминокиселине.

—

Пролин, хистидин, фенилаланин и гликокол

О биогенези пролина има већ извесних података у литератури (13, 13а). Биосинтеза хистидина је непозната, а за фенилаланин се претпоставља да настаје трансминацијом фенилпро-грођане киселине (14).

У зимском пупољку у току зимске фазе вегетационе периоде долази до повећања њиховог садржаја, што их одваја од остал х аминокиселина. Садржај фенилаланина је у односу на активну фазу вегетационе периоде повећан за 50 $\%$, пролина за 40 $\%$, а хистидина за 160 $\%$. Гликокол се појављује у току августа, септембра и октобра у зимском пупољку спорадично, а у току зиме његов је садржај у порасту. Наиме, при прелазу из активне у зимску фазу вегетационе периоде знатно опада садржај аспарагинске и глутаминске киселине и аланина, као што је то већ речено, док се управо у овој фази јављају гликокол, хистидин и пролин уз осетно повећање фенилаланина. Могуће је да уочена чињеница, т.ј. биосинтеза гликокола, полазећи од аминокиселина ове групе, претставља фундаменталан интерес за објашњење првих производа фотосинтезе. Сматрамо да први производи имају већи број угљеникових атома у молекулу, а својом разградњом дају једињења са мањим бројем угљеникових атома. Ова хипотеза била би делом опречна данашњим схватањима процеса фотосинтезе, која полази од тога, да прво настају једињења мањих молекулских тежина, која се затим полимеризују или кондензују у једињења већих молекулских тежина. Настајање ових аминокиселина из аспарагина, аспарагинске и глутаминске киселине и аланина у суштини је хемиско-ензиматска разградња ових киселина. Ова чињеница указује на то, да се у току зиме врши интерконверзија азотних једињења, пошто се садржај целокупног азота не смањује, односно не мења. Према томе не може се говорити, да биљка у току зиме „мирује“, т.ј. да је процес биосинтезе заустављен.

Појаву интерконверзије истих аминокиселина запазили смо и у гранчици (изданку) у току зимске фазе вегетационе периоде.

Валин, серин и треонин

Према подацима из литературе (15, 16) о биогенези ових аминокиселина у биљном свету претпоставља се, да валин настаје трансминацијом α -кетонизовалеријанске киселине, треонин се доводи у везу са хомосерином, док је биогенеза серина непозната.

Ове три аминокиселине сврстане су у исту групу на основу њихове динамике у току појединих фаза вегетационе периоде.

јављају се у слободном стању у лисном пупољку, док у даљем развоју листа њих више нема. Затим се јављају у фази протеолизе листа у полужутим листовима. У меснатом делу плода оне се јављају тек у полузрелом плоду, док су се претходно јављале у цветном пупољку и цвету. Оне се, дакле, јављају у фази интензивне изградње цветних пупољака и цвета, као и у фази протеолизе зрелог плода.

У гранчици (изданку) оне се јављају у слободном стању у почетку и на крају активне вегетационе периоде.

Ове три аминокиселине у слободном стању специфичне су за иницијалну и финалну фазу активне вегетационе периоде (појава лишћа на дрвету и његово опадање). У везаном облику оне су константни састojци поменутих делова биљке у току вегетационе периоде.

Извод

Одређиване су слободне аминокиселине, као и киселине после хидролизе азотних материја биљака, и то у свим деловима кајсије осим стабла и корена. Оне су подељене у следеће групе према своме понашању са биохемског гледишта у току вегетационе периоде.

1) Аспарагинска и глутаминска киселина и аланин увршћене су у „битне аминокиселине биљака“. Ове аминокиселине уз аспарагин служе као грађевински материјал (сировинска база) за биосинтезу других азотних једињења биљке.

2) Иницијална фаза вегетационе периоде (настајање лисног пупољка на дрвету) и њена финална фаза (опадање лишћа са дрвета) карактеристичне су по слободним аминским киселинама: валину, серину и треонину.

3) У току зимске вегетационе периоде долази у зимском пупољку до повећања садржаја пролина, хистидина, фенилаланина и гликокола, што се временски подудара са смањењем садржаја такозваних „битних аминокиселина“. На основу процентуалног садржаја азота у датом органу биљке може се говорити о интерконверзији појединих аминокиселина.

R É S U M É

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE BIOSYNTHÈSE
DES ACIDES AMINÉS DANS LE MONDE VÉGÉTALCLASSIFICATION DES ACIDES AMINÉS D'APRÈS LEUR
SIGNIFICATION AU POINT DE VUE BIOCHIMIQUE

par

MILKA M. MILENKOVIĆ-BENAČEK

et

ALEKSANDAR F. DAMANSKI

On a déterminé les acides aminés libres, ainsi que les acides aminés après l'hydrolyse des matières azotées des plantes. Les dosages ont été faits dans toutes les parties de l'abricotier à l'exception de l'arbre et de la racine. Tous les acides ont été classés en groupes suivants d'après leur comportement au point de vue biochimique au cours de la période de végétation.

1) L'acide aspartique, l'acide glutamique et l'alanine l'on a classé comme „les acides aminés essentiels des plantes“. Ces acides aminés avec l'asparagine servent comme la matière première (matériel de construction) à la biosynthèse des autres matières azotées de la plante.

2) La phase initiale de la période de végétation (la formation de bouton de feuille sur l'arbre) et sa phase finale (la chute des feuilles de l'arbre) sont caractéristiques par ses acides aminés libres: la valine, la sérine et la tréonine.

3) Au cours de la période hivernale de végétation augmente dans le bouton d'hiver le taux de la proline, de l'hystidine, de la phenylalanine et de la glycocole, ce que coïncide temporairement avec la diminution de taux des „acides aminés essentiels“. Les phénomènes d'interconversion des acides aminés ont été expliqués par le pourcentage d'azote dans un organe donné de la plante.

Institut de chimie
Beograd

Reçu le 9 Mai 1958

Литература

- 1) Дамански, А. Ф., Миленковић-Беначек, М. М., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 119 (1954)
- Дамански, А. Ф., Миленковић-Беначек, М. М., Bull. Soc. Chim. Biol. Paris, **37**, 1273 (1955)
- 2) Дамански, А. Ф. ...

- 5) *Dent, C. E., Stepha, W., Steward, F. C.*, Nature, **100**, 682 (1947)
 - 6) *Biserte, G., Scriban, E.*, Bull. Soc. Chim. Biol. Paris,, **32**, 959 (1950)
 - 7) *Hulme, A. C.*, J. Sci. Food Agric., **2**, 166 (1951)
 - 8) *Montreuil, M., Khouvine, Y.*, Bull. Soc. Chim. Biol., Paris, **36**, 425 (1954)
 - 9) *Awapara, J.*, Arch. of Biochemistry, **19**, 1 (1948)
 - 10) *Hlasivets, H., Habermann, J.*, Ann., **196**, 150 (1873)
 - 11) *Adler, E., Gunther, G., Everett, J.*, Z. physiol. Chemie, **255**, 27 (1938)
 - 12) *Calvin, M., Benson, A. A.*, Science, **100**, 140 (1949)
 - 13) *Fincham, M. J.*, J. Biol. Chem., **182**, 61 (1949)
Bonner, Am. J. Botany, **33**, 788 (1946)
 - 14) *Virtanen, A. I., Laine, T.*, Biochem. Jour., **33**, 412 (1939)
 - 15) *Bonner*, Plant Biochemistry, 240 (1950)
 - 16) *Haurewitz, N. H.*, Advances in genetics, Academic Press Inc., New York, 1950
- Види и: *A. F. Damanski, M. Milenković-Benaček*, Dynamique des acides aminés au cours de la période de végétation dans l'abricotier — Bull. Soc. de Chim. Biol., Paris, 1273—1281 (1955)

ИСПИТИВАЊЕ ДЕЈСТВА УЛТРАЗВУКА НА НЕКЕ СУПСТАНЦЕ ПРОТЕИНСКОГ КАРАКТЕРА. I.

ДЕЈСТВО УЛТРАЗВУКА НА ТРИПСИН

од

ВЛАДИМИРА СТЕФАНОВИЋА, ИВАНКЕ КОСТИЋ,
МИРОСЛАВА БРЕСЈАНЦА и ДУШАНА ЖИВАНОВИЋА

Ултразвук се с успехом примењује већ неколико деценија у техници, биологији и медицини (1), а у последње време у пољопривреди и хемији. Још 1938 године *Pohlman* (2) је утврдио да се под дејством ултразвука на супстанце врше различите промене као: дезинтеграција макромолекула, коагулација протеина, тиксотропија колоида, дегазација, оксидоредукција.

До данас је објављено више радова о дејству ултразвука на ферменте. Тако је утврђено његово дејство на оксидазе (3), на каталазу (4), ферменте квасца (5) и пепсин (6). Сви се ферменти не понашају једнако под дејством ултразвука, већ неки брже, а неки спорије мењају активност. У присуству водоника полифенолоксидаза печурке (*Agaricus campestris*) спорије се инактивира, а у присуству етра ензим потпуно чува своју активност (7). Дејством ултразвука дијастаза пљувачке се делимично инактивира (8).

Ми смо испитивали како ултразвук дејствује на раствор трипсина у погледу на активност, индекс преламања и pH .

Ензим на коме смо вршили испитивања дејства ултразвука био је трипсин, фирме „Difco“, концентрације 0,25 % у дестилованој води. Раствор је мало опалесцирао. Ултразвучни генератор је био југословенске производње (инж. *Церовица* и *Ковачевића*), учестаности 3 Mc/s , интензитета 2,5 W/cm^2 кварцом пречника 32 mm .

По 10 ml раствора је излагано дејству ултразвука 10, 20, 30 и 45 минута. За време дејства ултразвука раствор се налазио у цилиндричном стакленом суду, пречника 30 mm . Дно суда сачињавала је еластична гумена мембрана. Овај суд у коме је раствор третиран ултразвуком налазио се у мало ширем, цилиндричном стакленом суду, пречника око 6 cm , који је био утврђен за главу пројектора.

Раствор трипсина за време дејства ултразвука је хлађен водом, тако да температура раствора није прелазила 37°. Приликом свих огледа, после сваких 5 минута, вршен је прекид од 3 минута ради хлађења генератора. По прекиду дејства ултразвука се

Индекс преламања раствора трипсина одређиван је сваки пут непосредно после дејства ултразвука, а сама активност одређивана је код свих огледа око 5 часова после дејства. Одређивање индекса преламања раствора вршено је на *Abbé*-овом рефрактометру, на температури од $21^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ и уз натријумову светлост (n_D^{20}).

Активност трипсина одређивана је методом по *King*-у (9), која је заснована на разлагању азоказина помоћу трипсина. Количина неразложеног азоказина одређује се колориметриски, што је вршено на фотоколориметру „Uniscam“.

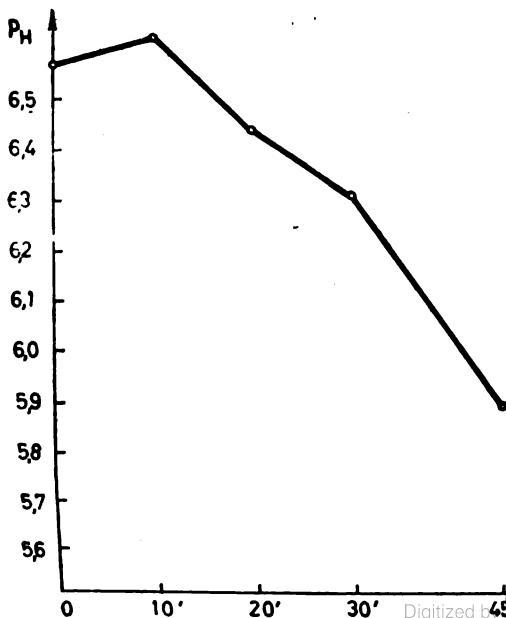
Поред ових одређивања, мерен је *pH* директно после дејства ултразвука.

Упоредо, под истим условима, одређивана је активност, индекс преламања и *pH* раствора који су служили као контрола.

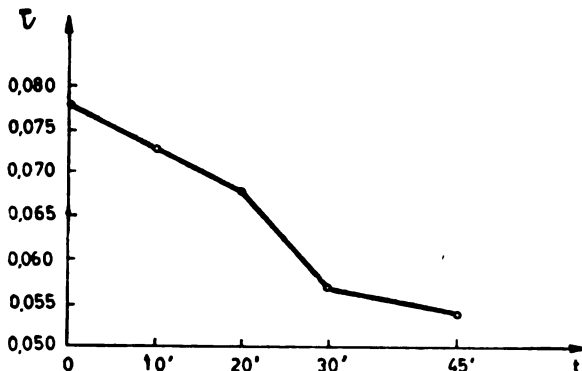
У таблица 1 дате су вредности добијене приликом мерења индекса преламања, *pH* и активности раствора трипсина, третираних 10, 20, 30 и 45 минута. Вредности за контролни оглед налазе се у првом хоризонталном реду.

Таблица 1 Table

Време дејства ултразвука у минутима Time of exposure in minutes	Индекс преламања n_D^{20} Refractive index	<i>pH</i> раствора <i>pH</i> values of sol.	Активност изражена као екстинкција Activity expressed as extinction
0	1,3340	6,57	0,078
10	1,3340	6,62	0,073
20	1,3340	6,44	0,068
30	1,3339	6,30	0,057
45	1,3339	5,88	0,054



Никакве промене у боји и опалесценцији нису запажене код огледних раствора ни после излагања дејству ултразвука у времену од 45 минута.



Слика 2 Figure

Опадање активности изражене као екстинкције
Decrease of the activity expressed as extinction
Време третирања ултразвуком у минутима
Time of the ultrasonic treatment in min.

Изведени огледи показују да се трипсин као високомолекуларно једињење протеинске природе мења дејством ултразвука, утолико више уколико је дуже времена био изложен његовом дејству. Опадање активности и смањивање pH раствора свакако су знаци дубљих промена у трипсину.

Захваљујемо проф. В. М. Мићовићу на веома корисним саветима.

И з в о д

Нађено је да се активност и pH раствора трипсина смањују када се 0,25% раствора трипсина изложи дејству ултразвука учестаности 3 Mc/s и интензитета 2,5 Wcm² у времену од 10, 20, 30 и 45 минута. Индекс рефракције остаје непромењен.

Природноматематички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 19 новембра 1957

Фармацеутски факултет
Институт за неорганску и аналитичку хемију
Београд

Ветеринарски факултет
Институт за биологију
Београд

S U M M A R Y

THE INVESTIGATION OF THE ACTION OF ULTRASOUND
ON SOME PROTEID SUPSTANCES. I.

THE ACTION OF ULTRASOUND ON TRYPSIN

by

VLADIMIR STEFANOVIĆ, IVANKA KOSTIĆ, MIROSLAV BRESJANAC
and DUŠAN ŽIVANOVIĆ

It has been established that the activity and pH values of 0,25 % solution of trypsin decreases when exposed to the action of ultrasound of frequency 3 Mc/s and intensity of 2,5 W/g. cm for periods of 10, 20, 30 and 45 minutes.

On the other hand the refractive index remains unchanged.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received November 19, 1957

Pharmaceutical Faculty
Institute for Inorganic and
Analitical Chemistry
Beograd

Veterinary Faculty
Institute for Biology
Beograd

Литература

- 1) *Bergman, L.*, *Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*, S. Hürzel, Zürich, 1954
- 2) *Pohlman, W.*, *Die Ultraschalltherapie*, Haushuben, Bern, 1951
- 3) *Christenses, R. L.*, *Samisch, R.*, *Plant Physiol.*, **9**, 385 (1934)
- 4) *Sibiya, H.*, *Tohuku, J.*, *Exp. Med.*, **30**, 181 (1936)
- 5) *von Euler, H.*, *Skarzynski, B.*, *Naturwiss.*, **31**, 389 (1943)
- 6) *Milhaud, G.*, *Prudhomme, R. O.*, *Ann. Inst. Pasteur*, **76**, 333 (1943)
- 7) *Grabar, P.*, *Vojnović, J.*, *Prudhomme, R. O.*, *Biochim. et Biophys. Acta*, **3**, 412 (1949)
- 8) *Buonsanto, M.*, *Bol. soc. ital. biol. sper.*, **28**, 950 (1952)
- 9) *Кинг, Е. Ј.*, *Микроанализа у медицинској биохемији*, Загреб, Југ. акад. знан. и умјет., 1953

НОВ НАЧИН ЗА КВАЛИТАТИВНУ АНАЛИЗУ КАТЈОНА ПОМОЋУ ХРОМАТОГРАФИЈЕ НА ХАРТИЈИ

од

МИЛЕНКА Б. ЂЕЛАПА и ЖИВОТЕ М. РАДИВОЈЕВИЋА

У нашим раније објављеним радовима (1-3) дали смо нове методе за хроматографско одвајање и доказивање елемената појединих аналитичких група. Настављајући наша испитивања, у овом раду смо покушали да, придржавајући се класичне поделе елемената на аналитичке групе, повежемо ове методе и да тако дамо нов начин за квалитативну анализу катјона помоћу хроматографије на хартији.

Схеме за комплетну хроматографску анализу предложило је до данас више аутора. *Pollard, McOmie* и *Elbeih* (4, 5) хроматографишу испитивану супстанцу помоћу три растварача (бутанол засићен 0,1 N азотном киселином уз додатак 0,5% бензоил-ацетона, колидин засићен 0,4 N азотном киселином и диоксан који садржи конц. азотну киселину и воду у односу 100:1:1 уз додатак 1 g антипирина) па идентификацију појединих катјона врше тако што добивене R_f -вредности пореде са претходно добивеним R_f -вредностима појединачно хроматографисаних катјона у истим растварачима.

Међутим, како се у неким случајевима при хроматографисању смесе катјона не добивају исте R_f -вредности као при хроматографисању појединих катјона истим растварачем, што ову методу чини непоузданом, то су *Pollard, McOmie* и *Stevens* (6, 7) предложили још исте године нову методу. Ова метода састоји се у томе, што се после удаљавања фосфорне и борне киселине и органских киселина које ометају хроматографисање, наGRADE два раствора испитиване супстанце, први у азотној а други у хлороводоничној киселини. Затим се помоћу растварача који садржи бутанол засићен 0,1 N азотном киселином и 0,5% бензоил-ацетона развију два хроматограма првог и једанаест хроматограма другог раствора. Уколико се испитује и на ређе елементе (Ti, Ce, Th, U, Li, Mo, W и V) тада је потребно начинити и трећи раствор супстанце у натријумхидроксида као и још осам нових хроматограма. И на крају, изазивање појединих елемената врши

Исте године када су објављене прве две описане схеме објавио је и *Narasawa* (8) нов начин за одвајање катјона у шест група и њихово доказивање помоћу хроматографије на хартији.

Следећи начин за комплетну хроматографску анализу катјона дао је *Tamura* (9). По њему се раствор супстанце за анализу у азотној или хлороводоничној киселини хроматографише помоћу три растварача (бутанол zasiћен смесом 2,5 *N* азотне и 1,5 *N* хлороводоничне киселине, смеша од 10 *ml* метанола и 1 *ml* 35%-не хлороводоничне киселине и смеша од 10 *ml* ацетона и 1 *ml* 35%-не хлороводоничне киселине) а изазивање се врши специфичним реагенсима.

И на крају, две последње описане методе потичу од *Surak*-а и сарадника (10,11), односно *Pfeil*-а и сарадника (12), а засноване су на претходном разлагању супстанце за анализу на аналитичне групе. По првој методи потребно је да се пре хроматографисања такође изврши растављање добивених елемената II и III аналитичне групе на по две подгрупе, тако да је за једну анализу потребно извршити седам хроматографисања. По другој методи не могу се неки од испитиваних елемената међусобно одвојити, па се њихово доказивање врши специфичним реагенсима уколико такви постоје за те елементе.

Као што се из изложеног види, досада описани начини за комплетну хроматографску анализу катјона имају озбиљних недостатака. Једни од њих су сувише приметни, а други који су простији, нису увек и поуздани, што зависи од састава испитиване супстанце. Због тога смо ми, као што је већ поменуто, примењујући наше раније описане начине за одвајање и доказивање елемената појединих аналитичних група (1. с.) дали нову методу за комплетну квалитативну анализу катјона помоћу хроматографије на хартији.

По нашој методи, анализа се врши на тај начин, што се најпре из раствора супстанце за анализу одвоје уобичајеним начином I, II и III аналитична група. Евентуално присутни нерастворни остатак растави се уобичајеним начином. Уколико се пре одвајања III аналитичне групе утврди да супстанца садржи фосфате, њихово удаљавање врши се помоћу калаја и азотне киселине.

Нерастворни хлориди елемената I аналитичне групе (*Ag*, *Pb*, *Hg* и *Tl*) најпре се редукују цинковим прахом у елементарно стање, а затим растварају у азотној киселини. Добивени раствор хроматографише се растварачем који се састоји од 60 *ml* метилалкохола и 40 *ml* 11 *N* азотне киселине, после чега се елементи доказују као мрки сулфиди потапањем траке у раствор амонсулфида (3).

Сталожени сулфиди елемената II аналитичне групе (*Cu*, *Bi*, *Cd*, *Hg*, *Pb*, *As*, *Sn* и *Sb*) растварају се у царској води (олово се при томе таложи као сулфат) и затим одвајају дво-

рководоничне киселине и 15 ml воде, а за другу димензију служи смеша од 60 ml пиридина и 40 ml воде. Изазивање се врши помоћу гасовитог водониксулфида и раствора сребронитрата (2).

Талог елемената III групе (*Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Zn* и *U*) раствара се такође у царској води после чега се врши димензионално хроматографисање смесом од 90 ml ацетона и 10 ml 6 N хлороводоничне киселине у једном, и смесом од 75 ml сирћетне киселине и 25 ml метил-алкохола, у другом правцу. Изазивање се врши салицил-алдоксимом, диметил-глиоксимом, дитизоном и ализарином (2).

И на крају, преостали раствор супстанце за анализу који садржи елементе IV и V аналитичне групе (*Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb* и *Cs*)* хроматографише се димензионално помоћу растварача који се састоји од 87 ml етил-алкохола и 13 ml воде, односно фенола који је засићен водом. Изазивање се врши сребронитратом и амонсулфидом, при чему се на месту елемената награде црне мрље сребросулфида (1).

Проверу ове методе за комплетну квалитативну хроматографску анализу катјона извршили смо анализирањем једанаест супстанци. Седам од њих биле су вештачке смесе од 8—11 соли, које су биране тако да би се у свакој налазио какав састојак за кога смо претпостављали да би могао да ствара тешкоће при доказивању осталих састојака. Осма супстанца била је легура а девета руда. Две последње супстанце биле су пепео маховина „*Evernia prunastri*“ и „*Usnea*“. Ове последње четири супстанце садржавале су елементе у количинама које су се међусобно врло разликовале, тако да смо помоћу њих желели да проверимо могућност доказивања појединих елемената који се налазе у малим количинама поред великих количина других елемената.

На основу добивених резултата утврдили смо да се предложена метода која обухвата 28 елемената може с успехом применити за вршење квалитативне анализе катјона.

И з в о д

На основу раније описаних метода за хроматографско одвајање елемената појединих аналитичних група дат је нов начин за квалитативну анализу 28 катјона помоћу хроматографије на хартији.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 19 јуна 1958

* Претходно је потребно на уобичајен начин удаљити амонијумове соли, а добивени остатак растворити у хлороводоничној киселини и испарити до сува. Добивене хлориде треба ослободити вишка киселине поновним испаравањем воденог раствора а затим додатком воде наградити 0.5 N раствором. Уколико се у раствору налазе сулфати они

S U M M A R Y

A NEW METHOD FOR THE QUALITATIVE ANALYSIS
OF CATIONS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

by

MILENKO B. ČELAP and ŽIVOTA M. RADIVOJEVIĆ

On the basis of the previously described methods for chromatographic separation of certain analytical groups, a new method has been given for the qualitative analysis of 28 cations by paper chromatography.

In the analysis by this method the first thing to be done is to separate from the solution of the substance the first, second and third analytical group in the usual way. The eventually present insolubles are converted into solubles by the usual methods, while phosphoric acid, if present, is separated by tin and nitric acid.

The following mixtures were used as solvents:

- a) for elements of analytical group I (Ag, Pb, Hg and Tl) 60 ml of methanol and 40 ml of 11 N nitric acid (3)
- b) for elements of analytical group II (Cu, Bi, Cd, Hg, Pb, As, Sn and Sb) for the first dimension a mixture of 82 ml isobutanol, 3 ml hydrochloric acid and 15 ml water, and for the second dimension a mixture of 60 ml pyridine and 40 ml water (2)
- c) for elements of analytical group III (Al, Ni, Cr, Mn, Co, U, Fe and Zn) for the first dimension a mixture of 90 ml acetone and 10 ml 6 N hydrochloric acid, and for the second dimension a mixture of 75 ml acetic acid, and 25 ml of methanol (2)
- d) for elements of analytical group IV and V (Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, Rb and Cs)* for the first dimension a mixture of 87 ml of ethanol and 13 ml water, and for the second dimension phenol saturated with water (1).

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 19, 1958

* Before chromatographing it is necessary to remove ammonium salts in the usual manner, to dissolve the residue in hydrochloric acid, and evaporate acid

Литература

- 1) *Пелай, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 225 (1956)
- 2) *Пелай, М. Б.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 345 (1957)
- 3) *Пелай, М. Б., Радисојевић, Ж. М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23-24**, 59 (1958)
- 4) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeih, J. J. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 466
- 5) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Elbeih, J. J. M.*, J. Chem. Soc. **1951**, 470
- 6) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Stevens, H. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 771
- 7) *Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Stevens, H. M.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1863
- 8) *Harasawa, S.*, Kagaku no Ryoiki, **5**, 461 (1951) [Chem. Abstr., **48**, 11245 (1954)]
- 9) *Tamura, Z.*, Japan Analyst, **1**, 117 (1952) [Chem. Abstr., **47**, 4792 (1953)]
- 10) *Surak, J. G., Schlueter, D. P.*, J. Chem. Educ., **29**, 144 (1952)
- 11) *Surak, J. G., Leffler, N., Martinovich, R.*, J. Chem. Educ., **30**, 20 (1953)
- 12) *Pfeil, E., Friedrich, A., Wachsmann, Th.*, Z. anal. Chem., **158**, 429 (1957)

ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ НУКЛЕАРНИХ НЕЧИСТОЋА У УРАНУ

ПРИМЕНА АНЈОНСКИХ ИЗМЕЊИВАЧКИХ СМОЛА
ЗА ОДВАЈАЊЕ НЕЧИСТОЋА

од

ДУШАНА Б. СТЕВАНЧЕВИЋА

При одређивању нуклеарних нечистоћа, с обзиром да се ради о врло малим концентрацијама, основна операција је изоловање нечистоћа и њихово концентрисање до количина које се могу појединим аналитичким методама одредити са довољном тачношћу. За ово одвајање предложене су метода електролизе на живиној катоди (1, 2) и метода катјонских измењивачких смола (3). Електролиза има недостатак у томе што је могуће одвојити само неке нечистоће, а поред тога постоји прилична осетљивост на експерименталне услове а такође и могућност уношења нових нечистоћа самим реактивима.

Могућност развијања једног аналитичког поступка за одвајање нечистоћа од урана на бази анјонских смола проистиче из познате чињенице (4) да су кватернерне амонијум смоле високо специфичне за уран у растворима разблажене сумпорне киселине; дистрибуциони коефицијент за уран у $0,01 M H_2SO_4$ износи 35000. У таквим растворима уран се задржава на смоли у облику анјонских сулфатних комплекса (напр. $(UO_2(SO_4)_2^{2-})$), док највећи број осталих метала (изузев напр. $Cr(VI)$, $V(V)$, $Ti(IV)$, Sn не гради ове комплексе, те се не адсорбују и непосредно се појављују у ефлуенсу. Тиме се пружа могућност одвајања урана од највећег броја могућих нечистоћа. Повољна околност је и рад са разблаженим растворима, тако да је незнатна могућност уношења нових нечистоћа самим реактивима.

Да би се од урана одвојене нечистоће могле одредити потребно их је, због могућих интерференција, даље међусобно раздвојити. За ово се могу користити резултати *Kraus*-а и сарадника (4, 11). Ови аутори су исцрпно испитивали анјонске хлоридне комплексе великог броја елемената и с тим у вези могућности њиховог одвајања методом мембранског упробно-

На бази сулфатних а такође и карбонатних комплекса развијени су технолошки процеси за добијање урана из лугова (5, 6). Од аналитичких радова познати су рад *Horton*-а и сар. (7) на одређивању корозионих продуката у реакторском гориву и радови *Fisher*-а и *Kunin*-а (8) и *Arnfeldt*-ове (9) на одређивању урана у рудама. *Шушић* је (10) показао да је могуће одвајање низа метала од урана.

Циљ овога рада је био да се испита могућност одређивања микрограм количина неких метала у урану велике чистоте какав се употребљава у нуклеарне сврхе и то примењујући следећу шему за одвајање:

а) одвајање нечистоћа од урана на анјонској смоли *Dowex-1* из сулфатних раствора при концентрацији слободне сумпорне киселине око $0,02\text{ N}$ ($pH\ 1,2-2,5$);

б) међусобно одвајање од урана одвојених нечистоћа на *Dowex-1* смоли у *Cl*-облику из раствора $6\text{ N}-0,5\text{ N}-0,0005\text{ N}$ хлороводоничне киселине.

Испитивано је осам метала: *Cu, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Al, Zn*. Такође је помоћу одговарајућих радионуклеотида испитано понашање ретких земаља при горњем начину одвајања.

На крају је овај поступак примењен на анализу једног узорка $UO_2 \cdot 2H_2O$.

Експериментални део

Хемикалије: Употребљаване киселине биле су „Merck“ р. а. Азотна киселина за растварање (око $1,5\text{ g}$ по 1 g урана) и сумпорна киселина за превођење у сулфат и за вишак слободне киселине (око $0,4\text{ g/g U}$) нису претходно пречишћаване пошто се у пробу уносе у малим количинама, него им је садржај гвожђа и цинка одређен и вршена је одговарајућа корекција при одређивању. Хлороводонична киселина, која се уноси у знатним количинама, била је претходно пречишћена пропуштањем 9 N HCl кроз колону напуњену *Dowex-1* смолом у *Cl*-облику. Тиме је она била ослобођена свих метала изузев никла и алуминијума чији је садржај контролисан.

U_3O_8 који је употребљен за справљање проба био је пречишћаван вишеструком екстракцијом и таложењем и спектрографски контролисан. За поједине пробе уран је пречишћаван и преко анјонских смола.

Ca^{44} , Eu^{152} , Y^{91} са којима је рађено били су производње *Amersham* — Енглеска.

Рађено је са смолом *Dowex-1, X-7,5* ($7,5\%$ дивинил бензола) крупноће зрна $20-50\text{ mesh}$ -а.

Колоне: Рађено је са две врсте колоне: Колоне А, димензија $\varnothing 11 \times 360\text{ mm}$ садржавале су око 18 g суве смоле и на њима се могло са сигурношћу атсорбовати $2,5\text{ g}$ урана. Служиле су за одвајање урана од нечистоћа. Препремане су за рад превођењем у сулфатни облик пропуштањем $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и испирањем са водом по престанку реакције на *Cl*-.

Колоне Б, димензија $\varnothing 6 \times 260\text{ mm}$ садржавале су око $3,5\text{ g}$ суве смоле и служиле су за међусобно одвајање нечистоћа из хлороводоничних

интервалу од 1,3 до 2,5 елуциона константа не мења ред величине (10^{-5}). Одабран је pH 1,5 и при њему је рађено.

2,9480 g U_3O_8 (2,5 g U) коме су додане нечистоће растварано је у азотној киселини и упарено до сува, а затим је два пута додавана вода и упаравано је. Додато је 1,1 ml 1:1 H_2SO_4 и поново упарено до сува да би се истерала азотна киселина. Растварањем у 80 ml воде добијао се раствор који је имао pH око 1,5 (Beckman G pH -метар). Уколико је pH био већи подешавањем је додатком разблажене сумпорне киселине, а ако је био мањи разблаживањем је доведен до ове вредности.

Овај раствор је пропуштан кроз колону А у SO_4^{2-} -облику са протоком од 40 ml на сат. Затим је пропуштено око 100 ml разблажене сумпорне киселине (pH 2,5). Ефлуенс (око 200 ml) је упараван под инфрацрвеном лампом до сува. Уколико је без даљег одвајања вршено одређивање овај остатак је растваран, преносен у нормални суд и одавде узимани делови за одређивање појединих елемената.

Иначе је упарени ефлуенс растваран у пречишћеној 6 N HCl и пропуштан кроз колону Б у Cl^- -облику. Пропуштено је укупно 25 ml 6 N HCl ; овај ефлуенс је садржавао Ni, Al, Mn. После овога је пропуштано 30 ml 0,5 N HCl , при чему се у елуату налазе Cu, Co, Fe. На крају је пропуштено 10 ml воде, а затим 50 ml 0,0005 N HCl . У овом трећем елуату су се налазили Cd и Zn.

Поједини елементи су одређивани на следећи начин:

Fe — спектрофотометриски — са *o*-фениантролином (Beckman DU спектрофот.),
 Mn — " — оксидацијом са $NaJO_4$,
 Al — " — са алуминоном
 Cu, Cd, Co, Ni и Zn — поларографски на „Tinsley“ поларографу.

Резултати су приказани у табlici I. Количина урана у свим пробама била је 2,5 g. Међусобно одвајање нечистоћа је вршено у пробама 18—22. Према добивеним резултатима репродуктивност одређивања изражена у стандардној девијацији у % износи за поједине елементе од 5,2—15,2%.

Понашање ретких земаља је испитано употребом Ce^{144} , Eu^{152} и Y^{91} . Показало се да у растворима разблажене сумпорне киселине на колони А 100% унете активности се налази у ефлуенсу после пролаза 4,3 укупне запремине колоне. Такође на колони Б пропуштањем 6 N HCl 100% унете активности се налази у ефлуенсу после пролаза три слободне запремине. Максимум активности у ефлуенсу се појављује после једне слободне запремине, што значи да ретке земље пролазе кроз колону без задржавања. Према томе ретке земље се при овом одвајању налазе у групи са Ni, Al и Mn.

Анализа једног узорка $UO_4 \cdot 2H_2O$

По горњем поступку анализиран је један узорак $UO_4 \cdot 2H_2O$. Поступак је био у свему исти, изузев што је по растварању пробе и по превођењу у сулфат додавана и сумпораста киселина да би се евентуално присутни V (V) и Fe (III) редукovali.

Таблица I Table

Cu		Cd		Ni		Zn		Fe		Mn (II)		Co		Al	
додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found	додато added	нађено found
μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg	μg
20	$20,4 \pm 5,2^a$ (8a)	2 det. c)	$10,45 \pm 9,2^b$ %	20	$22,8 \pm 15,2^c$ %	100	$101,7 \pm 6,2^d$ %	22	$22,3 \pm 8,6$	—	—	—	—	—	—
60	58,2	6	30,4	60	67	300	285	66	78	—	—	—	—	—	—
100	114	10	49	100	116	500	580	110	110	—	—	—	—	—	—
400	430	300	540	0	0	500	420	220	210	—	—	—	—	—	—
600	640	500	412	400	406	500	485	220	228	—	—	—	—	—	—
10	14	4,8	5	16	20	200	200	0	0	—	—	—	—	993	1046
20	22	1,6	2,5	8	8	300	325	—	—	—	—	—	—	298	340
20	20	20	24	20	22	200	220	109,9	105	—	—	—	—	89,1	95
40	40	20	50	25	24	0	0	165	187	—	—	—	—	—	—
89	77	10	11,4	25	24,2	60	62,8	—	—	—	—	—	—	89,1	98
40	46	20	48	40	36	100	120	110	95	—	—	20	21	50	48
20	22	20	47	40	41	100	115	110	105	—	—	20	19	50	49
80	85,5 b)	20	45	80	75,5	250	235	110	101	—	—	40	36,5	249	260
80	90	20	22	40	40	250	235	110	103	—	—	20	19,5	492	490

1) средња вредност 8 проба са стандардном девијацијом у %

2) средња вредност из 2 проба

3) због ниске концентрације Cd није прецизно одређиван него је само детектован.

Ni — 2 ppm
Zn — 8 „

Осим тога, пламенфотометриском анализом првог ефлуенса са колоне Б (6 N HCl) одређен је садржај Са.

И з в о д

Испитивана је могућност одређивања микрограм количина *Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Al* у урану велике чистоће применом претходног одвајања од урана на анјонској смоли *Dowex-1* из раствора разблажене сумпорне кичелине (*pH 1,5*) као и применом међусобног одвајања нечистоћа из раствора 6N—0,5N—0,0005 N HCl.

Према добивеним резултатима репродуктивност одређивања изражена стандардном девијацијом у % износи за поједине елементе 5,2 - 15,2%.

Поступак је примењен на анализу једног узорка $UO_4 \cdot 2H_2O$.

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрич“
Београд - Винча

Примљено 21 априла 1958

S U M M A R Y

THE DETERMINATION OF SOME IMPURITIES IN HIGH PURITY URANIUM

THE USE OF ANION EXCHANGERS FOR THE SEPARATIONS

by

DUŠAN B. STEVANČEVIĆ

The possibility for the determination of microgram quantities of *Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Al* in high purity uranium, by a previous separation on anion exchange resin *Dowex-1* from dilute sulphuric acid solutions (*pH 1,5*) as well as the mutual separation of the impurities from 6 N — 0,5 N — 0,0005 N HCl solutions is investigated.

According to the results obtained the reproductibility of the determination expressed in the terms of the standard deviation in percentage amounted to 5,2 - 15,2%, for each individual element. The method is applied to the analysis of a sample of $UO_4 \cdot 2H_2O$.

Литература

- 1) *Furman, H., Bricker, C. E.*, MDDC 691, USAEC decl. (1947)
- 2) *Coriou, A. et al.*, J. Chim. Phys., **48**, 55 (1951)
- 3) *Draganić, I. et al.*, Bull. Inst. „B. Kidrič“, **4**, 37 (1954)
- 4) *Kraus, K., Nelson, F.*, Int. Conf. Peaceful Uses of Atom. En. VII, 113, 19
- 5) *Grinstead, R. R. et al.*, Int. Conf. Peaceful Uses of Atom. En. VIII, 49 (1955)
- 6) USAEC Rep. 3071, USAEC Rep. RMO 2530, RMO 2531
- 7) *Horton, A. D. et al.*, Anal. Chem., **28**, 388 (1957)
- 8) *Fisher, S., Kwin, R.*, Anal. Chem., **28**, 400 (1957)
- 9) *Arrfeldt, A.*, Acta Chim. Scand., **9**, 1484 (1955)
- 10) *Šušić, M.*, Bull. Inst. „Boris Kidrič“, **7**, 35 (1957)
- 11) *Kraus, K. et al.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 9 (1951); **73**, 2960 (1951); **74**, 843, (1952); **75**, 1457 (1953); **75**, 1450 (1953).

SEIGERUNGEN BEIM ERSTARRUNGSVORGANG DES STAHLBLOCKES

von

BRANKO I. BOŽIĆ

Technologische Fakultät, Metallurgisches Institut, Beograd

(Eingegangen den 2. April 1958)

Bei der Untersuchung der Seigerung von zehn verschiedenen Elementen in einheimischen Stählen kamen wir zum unerwarteten Ergebnis, dass sich einzelne Elemente verschiedentlich und im Gegensatz zur bestehenden Theorie der Seigerung verhalten, d. h. einige von ihnen reichern sich nicht im oberen und zentralen Teile des Stahlblockes an, sondern wandern zur kälteren Blockoberfläche zu (Nickel und Silizium). Andere wiederum bewegen sich, bzw. werden als Verbindungen zum heisserem Zentralteile abgedrängt (Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon und Stickstoff), was in Uebereinstimmung mit der Theorie ist. Es bestehen aber auch Elemente (wie z. B. Mangan und Kupfer) die sich fast mit derselben Geschwindigkeit ausscheiden wie sich die Eisenatome in das Kristallgitter einordnen, d. h. bleiben gleichmässig im Stahlblock verteilt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die praktischen Auswirkungen der Seigerung des Kupfers, Arsens und Antimons auf die Stahlerzeugung erörtert. Dabei wurde insbesondere die Anreicherung von Arsen und Antimon hervorgehoben, die sich schneller im Fabrikationszyklus anreichern als Kupfer und deswegen als akutes Problem der Stahlindustrie zu betrachten sind.

Nach einer ungefähr zehnjährigen Pause (1) in den Untersuchungen der Strukturen, sowie auch im Studium der Seigerungen einzelner Elemente in Stahlblöcken, beginnt neuerdings wiederum eine Periode des regen Interesses für diese Erscheinung. Die Ursachen für diese erhöhte Aufmerksamkeit sind reine theoretischen Untersuchungen des Erstarrungsvorganges von Metallen für den noch keine allgemein annehmbare Theorie besteht, welche auf eine zufriedenstellende Weise alle experimentell festgestellten Erscheinungen erklären könnte. Insbesondere neuere Versuche zur Erklärung auf Grund atomistischer Betrachtungen stossen auf prinzi-

Nämlich, bei Nichteisenlegierungen ist gerade das Umgekehrte die Regel.

Diese Tatsachen waren der Anreiz zur Durchführung eingehender Untersuchung der Seigerung einzelner Elemente, die sich in kleineren Mengen in gewöhnlichen Stählen auffinden. Der Leitgedanke war, dass sich, vielleicht, gerade diese kleineren Mengen andersartig verhalten könnten, als höhere Konzentrationen, die leichter kleinere Unterschiede in der Zusammensetzung der Verwischen könnten, und dadurch ihr spezifisches Verhalten bei der Entmischung besser zum Ausdruck kommen könnte. Dieses Ziel konnte nur durch entsprechende gewissenhafte Probenentnahme und erforderliche Genauigkeit bei der chemischen Analyse, erreicht werden.

Da die Höhe der Seigerung in einem Gussblock von grosser praktischer Wichtigkeit ist (2), weil die Aenderung der chemischen Zusammensetzung auch die mechanischen Eigenschaften des Stahles stark beeinflussen kann, haben wir diese Aenderungen in unberuhigten, sowie auch in beruhigten Stahlblöcken untersucht und parallel auch die Seigerungsverteilung bei nachträglichem Walzen verfolgt, um schliesslich auch die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stelle der Probeentnahme im vorgewalztem Halbzeug festzustellen.

Arbeitsplan und Durchführung der Untersuchungen

Der Arbeitsplan umfasste die Untersuchungen einiger Stahlblöcke gewöhnlicher reiner Kohlenstoffstähle, erzeugt in basischem Siemens-Martin-Ofen. Ausserdem, da in der Literatur (1) keine Angaben über die Seigerung in kleinen Blöcken angeführt sind, insbesondere bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten, haben wir die Untersuchung auch in dieser Richtung ergänzt.

Sämtliche Schmelzen wurden im basischen SM-Ofen mit einer Kapazität von ungefähr 23 Tonnen, auf übliche Weise mit 30% Roheisen und 70% Abfälle erschmolzen. Desoxydiert wurde mit Ferromangan. Die chemische Zusammensetzung war ungefähr immer dieselbe, d. h. 0.07% C und 0.50% Mn. Um einen besseren Vergleich der Seigerungen zwischen unberuhigten und beruhigten Stählen machen zu können, haben wir nur diejenigen Schmelzen benutzt, die ungefähr dieselbe chemische Zusammensetzung und dieselbe Arbeitsweise hatten, und die vollständige Beruhigung wurde durch Aluminiumzugabe in die Giesspfanne ausgeführt.

Die Stahlblöcke wurden stets auf dieselbe Weise, d. h. durch kommunizierenden (steigenden) Guss und bei einer Temperatur von $\sim 100^\circ$ oberhalb des Schmelzpunktes und mit einer Geschwindigkeit von ~ 1.1 t/Minute gegossen. Zur Untersuchung wurden jeweils diejenigen Blöcke verwendet, die auf dem zweiten Gespann vergossen wurden, demnach Blöcke, mit der am besten ausgeglichenen Zusammensetzung. Die Blöcke haben die gewohnte konische Form mit quadratischem Querschnitt mit grösserem Durchmesser am Blockfuss. Die genauen Kokillenabmessungen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 Таблица

Kokillen- bezeichnung	Kokillendimension in mm			Durchschnittsgewicht in kg		Durchschnittshöhe des Ingots in mm
	Unten	Oben	Höhe	Kokille	Di. Ingots	

Die Späne für die chemische Analyse haben wir auf folgende Weise entnommen: die Blöcke wurden jeweils der Länge nach von Kopf bis zum Fusse auf 6 gleiche Teile (A bis F) zersägt (vgl. Abb. 1). Nachdem die dünne Oxydhaut von den 3 Längsseiten abgehobelt wurde, haben wir diese Späne verworfen und dann jeweils die Späne von Längsschichten von je 11 mm gesondert gesammelt, stetig bis zur Mitte des Blockes. Bei größeren

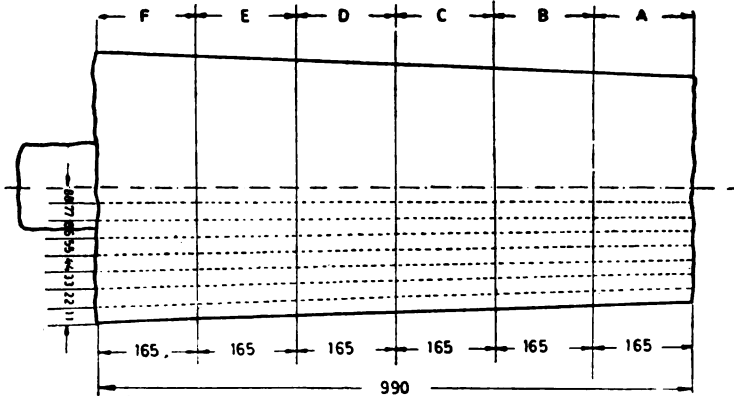


Abbildung 1 Слика

Blöcken haben wir auf diese Weise 8 Schichten und bei kleineren nur 5 erhalten. Die gesondert gesammelten Späne wurden entsprechend den Vorschriften zur Entnahme von Durchschnittsproben verwendet (3). Von jeder Stahlqualität und Blockgröße wurden jeweils — aus Kontrollgründen — zu zwei am Gespann benachbarte Blöcke genommen und gesondert analysiert.

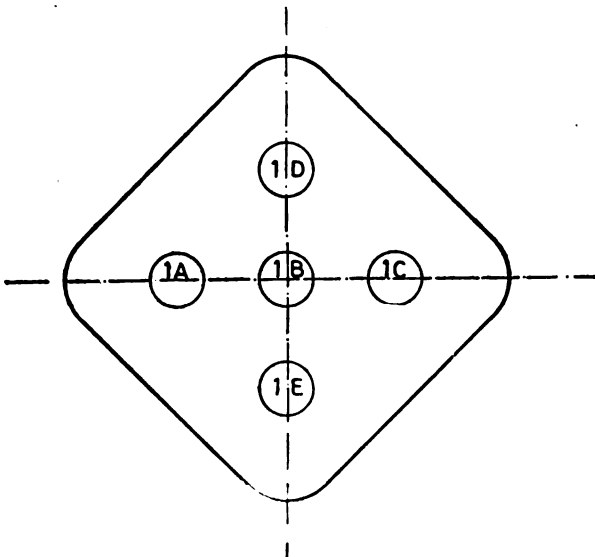


Abbildung 2 Слика

sind in 12 Stufen auf Halbzeug von ungefährem Durchmesser 120 mm gewalzt (d. h. die Deformation betrug 57 %) und das Halbzeug auf 9 gleiche Teile (I bis IX) zerteilt, ähnlich wie es in Abb. 1 angedeutet ist. Die Analysenspäne wurden quer, d. h. von der oberen Schnittfläche entnommen. Der Rest wurde zu Proportionalstäben für mechanische Untersuchungen verwendet (nach Schema auf Abb. 2).

Die Durchschnittsprobe jeder Längsschicht wurde dreifach analysiert und die arithmetische Mitte als Resultat angegeben. Die chemische Analyse der benachbarten Blöcke ist gesondert ausgeführt worden, aber im Endresultat ebenfalls als arithmetische Mitte angegeben.

Die Genauigkeit der Analysenverfahren war: für Kohlenstoff (volumetrisch) $\pm 0.01\%$; für Mangan (volumetrisch) $\pm 0.01\%$; für Silizium (gravimetrisch mit grösserer Einwage, 20 Gramm, die sogen. Gelatinemethode) $\pm 0.0015\%$; Schwefel (volumetrisch) $\pm 0.0015\%$; Phosphor (volumetrisch) $\pm 0.0035\%$; Kupfer (elektrolytisch) $\pm 0.01\%$; Antimon (volumetrisch, Willard-Young-Methode mit Redoxindikator) $\pm 0.002\%$; Arsen (volumetrisch, Methode nach Kleine) $\pm 0.006\%$; Nickel (gravimetrisch nach Tschugaeff mit grösserer Einwage, 10 g) $\pm 0.001\%$; und Stickstoff (nach spezieller volum. Methode (4)) $\pm 0.0005\%$.

Diskussion der erhaltenen Resultate

1) Seigerung in Stahlblöcken

Die Resultate für die Seigerungen in Stahlblöcken sind schematisch in den Abb. 3 bis 12 aufgezeichnet. Als Ordinatenanfangspunkte für die einzelne Elemente sind die Durchschnittsanalysen des flüssigen Stahles (vergossen in eine Probenkockille vor dem Giesesen des zweiten Gespannes) gewählt worden. Auf den Ordinaten sind die positiven und negativen Abweichungen von dieser Durchschnittsanalyse aufgetragen und auf den Abszissen sind die abgehobelten Längsschichten der Blöcke, auf die sich die Abweichungen beziehen, angefangen mit der Oberfläche bis zu ihrem zentralen Teile, angemerkt.

Beim Vergleich der erhaltenen Resultate mit den entsprechenden aus dem Schrifttum (1) sieht man, dass unsere Ergebnisse für den Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphorgehalt im Einklang sind. Ausserdem zeigen diese Elemente eine Seigerung die sich mit der bestehenden Theorie der Seigerung (1, 2) vollständig deckt, was auch zu erwarten war. Man sieht die Unterschiede zwischen den beruhigten und unberuhigten Stählen, sowie auch zwischen den schneller und langsamer erstarrten beruhigten Stahlblöcken. Die Seigerung bei beruhigten Stählen ist weiter fortgeschritten, weil sie durch keine Gasentwicklung unterbrochen wurde, wie das bei unberuhigten Stählen der Fall ist. Bei schnellerstarrten Blöcken ist die Seigerung, wegen der grösseren Kühlgeschwindigkeit, etwas zurückgeblieben.

Für die Seigerungen von Arsen und Antimon bestehen im Schrifttum keine Angaben, aber den Resultaten nach zu schliessen, muss man annehmen, dass sich Arsen und Antimon ähnlich dem Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor, verhalten.

Die Resultate für die Seigerung von Mangan stimmen vollkommen mit den Angaben aus dem Schrifttum (1), überein obwohl da

KOHLLENSTOFF

OK 39

OK 39

OK 24

Unberuhigt

Beruhigt

Beruhigt

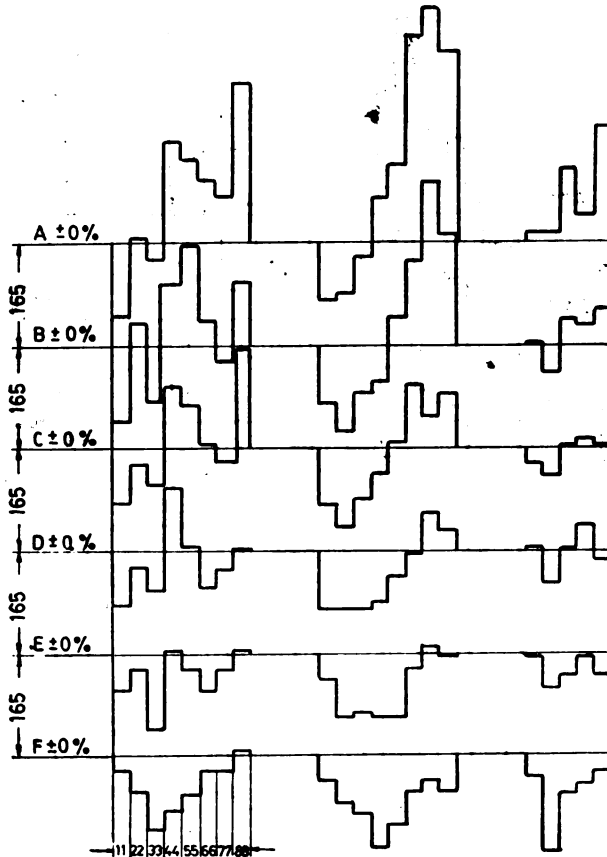
 $\pm 0\% = -0.044\%$ $\pm 0\% = -0.076\%$ $\pm 0\% = 0.074\%$


Abbildung 3 Слика

gaben, aber auf Grund der erhaltenen Analysen muss man auf ein ähnliches Verhalten wie bei Mangan schliessen.

Aber das gegenteilige Verhalten zeigen unsere Resultate für *Silizium*, *Nickel*, und in gewisser Weise auch für *Stickstoff*; nämlich diese Elemente reichern sich nicht in zentralem und oberem Teil des Blockes an wie es nach der allgemeinen Seigerungstheorie

SCHWEFEL

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\%, = 0.036\%$, $\pm 0\%, = 0.038\%$, $\pm 0\%, = 0.049\%$

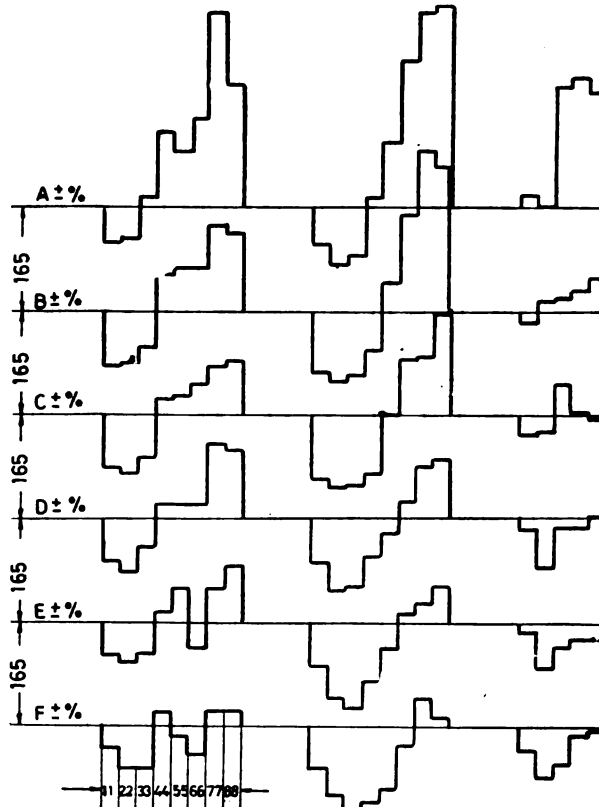


Abbildung 4 Слика

systematischen Probenentnahmen, die grosse Zahl der Analysen, sowie auch ihre grössere Genauigkeit, die Ergebnisse sicherer und klarer zum Ausdruck gebracht; obwohl auch die Möglichkeit besteht, dass die kleinere Konzentration dieser Elemente die Analysenunterschiede verstärkte und auf diese Weise die Seigerungen schärfer aufzeigte.

Auf Grund dieser Ergebnisse der Seigerung in Stahlblöcken könnte man die vorhandenen Elemente in 3 Gruppen einteilen. In die erste Gruppe würden wir diejenige Elemente einteilen, die stark seigern und sich in hohem Masse in zentralem und oberem Teile des Blockes anreichern, wie z. B.: Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon. In die zweite, würden wir die

PHOSPHOR

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\% - 0.035\%$ $\pm 0\% - 0.034\%$ $\pm 0\% - 0.031\%$

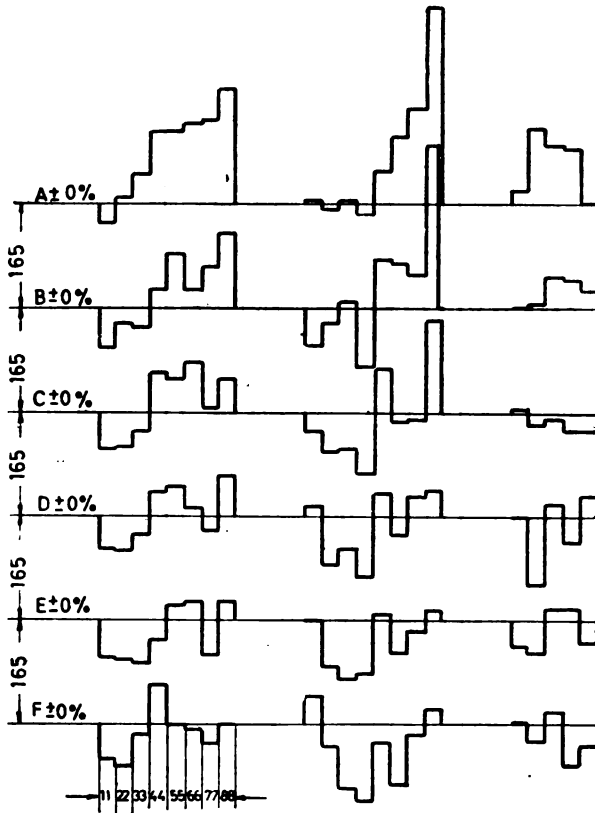


Abbildung 5 Слика

Mangan und Kupfer. Zum Schlusse, in die dritte Gruppe würden wir diejenige Elemente einteilen, die zwar stark seigern, aber — zum Unterschiede von den Elementen der ersten Gruppe — in umgekehrter Richtung, d. h. sie reichern sich an der Oberfläche des Blockes an. Von den untersuchten Elementen verhalten sich auf diese Weise Nickel, Silizium und Stickstoff.

Beim kritischen Betrachten der erzielten Ergebnisse dieser letzten drei Elemente ergibt sich Folgendes.

Nickel, in unberuhigten Stählen reichert sich stark in allen Schichten der Oberfläche, in der ganzen Länge des Blockes, an; einschliesslich in der ersten Oberflächenschicht. In beruhigten Stählen verhält sich die Seigerung auf dieselbe Weise wie in unberu-

ANTIMON

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\% = 0.038\%$ $\pm 0\% = 0.038\%$ $\pm 0\% = 0.040\%$

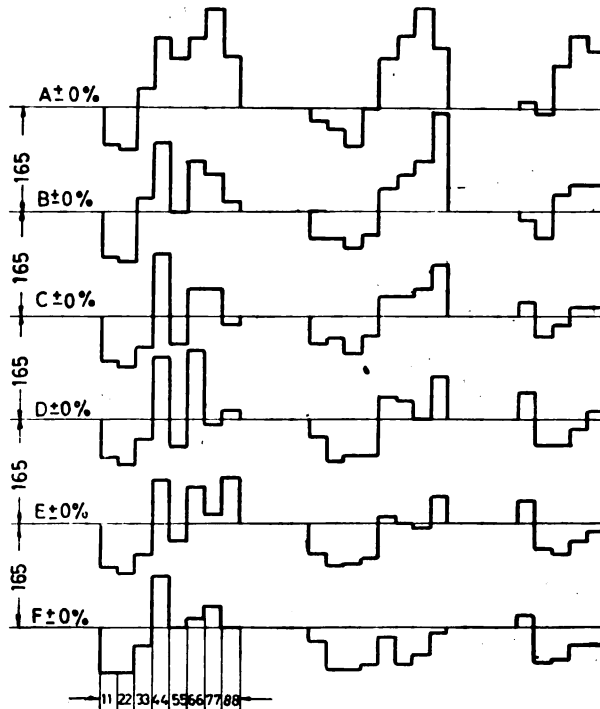


Abbildung 6 Слика

ler erstarrtem, reichert sich Nickel der ganzen Länge nach nur in der zweiten Oberflächenschicht an und die erste zeigt keine Anreicherung. Da die zentralen Teile des Blockes gleichzeitig negative Abweichungen aufzeigen, d. h. ärmer an Nickel als durchschnittlich sind, so muss man daraus schliessen, dass sich die Nickelatome noch im flüssigem Stahl nach der kälteren Oberfläche bewegen, wo sie sich bei kleinerer Abkühlungsgeschwindigkeit ansammeln (grösseres Blockformat), aber bei grösserer Geschwindigkeit nur bis zur zweiten Oberflächenschicht durchdringen. Der Versuch, die Diffusion im festen Zustande als Erklärung zu Hilfe zu nehmen, scheidet gerade an diesem Unterschiede zwischen den schneller und langsamer gekühlten Blöcken.

Silizium reichert sich, allgemein betrachtet, in *unberuhigtem*

ARSEN

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\text{‰} = 0\text{,}043\text{‰}$ $\pm 0\text{‰} = 0\text{,}039\text{‰}$ $\pm 0\text{‰} = 0\text{,}045\text{‰}$

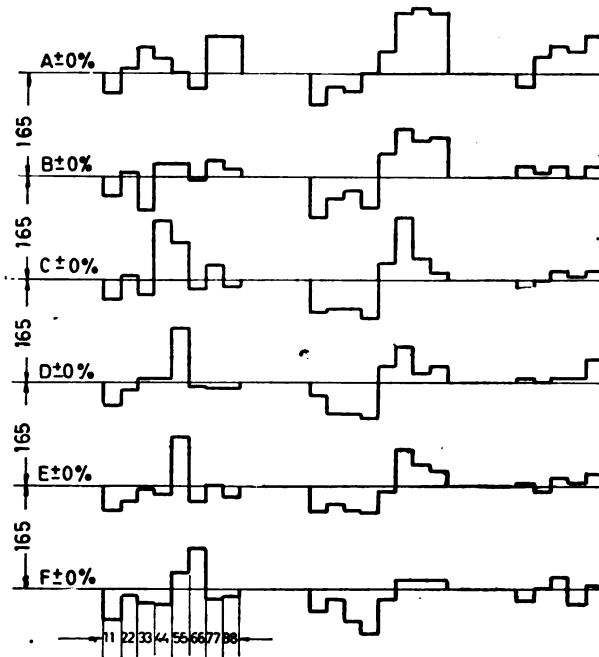


Abbildung 7 Слика

gebildet, aber sie zeigt sich erst in dritter Oberflächenschicht; im zentralen Teile ist die Entmischung viel schwächer. In den *mittleren Teilen des Blockes* (der Länge nach) besteht dieselbe Anreicherung in der zweiten und dritten Oberflächenschicht, wie in seinem zentralen Teile. Am *Blockfuss* ist die Seigerung stärker ausgeprägt in seinem zentralen Teile, als in der zweiten und dritten Oberflächenschicht. In *beruhigtem Stahl*, hingegen, ist die Seigerung stärker in den unteren Teilen des Blockes ausgeprägt und verschiebt sich aus der dritten Oberflächenschicht am Blockfuss in die Erste im Blockkopf. In beruhigtem Stahl, bei derselben Erstarrungsgeschwindigkeit, zum Unterschiede von unberuhigtem, besteht keine Seigerung im zentralen Teile, sondern eine Verarmung in Bezug auf die Durchschnittsanalyse. Bei schneller gekühltem beruhigtem Blocke, allgemein gesprochen, ist die stärkste Seigerung in den oberen Teilen des Blockes zu finden, insbesondere in seinem mittleren Teile (der Länge nach betrachtet), aber immer auf der Oberfläche. Am Blockfuss besteht keine Seigerung. Kennzeichnend ist der Unterschied in Bezug

MANGAN

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\% = 0.547\%$ $\pm 0\% = 0.050\%$ $\pm 0\% = 0.497\%$

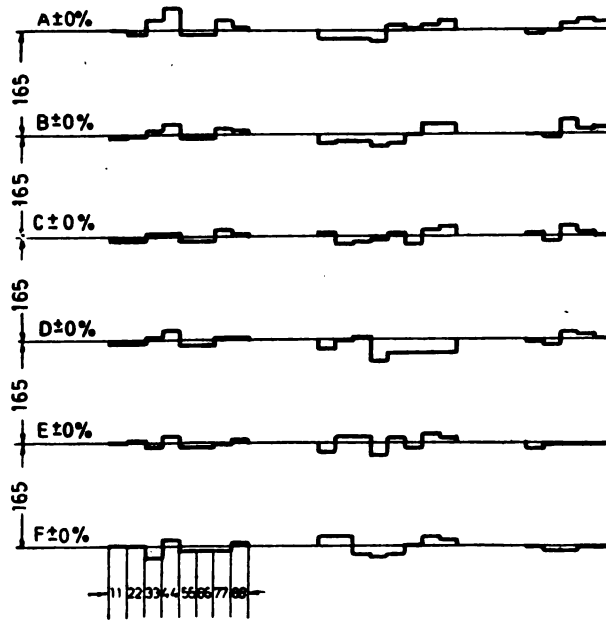


Abbildung 8 Слика

Dieses Verhalten des Siliziums kann man auf ähnliche Weise erklären wie das des Nickels, unter einer Voraussetzung, dass die Beweglichkeit der Siliziumatome in flüssigem Stahle etwas kleiner ist, als die vom Nickel. Silizium trifft in schwächer gekühltem Block bis an die Oberfläche nur an denjenigen Teilen, die am längsten flüssig sind, während er bei stärker gekühltem Blocke nicht mehr bis zur Oberfläche durchdringt. Die schwächer ausgeprägte Seigerung im unberuhigten Stahle kann man durch stärkere Durchmischung während der Gasentwicklung erklären, die aber bei beruhigten Stählen wegfällt und deswegen bei diesen eine stärkere Seigerung ergibt. Die Anreicherung des Siliziums im zentralen Teile des Blockes, wenn die Migration des Siliziums an die Oberfläche erschwert ist, wäre so zu verstehen, dass bei der Einreihung der Eisenatome in das Kristallgitter, das übriggebliebene Silizium in den zentralen Teil des Ingots verdrängt wird, analog dem Kohlenstoff, Schwefel, usw.

Der Stickstoff reichert sich in unberuhigtem Stahl vorzugsweise in den höheren Teilen des Blockes an, aber hauptsächlich in der Mitte. In beruhigtem Stahl, allgemein betrachtet, verhält

KUPFER

OK 39

OK 24

Unberuhigt Beruhigt Beruhigt
 $\pm 0\% = 0.166\%$ $\pm 0\% = 0.0157\%$ $\pm 0\% = 0.173\%$

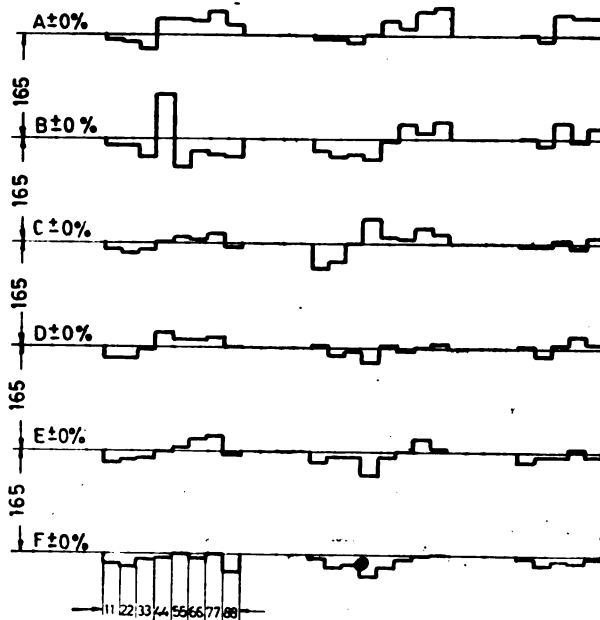


Abbildung 9 Слика

nend ist dabei, dass alle Oberflächenschichten negative Abweichungen anzeigen, d. h. ärmer an Stickstoff als im Durchschnitt, sind. Allgemein ist in beruhigtem, aber schneller erstarrtem Stahle, die Seigerung dem Umfang nach kleiner. Die grösste Anreicherung erfolgt in den höheren, der Oberfläche näheren, Teilen des Blockes, während am Blockfuss der Stahl arm an Stickstoff ist. Im zentralen Teile bestehen keine Anreicherungen.

Das allgemeine Verhalten des Stickstoffes kann man als gleichartig dem des Kohlenstoffes, bzw. des Schwefels, Phosphors usw., annehmen; aber unter der Voraussetzung, dass er in kleinerem Betrage zum zentralen Teile abgedrängt wird, als jene.

Zusammenfassend können wir auf Grund der erhaltenen Resultate folgende, bisher unbekannte Tatsachen, feststellen.

a) Bei Seigerung in Stahlblöcken verhalten sich verschiedene Elemente ungleich, d. h. es gibt solche die an die kältere Oberfläche wandern, während sich andere nach dem heisserem zentralen Teile bewegen, bzw. abgedrängt werden; es gibt auch solche, unter die man Mangan und in gewissem Masse auch Kupfer beizählen

NICKEL

	OK 39	OK 24
	Unberuhigt	Beruhigt
	$\pm 0\% = 0.042\%$	$\pm 0\% = 0.015\%$
		$\pm 0\% = 0.027\%$

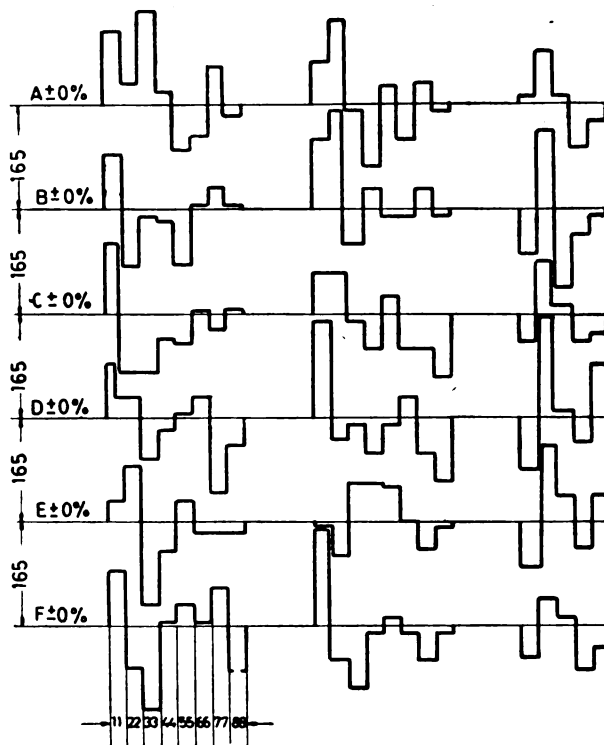


Abbildung 10 Слика

b) Die Atome einzelner Elemente zeigen verschiedene Beweglichkeit im flüssigen Stahle auf, wodurch man den Unterschied im Verhalten von Nickel und Silizium, sowie auch zwischen Kohlenstoff und Stickstoff erklären kann.

c) Einzelne Elemente verhalten sich bei der Seigerung verschieden, je nachdem ob sie als Verbindungen (Intermediäre-Phasen) im flüssigen Stahle vorhanden sind, z. B. Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon und Stickstoff, was man allgemein annimmt, oder ob sie sich atomar im flüssigen Stahle bewegen, wie z. B. Nickel, Silizium, Mangan und Kupfer, wodurch die Unterschiede im Seigerungsgrad der letzteren Elemente zu erklären wäre.

SILIZIUM

OK 39

OK 34

Unberuhigt

Beruhigt

Beruhigt

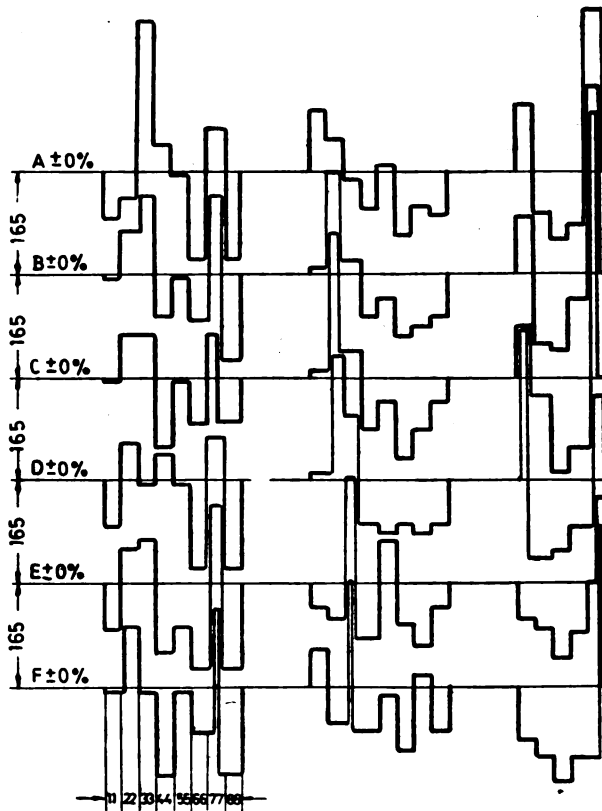
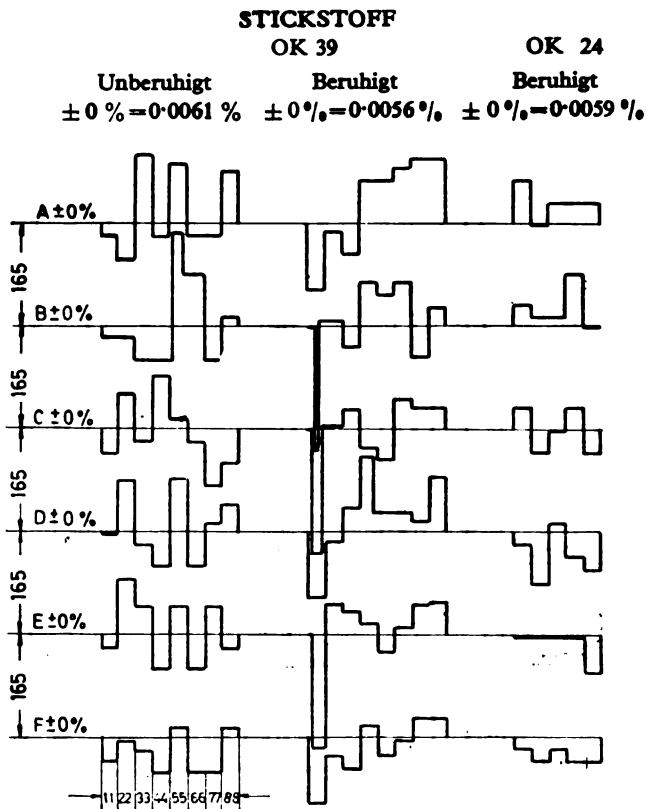
 $\pm 0\text{‰} = 0\text{.}0096\text{‰}$, $\pm 0\text{‰} = 0\text{.}0087\text{‰}$, $\pm 0\text{‰} = 0\text{.}047\text{‰}$ 

Abbildung 11 Слика

wenn sich weitere Untersuchungen nicht nur auf Stahlblöcke, sondern auch auf andere Legierungen erstrecken würden, da nämlich bei letzteren die „umgekehrte Seigerung“ vorherrschend ist, die man leicht durch den vorher genannten Seigerungsmechanismus erklären könnte, nämlich, dass die Elemente in diesen Legierungen keine intermediäre Phasen bilden. Es ist bemerkenswert festzustellen, dass die



2) Seigerungen in vorgewalztem Halbzeug

Die kritische Betrachtung der erzielten Resultate bei der Seigerung in vorgewalztem Halbzeug, die in Abb. 13 und Tabelle 2 aufgezeichnet sind, unbeachtet der 3 Elemente die sich nicht im Einklang mit der bestehenden Theorie der Seigerung verhalten, zeigt, dass sich die Seigerungen der anderen Elemente mit den Angaben im Schrifttum (5) nur in Bezug auf den Schwefel vergleichen lassen. Aus den Veröffentlichungen ersieht man, dass, wegen des spezifischen Verformungsvorganges beim Walzen, die Schwefelseigerung sich vorwiegend im Zentralteile des Halbzeuges abspielt und zwar nicht nur dem Quer- sondern auch dem Längsschnitt nach, was mit unseren Analysen in vollem Einklang wäre. Unsere Analysen zeigen auch, dass ähnliches Verhalten auch den anderen Elementen zuzuschreiben wäre (Kohlenstoff, Phosphor, Arsen und Antimon). Mangan und Kupfer zeigen keine nennenswerte Seigerung. Aber die 3 unterschiedlichen Elemente d.h. Nickel, Silizium und Stickstoff verhalten sich im allgemeinen auf dieselbe Weise, nämlich sie

Die mechanischen Eigenschaften des Halbzeugs bei beruhigtem und unberuhigtem Stahl zeigen bemerkenswerte Kennzeichen, die mit der Struktur des Erstarrungsvorganges im Einklang stehen. Bei unberuhigten Stählen ist klar der Einfluss der reinen Aussenzone der Kristallstruktur zu sehen und die mechanischen Eigenschaften der Proben aus dieser Zone sind gut ausgeglichen. Die Proben aus dem Zentralteil zeigen Seigerungen im Blockkopf auf, während der

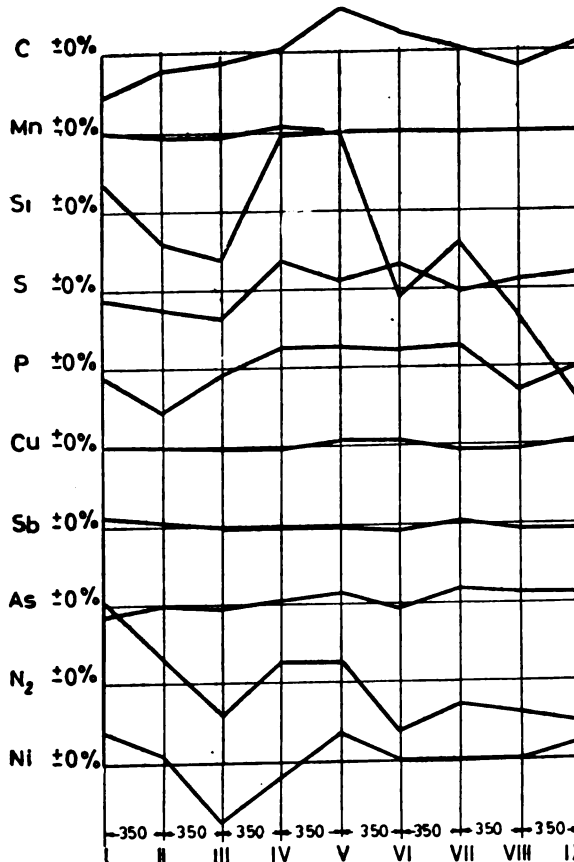


Abb. 13 Cl. — Seigerungen im vorgewalztem Halbzeug

Rest zwar kleinere Werte als die Aussenzone zeigt (was sich insbesondere bei den Resultaten für die Dehnung und Kontraktion kundtut), aber doch ungefähr ausgeglichen ist, was in vollem Einklange mit der Theorie der Entstehung der Blockstruktur bei unbe-

Tabelle 2

Mechanische Eigenschaften vorgewalzter

Zugfestigkeit in kg/mm ²					Dehnung		
a	b	c	d	e	a	b	c
41.0	44.1	42.1	39.8	41.7	25.0	13.8	15.0
37.8	37.8	20.4	38.5	37.0	26.0	28.6	3.3
36.6	36.8	13.1	36.2	36.2	29.3	30.0	1.3
37.1	38.2	12.2	36.4	36.8	30.0	27.3	0.7
37.6	39.2	36.8	38.1	36.8	27.3	22.7	10.0
37.8	38.1	22.9	37.1	37.9	21.3	32.7	4.7
36.4	38.5	36.4	37.8	35.7	26.7	29.3	17.3
36.3	37.2	37.5	36.2	36.0	28.0	28.7	25.3
36.5	38.8	37.3	35.9	35.9	28.0	28.7	21.3
37.1	37.4	39.4	38.5	37.7	17.3	26.0	15.3
38.0	40.7	19.8	37.8	39.5	30.6	26.0	2.0
38.1	38.5	18.7	37.6	37.5	32.0	34.0	2.7
37.9	39.6	29.7	38.2	37.6	28.0	28.0	6.7
37.9	39.4	30.6	38.8	37.6	32.7	26.0	4.7
35.2	35.9	36.2	38.1	36.7	25.3	28.6	19.3
36.8	36.6	36.8	36.2	36.8	26.0	33.3	16.7
35.5	36.6	36.3	35.4	35.2	28.0	33.3	19.1
36.1	36.6	36.8	35.7	35.2	28.0	31.3	23.8

Mechanische Eigenschaften vorgewalzter

35.1	35.3	38.5	35.5	35.5	34.0	33.3	17.3
35.1	35.1	38.4	34.2	34.4	36.0	39.3	26.7
35.1	35.4	38.5	34.3	34.8	37.3	34.0	22.7
38.0	34.3	37.9	35.1	35.4	36.0	34.7	26.7
35.5	34.4	37.9	37.5	35.8	34.7	33.3	28.0
35.2	35.1	36.5	34.5	34.5	27.3	31.3	27.3
34.9	35.2	35.0	33.7	33.9	30.0	26.6	26.0
34.5	34.4	33.6	33.6	32.9	31.3	30.6	27.3
34.8	33.9	34.2	33.7	34.2	30.7	32.0	17.3
34.1	34.2	34.7	32.7	35.4	31.3	32.6	8.0
33.7	34.4	36.6	34.2	35.0	34.0	33.3	24.6
33.9	33.9	36.7	33.4	33.8	33.3	32.6	26.6
34.7	33.9	37.8	33.6	34.3	34.0	33.3	26.0
36.1	36.8	38.0	35.9	35.1	36.0	38.0	25.3
34.9	34.7	36.3	35.9	35.5	30.7	30.0	26.6
35.2	34.6	35.9	34.5	34.6	33.3	30.0	28.6
35.0	34.7	35.6	34.1	35.9	30.0	34.0	26.6
35.9	35.3	36.4	35.8	36.6	33.3	30.0	22.0

Таблица 2

beruhigter Stahlblöcke (OK 39)

in %		Einschnürung in %				
d	e	a	b	c	d	e
27.5	25.0	67.0	32.0	51.1	75.0	44.5
22.0	26.6	46.2	55.6	22.6	46.2	44.2
24.0	28.0	64.0	60.7	9.1	51.0	59.9
24.7	31.3	55.6	55.6	2.7	43.2	70.1
18.7	29.3	52.9	40.2	19.0	41.2	64.4
28.7	24.7	41.2	66.4	16.6	51.9	55.6
24.0	26.7	56.3	64.4	36.0	51.0	55.6
22.7	30.0	51.1	64.4	38.1	50.0	51.0
26.0	26.0	51.0	59.0	39.1	51.1	46.2
19.3	25.3	47.2	52.8	32.8	43.2	50.0
20.6	22.6	54.6	48.1	27.1	46.2	44.2
26.0	30.0	59.0	64.0	16.6	51.0	66.4
26.7	29.3	57.3	64.4	19.0	51.0	66.4
24.0	28.7	51.9	57.3	21.4	46.2	62.4
29.3	25.3	55.6	70.8	34.9	52.8	46.2
26.7	24.7	59.0	70.1	38.1	51.9	51.0
28.0	28.6	54.2	51.1	32.7	50.0	51.8
28.0	27.8	56.3	52.2	36.8	51.0	52.3

unberuhigter Stahlblöcke Ingot (OK 39)

18.7	34.0	71.5	73.6	22.7	74.0	75.7
34.7	34.0	75.0	75.7	53.3	73.6	75.0
36.0	36.0	74.3	75.0	24.9	73.6	64.3
38.0	36.0	73.6	74.3	39.2	74.3	75.0
32.7	30.7	72.9	72.9	41.3	75.0	74.3
34.0	35.0	71.5	71.5	52.8	71.5	71.5
30.0	30.0	71.5	73.6	46.2	72.2	71.5
30.6	30.0	74.9	75.6	55.6	71.5	71.5
28.7	30.0	74.9	73.6	50.9	62.3	71.5
34.0	30.0	72.9	76.3	21.3	74.9	50.1
33.3	32.6	75.6	75.6	41.2	75.0	71.5
36.6	35.3	73.6	75.0	44.2	76.9	76.9
36.0	38.0	76.3	75.6	45.6	71.5	72.2
36.0	33.3	74.3	74.3	36.0	73.6	71.5
33.3	31.3	73.6	71.5	51.0	74.3	71.5
31.3	33.3	71.5	72.9	45.6	71.5	73.6
29.3	31.3	72.9	75.0	51.0	67.1	71.5
30.7	34.7	66.4	68.6	49.1	73.6	73.6

Eigenschaften varriert, fast bis zu zwei Drittel der Halbzeuglänge, was gut aus den Resultaten für die Dehnung und Kontraktion zu ersehen ist. Sämtliche Resultate sind im Einklang mit der Theorie der Entstehung der Erstarrungsstruktur beruhigter Stahlblöcke.

3) Die praktischen Auswirkungen der Seigerung des Kupfers, Antimons und Arsens

Zum Schluss sei noch speziell die praktische Wichtigkeit der Seigerungen von Kupfer, Antimon und Arsen hervorgehoben, da sich diese Elemente in einheimischen Eisenerzen, bzw. im Eisen und Stahl befinden. Nach den erzielten Resultaten für die Seigerungen reichern sich Kupfer, Antimon und Arsen ständig im Stahl an. Nämlich, bei normalem Erzeugungsvorgang, d.h. beim Weiterverarbeiten der Stahlblöcke in Walzwerken und Schmieden werden die Blockköpfe abgeschopft und kehren wieder ins Stahlwerk zum Umschmelzen zurück. Da Antimon und Arsen in stärkerer Masse im Blockkopf seigern, erhöht sich durch das Umschmelzen allmählich ihr Prozentgehalt im Stahle. Die Anreicherung des Kupfers wäre aus denselben Gründen weniger gefährlich.

Die Resultate zeigen demnach, dass das Problem der Anreicherung von Arsen und Antimon in Stählen ziemlich akut ist und seine Lösung erfordert das Studium wie man die Beiden aus dem Fabrikationszyklus auf eine ökonomische Weise entfernen könnte. Ausserdem stellt sich auch die Frage auf, wie diese Elemente die Stahleigenschaften beeinflussen und bis zu welcher Grenze sie geduldet werden können. Diesbezüglich besteht heute keine Übereinstimmung und ihre Schädlichkeit gilt als übertrieben. Dasselbe gilt, natürlich, aber weniger vordringlich, auch für das Verhalten von Kupfer.

И з в о д

СЕГРЕГАЦИЈЕ ПРИ ОЧВРШЋАВАЊУ ЧЕЛИЧНИХ ИНГОТА

од

БРАНКА И. БОЖИЋА

На основи истраживања сегрегације десет разних елемената који се јављају у нашим челицима дошли смо до неочекиваног резултата да постоје извесни елементи који се понашају супротно постојећој теорији сегрегације (1, 2), тј. они се при очвршћавању челика не окупљају у централном делу ингота. Резултате добијене испитивањем разних дебљина ингота (разна брзина хлађења) и разних врста челика (слике 3 до 12) можемо објаснити на следећи начин: а) елементи се различно понашају при сегрегацији у челику, тј. једни се крећу ка хладнијој површини ингота (никал, силицијум), док се други крећу или бивају

атоми железа сређују у просторну решетку; б) атоми различних елемената имају различну покретљивост у течном челику, чиме би се могла објаснити разлика у понашању никла и силицијума, а и разлика између, рецимо, угљеника и азота и в) разни елементи различно се понашају у погледу сегрегације већ према томе да ли стварају једињења (интермедијарне фазе) у течном челику (на пример угљеник, сумпор итд.) или не стварају (никал, силицијум, манган и бакар), а разлике у степену сегрегације ових последњих настале би услед различне покретљивости атома у течном челику.

Осим у инготима испитиване су сегрегације и у полуфабрикатима а такође је испитан и њихов утицај на механичке особине разних врста челика (таблица 2).

Конечно, нашли смо да се бакар, арсен и антимон стално нагомилавају у нашим челицима. При томе је понашање антимоно и арсена далеко штетније од бакра, јер се због далеко већег окупљања у глави ингота, која се сече и враћа на претапање, врло брзо враћају у циклус фабрикације челика и од дана у дан повећавају свој процентуални састав у нашим челицима. Бакар ће се почети враћати тек после релативно дужег времена, тек у облику отпадака. Одавде произлази непосредни задатак за нашу индустрију: 1) да се убрзо пронађе довољно економичан начин за уклањање арсена и антимоно из циклуса фабрикације челика, 2) да се утврде границе до којих се ови елементи могу толерисати у нашим челицима, а да им се особине знатно не измене и 3) да се исто то уради и за бакар, иако проблем није тако акутан, већ ће се појавити тек после дужег временског периода.

Технолошки факултет
Завод за металургију
Београд

Примљено 2 априла 1958

Литература

- 1) *Brearley, A. S., Brearley, H.*, Ingots and Ingot Molds. Longmans, Green and Co. New York, 1918, p. 218
- Gathmann, E.*, The Ingot Phase of Steel Production, III. Blast Furnace and Steel Plant, **25**, 202 (1937)
- Iron and Steel Institut.*, J. Iron Steel Inst., **113**, 39 (1926); **117**, 401 (1928); **119**, 305 (1929); *Special Reports*: **2**, 267 (1932); **4**, 79; (1933); **9**, 236 (1935); **9A**, 70 (1936); **16**, 238 (1937); **25**, 650 (1939); **27**, 84 (1939)
- Feild, A. L.*, Solidification of Steel in the Ingot Mold, *Trans. Am. Soc. Steel Treating*, **11**, 264 (1927)
- Nelson, L. H.*, Solidification of Steel in Ingot Molds, *Trans. Am. Soc. Metals*, **22**, 193 (1934)
- Spretnak, J. W.*, Kinetics of Solidification of Killed Steel Ingots, *Trans. Am. Soc. Metals*, **39**, 569 (1947)
- From Dersmith, C. R.*, Rate of Solidification of Rimming Ingots, *Trans.*

- Melting and Metallurgical Committee*, British Iron and Steel Research Association, The Mechanism of Freezing of Horizontal Steel Castings, *J. Iron Steel Inst.*, **102**, 437 (1949)
- Tenenbaum, M.*, Structure, Segregation and Solidification of Semikilled Steel Ingots, *Trans. AIME*, **176**, 108 (1948)
- Hayes, A., Chipman, J.*, Mechanism of Solidification and Segregation in a Low-carbon Rimming-steel Ingot, *Trans. AIME*, **135**, 85 (1939)
- Hultgren, A., Phragmén, G.*, Solidification of Rimming-steel Ingots, *Trans. AIME*, **135**, 133 (1939)
- Halley, J. W., Washburn, T. S.*, Distribution of the Metalloids in Rimmed-steel Ingots, *Trans. AIME*, **131**, 195 (1938)
- Efimov, L. M.*, *Stal'*, **15**, 1090 (1955)
- 2) The AIME, Basic Open Hearth Steelmaking, New York, 1951, p. 446
 - 3) *Wehrich, R.*, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, Stuttgart, 1939, p. 1
 - 4) *Božić, B.*, Die Chemie, **55**, 16 (1942)
 - 5) *Bashforth, G. R.*, The Manufacture of Iron and Steel, London, Chapman & Hall Ltd., Vol. II, 1951, p. 312
 - 6) *Masing, G.*, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Berlin, Springer Vlg., 1950, p. 236

ПОНАШАЊЕ РЕЂИХ ЕЛЕМЕНАТА ПРИ ДОБИЈАЊУ ГВОЖЂА И ЧЕЛИКА

од

БРАНКА И. БОЖИЋА

У литератури је опште познато да бакар, антимон и арсен штетно утичу на квалитет гвожђа и челика, али нема ни јединственог ни образложеног мишљења о томе до које границе се они могу толерисати и у каквим се готовим производима могу дозволити, тако да је то питање још увек од општег интереса.

Једна од карактеристика варешких руда, из којих се код нас претежним делом добијају гвожђе и челик, јесте њихов садржај малих количина бакра, антимоно и арсена, поред још неких специфичних елемената који при редукцији руде прелазе у гвожђе а касније даљом прерадом у челик. Ставили смо себи у задатак да систематски проучимо садржај и кретање тих елемената при процесима фабрикације, да би на тај начин, евентуално, открили могућност њиховог уклањања или бар најпогоднију фазу у процесу производње при којој се могу уклонити.

Међутим, потребно је одмах у почетку истаћи да ове елементе садрже у већој или мањој количини гвожђа и челици готово свих европских земаља, тако да наше железаре, у погледу добијања квалитетног гвожђа и челика, нису у неповољнијем положају. На пример, испитивали смо велики број разноврсних производа из разних земаља и сви они садрже поједине специфичне елементе, штавише, и у већим количинама него што је то случај код наших гвожђа и челика; али, пошто се сматра да су они штетни по квалитет, то се њихово присуство обично прећуткује. Но, како смо и у врло квалитетним иностраним производима нашли те примесе, мислимо да се можда њихова штетност преувеличава. Али, чињеница је да се у свету све више ради на проналажењу довољно економичног технолошког процеса погодног за њихово уклањање из гвожђа и челика.

Начин рада и добијени резултати

У високој њећи

Из претходно речених разлога као и због тога што у лите-

... истању антимоно "

043
027

арсена у високој пећи, истраживали смо понашање ових и других елемената при добијању гвожђа.

Због великих тешкоћа при изради доброг материјалног биланса високих пећи у Варешу користили смо као основ за наша одређивања дугогодишње (10 година) просечне анализе гвожђа, троске, прашине и олова добијених из високих пећи. Како анализе обухватају врло дуг временски период, то су добијени просечни резултати далеко сигурнији од неког повремених материјалног биланса. Доказ за то су анализе испорученог гвожђа Зеници у том периоду, које се у просеку потпуно слажу са просечном анализом гвожђа добијеном у Варешу (3) на други начин.

На основи нашег начина одређивања, хемиски састав појединих продуката високе пећи у Варешу био би у процентима следећи:

	<i>Cu</i>	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Mo</i> *)	<i>V</i> *)
Гвожђе:	0.155	0.079	0.040	0	0	0.015	0.0120
Троска:	0.0011	0.0012	0.0008	0	0	0.001	0.0050
Високопећна прашина:	0.159	0.026	0.037	4.70	3.26	0.011	0.0075

*)Тачност анализе за *Mo* и *V* била је ± 0.0005 %.

Поред тога, из дугогодишњих просечних проба гвожђа изузет је 1 кг и све железно је екстраховано етром, а у остатку је још нађено:

<i>Ti</i>	<i>Bi</i>	<i>Ag</i>	<i>Sn</i>	<i>Ni+Co</i>
0.013 %	0.0040 %	0.0026 %	0.0044 %	трагови

Обзиром на литературу (4, 5), количине елемената које се јављају у варешком гвожђу нису изузетак, већ оне постоје и у гвожђима добијеним из других руда у разним државама.

Просечни састав олова, које се добија као споредни продукт при фабрикацији гвожђа, износио је у процентима:

<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Bi</i>	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Te</i>	<i>Zn</i>
0.273	0.122	0.085	0.083	0.005	0.004	trag

На основи ових просечних анализа и просечних количина измерених продуката, поједини елементи се при добијању гвожђа расподељују на следећи начин:

	<i>Cu</i>	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Mo</i>	<i>V</i>
у гвожђу:	96.55 %	96.73 %	97.06 %	0	0	55 %	49 %
у троски:	0.60	1.92	0.92	0	0	4	2
у прашини:	1.18	0.38	1.07	100	49.1	41	49
у олову:	1.67	1.92	0.92	траг	50.9		

У Сименс Маршеновој пећи (SM)

За истраживање понашања тих специфичних елемената при даљој преради гвожђа у челик користили смо материјални биланс 3 шарже у базној SM-пећи. У све три шарже израђивао се обични угљенични челик, али су се оне разликовале по температури рада у пећи, тј. прва је рађена врло вруће, друга уобичајено а трећа релативно хладно, да би се на тај начин видело да ли нека реакција фаворизује уклањање неких од тих елемената који нас интересују.

Све три шарже су рађене непосредно пре обустављања рада пећи или, тачније речено, после 483 израђених шаржи. После обустављања рада пећи сва прашина из димних канала и регенеративних комора је пажљиво очишћена и скупљена. Мерењем добијених количина прашине нашло се да се накупило

у левој гасној комори (укључиво са доводним каналима)	420 кг
у десној „ „ „ „ „ „	380 „
у левој вазд. „ „ „ „ „ „	630 „
у десној „ „ „ „ „ „	670 „

Укупно: 2.100 кг

Према томе се у просеку по свакој шаржи исталожило приближно 4.3 кг прашине. Израчунато на просечно трајање шарже без оправки (пуњење 146 минута, стапање 125 минута и рафинација 54 минута, тј. укупно 325 минута) исталожило се 13.4 грама на минут за време трајања једне шарже. Како је површина течне троске у пећи била $14.61 m^2$, то се изнело и испарило 290 грама по m^2 огњишта за време трајања једне шарже. Површина која је била у додиру са гасом у коморама и доводним каналима износила је $1348 m^2$, значи да се исталожило 1.55 кг прашине на m^2 за време једне радне кампање.

Хемиска анализа исталожене прашине у процентима износила је:

	Cu	Sb	As	Bi	Ag
у гасним коморама	0.184	0.123	0.033	0.026	0
у ваздушним коморама	0.163	0.072	0.167	0.037	0

Због потпуности анализирана је и прашина са доњег дела и са врха димњака (41.8 метара изнад нивоа димног кана а); те се количине не могу обухватити у биланс, јер се не зна време таложења, али хемиска анализа у процентима изгледа овако:

	Cu	Sb	As	Bi	Ag
у доњем делу димњака:	0.216	0.140	0.076	0.052	0.00
у врху димњака:	0.250	0.151	0.077	0.052	0.00

Из ових података се јасно види да се поједини елементи селективно лакше испаравају и носе гасовима у атмосферу, али се, обзиром на исталожене количине у коморама и каналима, може претпоставити да су те количине врло мале.

Преостаје још да видимо у ком се облику ти елементи налазе у троски и да ли постоји нека реакција или зависност од начина рада (температуре и састава троске) и њиховог уклањања из метала, тј. превођења у троску.

Из материјалног биланса 3 шаржи обичног угљеничног челика у SM-пећи са различитим интензитетом рада (температуром) не види се никаква зависност, али се на основи биланса може рећи да се од уложене количине бакра, антимоана и арсена просечно налази

	Cu	Sb	As
у челику:	99 %	94 %	97 %
у троски:	0.9 %	6 %	3 %

а просечне анализе износиле су:

	Ч е л и к			Т р о с к а		
	Cu	Sb	As	Cu	Sb	As
шаржа I:	0.201	0.036	0.017	0.003	0.011	0.005
шаржа II:	0.208	0.038	0.030	0.002	0.015	0.002
шаржа III:	0.183	0.045	0.026	0.022	0.015	0.008

Међутим, упоређивањем већег броја анализа челика и троски, тј. шаржи које су раније рађене и за које постоје такође анализе бакра, антимоана и арсена, види се да већи садржај антимоана у челику прати (у просеку гледано за ту радну кампању) редовно и већи садржај бакра и арсена, али се нека зависност обзиром на хемиски састав троске није могла утврдити. На основи овога могли смо једино да закључимо да бакар, антимоан и арсен уопште не реагују са троском, већ да се у извесној малој мери испаравају и делом остају у троски чисто механички, у капљицама оклудираниог метала, односно у облику неких суспензија, у зависности од флуидитета троске.

Према томе, како нема зависности између састава троски и количина бакра, антимоана и арсена који се налазе у њима, то не постоји ни начин којим би се они могли знатније да уклоне троском. Због тога се мора тражити начин помоћу којег би се они директно уклонили из гвожђа или челика, независно од троски и процеса у високој пећи и SM-пећи.

Овај закључак потврђују експерименти помоћу којих се покушало да се уклони арсен (5), јер су сви дали негативне металним

јума (6). Исто тако се покушало да се арсен уклони из челика калцијумкарбидом (5). Но, ниједан од тих покушаја није продро у праксу и сматрају се неекономичним. Остали експерименти да се арсен уклони погодном припремом руда или другачије нису успели (5). Ова разматрања су нас потстакла да испитамо да ли се арсен и антимон могу уклонити из течног гвожђа помоћу чврстог креча. Наиме, постоји новији начин уклањања сумпора из течног гвожђа, тзв. *Kal-Do* поступак (*Kalling-Domnarvet*), при којем се у ротирајућем бубњу течно гвожђе континуирано меша са чврстим спрашеним кречом у редуктивној атмосфери и врло добро економично уклања сумпор (7). Како такав уређај у нашој земљи не постоји, то се извршила импровизација, да би се видело да ли постоји бар нека индикација за неко делимично уклањање арсена и антимоноа.

Експеримент смо извели тако што смо на 10 kg растопљеног гвожђа у шамотном лонцу набацали свеже спрашеног креча измешаног са ђумуром (око 2% од укупне тежине гвожђа) и све мешали дрвеном мотком приближно 5 минута. Резултати овог огледа су следећи:

Састав гвожђа био је у процентима:

C	Mn	Si	S	P	Cu	Sb	As
3.30	4.8	0.89	0.035	0.22	0.216	0.084	0.052

Резултати експеримената јесу:

	I п р о б а			II п р о б а		
	Пре огл.	После огл.	Уклоњено	Пре огл.	После огл.	Уклоњено
S	0.035	0.015	57%	0.035	0.018	51%
Sb	0.084	0.037	56%	0.084	0.038	55%
As	0.052	0.023	55%	0.052	0.025	52%

Остали елементи, изузев силицијума, су углавном остали непромењени. Бакар се на овај начин није могао уклонити.

Одавде јасно произлази да антимон и арсен реагују са чврстим кречом и постоји могућност да се они, поред сумпора, такође делом уклоне из гвожђа. Наравно, ова импровизација се не може користити за оцењивање ефикасности таквог процеса, већ само указује на то да би се морали извршити експерименти у некој полуиндустриској инсталацији или некој боље опремљеној лабораторији.

Дискусија резултата

Из добијених резултата јасно се види да у високој пећи елементи бакар, антимон и арсен претежно делом одлазе у

кође претежно одлазе у метал, а само мали део се налази у троски и у диму који излази из огњишта SM-пећи. У диму се налазе врло мале количине тих елемената, које су делом испариле а делом су, можда, чисто механички повучена гасовима па се успут таложе у регенеративним коморама, димним каналима и лимњак, да би једним делом оишле у атмосферу. Доказ за то су анализе скупљене прашине у тим појединим деловима пећи, али се уједно може и да види да су те количине релативно врло мале.

Тражили смо везу између састава троске и садржине тих елемената у њој као и у металу а подједнако смо проучавали утицај температуре, али нисмо могли да нађемо никакву зависност. Нисмо приметили ни утицај редуктивне атмосфере у високој пећи ни оксидативне атмосфере у SM-пећи на количину бакра, антимона и арсена у троскама.

Но, на основи чињенице да се у извесној мери антимон и арсен могу уклонити из гвожђа кречом, тј. при нижим температурама и редуктивној атмосфери, могли бисмо претпоставити да се уз такве услове рада стварају нестабилна једињења која се при вишим температурама у високој пећи или SM-пећи разлажу, а елементи поново враћају у метал. Извесна аналогија постоји са једињењем калцијумферита (9, 10) које се ствара при умереним температурама SM-пећи, а касније, при вишим, поново разлаже. Према новијој литератури (10) стварају се при већим садржајима CaO једињења $Ca_3Fe_2O_8$ ($3CaO.Fe_2O_3$), а при мањим $CaO.Fe_2O_3$; није искључено да се јавља и $Ca_2Fe_2O_5$. Ова два последња једињења се топе инконгруентно, тј. разлажу према перитектичкој реакцији при релативно ниским температурама. Једињења ове врсте се у последње време много помињу у литератури (8), а зову се спинелиди. Помиње се и спинелид арсена и антимона ($CaO.As_2O_3$) и $CaO.Sb_2O_3$), али нешто детаљније о њима није познато. Требало би још приметити да се бакар на овај начин не може уклонити.

Одатле произлази да се уз нормалне услове рада ни у високој пећи ни у SM-пећи троска не може користити као средство за уклањање антимона и арсена, већ би се морала наћи нова једињења која би била стабилнија и помоћу којих би се антимон и арсен превели у троску. Исто то важи и за бакар. Друга могућност која постоји јесте да се ови елементи непосредно уклоне из метала независно од троске и уобичајених процеса у високој и SM-пећи.

Коначан закључак би био да би се ове индикације у смеру даљег истраживања морале најпре детаљно да проуче у теориском погледу, да би се касније могле практично да користе за уклањање бакра, антимона и арсена.

И з в о д

На основи експеримената утврђено је да се при добијању гвожђа у високој пећи као и при даљој преради гвожђа у челик, елементи бакар, антимон и арсен претежним делом окупљају у металу. При проучавању количине тих елемената у троски, било у редуктивној атмосфери високе пећи било у оксидативној атмосфери SM-пећи, није се могла наћи зависност ни од садржаја тих елемената у металу, ни од састава троске ни од радне температуре. Но, на основи огледа се нашло да се у извесној мери антимон и арсен могу уклонити из течног гвожђа мешањем са чврстим кречом при нижим температурама у редуктивној средини (*Kal-Do* поступак), па се мора претпоставити да настају једињења, аналогно калцијумфериту, која при вишим радним температурама високе и SM-пећи нису стабилна и разлажу се на арсен и антимон, који се враћају у метал. Бакар се тим поступком није могао уклонити из гвожђа.

Добијени резултати указују на то да би се антимон и арсен, упоредо са сумпором, могли да уклоне из течног гвожђа мешањем са чврстим кречом у редуктивној атмосфери, али би поступак требало систематски испитати у одговарајућој полуиндустриској инсталацији.

Технолошки факултет
Завод за металургију гвожђа и
челика и физичку металургију
Београд

Примљено 2 априла 1958

ZUSAMMENFASSUNG

DAS VERHALTEN SELTENER ELEMENTE BEI DER
ROHEISEN- UND STAHLERZEUGUNG

von

BRANKO I. BOŽIĆ

Durch praktisch ausgeführte Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich bei der Roheisen- und Stahlgewinnung die Elemente Kupfer, Antimon und Arsen in überwiegendem Teile in der metallischen Phase befinden. Das Studium der Beziehungen der Menge dieser Elemente in der Schlacke, sowohl in der reduktiven Atmosphäre des Hochofens, sowie in der oxydativen Atmosphäre des SM-Ofens, zu der Konzentration in der Metallphase oder zu der Schlackenzusammensetzung und Temperatur, führte zu keinem positiven Ergebnis. Aber, die durchgeführten Versuche zeigen, dass sich in gewissem Masse Antimon und Arsen aus dem Roheisen durch Mischen mit gepulvertem Kalk in reduktiver Atmo-

lich labilere Verbindungen entstehen, ähnlich dem des Kalziumferrits (Spinellide vom Typus $\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$), die sich bei höheren Arbeitstemperaturen im Hoch- und SM-Ofen zersetzen und als Elemente in die Metallphase rückreduzieren. Kupfer konnte auf diese Weise nicht entfernt werden.

Die erzielten Resultate können nur als eine Indikation für eine bestehende Möglichkeit zur Entfernung von Antimon und Arsen, parallel mit dem Schwefel, aus dem Roheisen aufgefasst werden und müssten durch systematische Untersuchungen in einer entsprechenden halbindustriellen Anlage ergänzt werden.

Technologische Fakultät
Metallurgisches Institut
Beograd

Eingegangen den 2. April 1958.

Литература

- 1) *Pattinson, H. L., Stead, Y. E. J., Iron Inst.*, I, 171 (1888); *Stahl und Eisen*, 8, 537 (1888)
- 2) *Ledebur, A.*, *Stahl und Eisen*, 4, 640 (1884)
- 3) *Chloupek, L.*, Posebni problemi osnovnih sirovina, Savetovanje poduzeća crne metalurgije FNRJ, str. 7 (1954)
- 4) *Osann, B.*, Lehrb. der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl. (1923), I Bd. S. 645-646
- 5) *Durrer, R.*, Die Metallurgie des Eisens, 3. Aufl. (1943), S. 382-383
- 6) *Скорчелыйи, В. В., Шуйин, А. J.*, Сообщения Всесоюзного Инст. Металлов, № 3/4, 67 (1931); Ц. А., (5048) (1932); *Arch. Eisenhüttenw.*, 10, 477 (1937/38)
- 7) *Eketorp, S.*, Blast Furnace and Steel Plant, Oct. 1159 (1954)
- 8) *Будников, П. П., Бережној, А. С.*, Успехи химии Т. XVII, 5, 585 (1948)
- 9) *Hook, N.*, J. Amer. Ceram. Soc., 22, No. 10, 313 (1939)
- 10) *Росиовцев, С. Т.*, Теория металлургических процессов, Металлургиядат, Москва, 1956, стр.353

СТВАРАЊЕ ПРСТЕНА У РОТАЦИОНОЈ ПЕЋИ ЗА СИНТЕРОВАЊЕ МАГНЕЗИТА*)

од

МИЛОША Б. КНЕЖЕВИЋА

Синтеровање магнезита и печење цементног клинкера врши се у истим уређајима: у јамастим пећима или у ротационим пећима. Овом приликом се на зидове у пећи хватају насlage које могу да буду местимично врло велике. Како су пећи кружног облика велике насlage се местимично хватају у облику прстена који може да буде толики да омета пролаз материјала и димних гасова.

Није нам познато да је обрађиван проблем стварања прстена у ротационим пећима за синтеровање магнезита. Стварање прстена у јамастим и ротационим пећима за печење цемента обрађивали су *Matouschek* (1, 2) и *Чердников* (3). *Matouschek* сматра да прстен у ротационој пећи за цемент настаје услед појаве топитеља, а стварање зависи и од калоричне вредности горива. *Чердников* сматра да појава топитеља, калорична вредност горива и пречник пећи имају утицај на образовање прстена.

Ми смо посматрали синтеровање домаћих магнезита у ротационој пећи и стварање прстена.

Посматране су две врсте сировина којима располажемо, од којих се добијају две врсте синтермагнезита: један чија је главна примеса силицијумдиоксид и други чија је главна примеса калцијумоксид. Узимајући у обзир као примесе оксиде калцијума, силицијума, гвожђа и алуминијума, постоји код једног (I) и код другог (II) синтермагнезита следећи међусобни однос појединих примеса:

	I	II
SiO ₂	58,3 %	32,4 %
Fe ₂ O ₃	3,1 %	2,8 %
Al ₂ O ₃	11,0 %	8,5 %
CaO	<u>27,6 %</u>	<u>56,3 %</u>
	100,00	100,0 %

*) Саопштено на IV Саветовању хемичара у Београду, 1957.

Из наведених података се види да се у једном синтермагнезиту налази као претежна примеса оксид силицијума, док је то код другог оксид калцијума.

Код сировине од које се добија синтермагнезит чија је главна примеса силицијумоксид (I), један део овога и остале примесе налазе се у главној маси магнезијумкарбоната интимно измешане, док се други део силицијумоксида налази у облику кварца или силификованог магнезита. Претежан део кварца и силификованог магнезита се у припреми одбацује, мада изванредно мањи део остаје и са квалитетним магнезитом долази у пећ на синтеровање.

Код сировине од које се добија синтермагнезит чија је главна примеса калцијумоксид (II), један део овога налази се такође са осталим примесима интимно измешан са магнезијумкарбонатом, док је други део калцијумоксида присутан у облику доломитне везе између комада магнезита. Ова веза је уствари од доломитизованог магнезита, секундарно исталоженог у пуколинама претходно поремећене масе. Део доломитизованог магнезита отстрањује се из везе нарочитим поступком, али један део остаје и даље везан за комаде магнезита.

Испитивани синтермагнезит се састоји углавном од пет компонената, пет оксида: оксида магнезијума, силицијума, калцијума, гвожђа и алуминијума. Сам магнезијумоксид је високоватросталан са тачком топљења 2642° (4). Од осталих присутних оксида са тачком топљења преко 2000° су оксид алуминијума (2064°) (4) и оксид калцијума (2570°) (4). Са тачком топљења испод 2000° су оксид гвожђа Fe_2O_3 (1570°) (4) и оксид силицијума (око 1702°) (4). Пошто је приликом синтеровања магнезита атмосфера оксидациона, то нема услова за одржавање ферооксида и ако он може да потиче евентуално од фероједињења из магнезита, осим ако се не додаје Fe_2O_4 , а температура при томе није довољно висока да се изврши оксидација. На основу овога, с обзиром на време печења и топлотне услове у ротационој пећи приликом синтеровања магнезита, постоји могућност за појаву течне фазе од компонената са нижом тачком топљења, као и услед могућности појаве еутектичке тачке у овом петкомпонентном систему оксида. Према подацима о испитаним комбинацијама оксида (5) може се установити да се еутектичка тачка код појединих бинарних или вишеккомпонентних система јавља већ и на температури нешто вишој од 1100° .

Посматрајући процес синтеровања у нашој ротационој пећи запазили смо да се прстен образује при печењу магнезита код кога је претежна примеса SiO_2 (I), док приликом синтеровања магнезита чија је претежна примеса CaO (II) не само што нема образовање прстена, већ и створени прстен опада. Вероватно је да су растопи створени од силицијумдиоксида као топителја вискознији и да омекшавају на вишој температури, омогућава-

Растопи створени од калцијумоксида као топитеља вероватно су мање вискозни, брже се распростиру кроз зрно синтермагнезита, односно упијају у његово зрно и не омогућавају налепљивање материјала. Створени прстен опада кад се пече материјал са претежном примесом калцијумоксида вероватно услед тога, што придоласком калцијумоксида растопу који држи прстен, опада вискозитет овога услед стварања течне фазе са више калцијумоксида и услед истискивања магнезијумоксида из растопа, због већег афинитета калцијумоксида према силицијумдиоксиду. Поред тога калцијумоксид може већ од 650° па даље да гради силикату без присуства течне фазе (6), а створени силикати калцијума су мање отпорни према променама температуре него силикати магнезијума.

Приликом синтеровања магнезита издробљени материјал при пролазу кроз ротациону пећ долази поступно са ниже на вишу температуру. Том приликом се материјал прво загрева, затим каустификује и најзад синтерује. Не постоји могућност да се прати температура материјала приликом кретања дуж пећи, али се може претпоставити да се температура материјала нагло повећава. Овде настаје температурни скок у материјалу и врло је вероватно да је овај скок узрок стварању прстена, услед нагле појаве течне вискозне фазе.

На уређају за ложење постоји могућност да се ширина и дужина пламена регулише, односно да се подеси да одређена количина горива сагори на дужем или краћем путу кроз пећ. Запажено је да се прстен ствара у већој мери при краћем него при дужем пламену. Свакако се при дужем пламену ублажава температурни скок који претрпи материјал приликом наилаaska на пламен и уласка у синтер зону, чиме се спречава нагла појава велике количине течне фазе и омогућава се да се више реакција изврше у чврстом стању, тако да се подешавањем дужине пламена може ублажити, па чак и избећи стварање прстена.

Према свему произлази да стварање прстена у ротационој пећи за синтеровање магнезита настаје услед нагле појаве релативно велике количине јако вискозне течне фазе у материјалу који се синтерује или на његовој површини, на месту температурног скока у материјалу приликом наилаaska материјала на пламен горива. Искуство је показало да се стварање прстена може избећи продужавањем пламена, чиме се ублажава температурни скок и смањује количина течне фазе, односно омогућава да се реакције изврше у што је могућно већој мери у чврстом стању.

И з в о д

Посматрано је стварање прстена у ротационој пећи за синтеровање магнезита и то код сировине која је претежно примесом

синтеровању друге сировине не ствара прстен, већ се и награђен прстен обара. Указано је да је узрок стварању прстена нагли пораст температуре у материјалу, а услед тога и појава веће количине вискозне течне фазе. Изложен је начин који омогућује да се стварање прстена ублажи и избегне.

Магнохром
Краљево

Примљено 24 децембра 1954

S U M M A R Y

CREATION OF THE RING IN THE ROTATIVE FURNACE FOR MAGNESITE SINTERING

by

MILOŠ B. KNEŽEVIĆ

The creation of the ring is observed in the rotary kiln for dead-burning of magnesite. The sintering of the row material with the main admixture SiO_2 is observed and the other with CaO as well. The experiance has shown that the ring is made with the row material with SiO_2 , while the row material with CaO does not make the ring, but even the created pull down. It is pointed out that the cause of creation of the ring is the sudden increase of temperature in the sintering material and the apparence of liquid phase in grater quantity. It is said how to avoid the making of the ring or to mitigate it.

Magnohrom
Kraljevo

Received December 24, 1954

Литература

- 1) *Matouschek, F.*, Die Vermeidung des Ansatzes im Zementschachtofen, R. Rundschau, 1952 (4) 161
- 2) *Matouschek, F.*, Beitrag zum Ringproblem in Zementdrehofen, R. Rundschau, 1951 (2), 62
- 3) *Чердников, П. Л.*, Условия образования обмазки и колец во вращающемся печак, Цемент - Ленинград, 1948 (6), 16
- 4) *D'Ans, J., Lax, E.*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1950, str. 43, 56
- 5) *Levin, E. M., McMurdie, H. E., Hall, E. P.*, Phase Diagrams for Ceramists, Ed. Amer. Ceram. Soc., 1956
- 6) *Koebel, K.*, Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen,

ОПТИЧКЕ METODE U KEMIJI I FARMACIJI

Dr K. WEBER, naučni saradnik Med. fak. u Zagrebu

Zagreb, 1958. Farmaceutsko društvo Hrvatske, str. 194/8°

Наша физикохемиска литература, поготову она практична, је још увек врло оскудна. Ако се притом има у виду да је физикохемиска анализа свакодневна пракса многих и индустријских и научноистраживачких лабораторија, које су „очи и уши“ свих контрола и истраживања, онда књигу др Вебера треба поздравити као значајан допринос ка ублажавању ове насушне потребе.

Излагање градива у књизи подељено је у десет одељака, где се после кратког увода (I), у коме је дат сумаран преглед материјала целе књиге и наглашена важност и одлике оптичких метода уопште, износе најпре опште законитости у вези са апсорпцијом светлости (II, стр. 7—12). Затим се сукцесивно излаже: колориметрија (III, стр. 13—28), спектрална фотометрија (IV, стр. 29—72), емисиона спектрална анализа (V, стр. 73—114), анализа помоћу флуоресценције (VI, стр. 115—125), нефелометрија (VII, стр. 127—128), рефрактометрија и интерферометрија (VIII, стр. 129—149), полариметрија (IX, стр. 151—158), микроскопија (X, стр. 159—185). На крају је наведен добар извод стручне литературе (стр. 187/8), као и попис најважнијих предузећа за производњу и продају оптичких апарата и прибора (стр. 189/190). Књига има ради олакшања њеног коришћења добро уређен регистар предмета (191/2) и садржај (193/4).

Ова књига била је, као што у Предговору истиче аутор, првобитно писана као део „Лабораториског приручника“ *Сабинчело-Филтшовић* али је чини нам се у овом засебном облику још и боље дошла до изражаја њена посебна индивидуалност. У читавом излагању, аутор се трудио да буде што ближи лабораториској пракси, али ни основне теориске поставке, важне за разумевање принципа појединих оптичких метода, нису занемарене. Ово је нарочито добро учињено у Уводу и код колориметрије, где је доста места дато излагању и о оптичком одређивању *pH*-вредности.

Одељци књиге посвећени спектрофотометрији, емисионој спектралној хемиској анализи, флуориметрији и микроскопији су нарочито брижљиво и добро обрађени. Осим доста исцрпног излагања и приложених бројних схема, дијаграма и слика важнијих апарата и прибора, ту је дато и неколико ауторових оригиналних спектрограма. Можда би се само могло пожелети да, евентуално у другом издању ове добре књиге, буде и више говора о англо-америчким конструкцијама спектрофотометара и спектрографа, којих је све више по нашим лабораторијама. Могло би се још овде приговорити и доста неприкладном означавању таласних дужина оптичких спектра из нормалне спектралне области у милимикронима уместо сада много уобичајених и опште препоручених *онгстрема* (в. напр. табл. 17, стр. 97). — Код излагања о квантитативној спектрохемиској анализи, важни појам *ултимних линија* је врло слабо наглашен, иако су поменуте „анализне линије“ *ultra-violet*

Одељак о флуоресцентној (VI) и рефрактометриској анализи (VIII) су такође врло добро урађени, док је нефелометриски део (VII) овде скраћено изложен, јер је — како истиче аутор — опширно урађен у раније поменутом Приручнику. У одељку о рефрактометрији ваља истаћи, изложена је, и то ваљда први пут уопште код нас — и интерферометриска метода за мерење индекса преламања. Протумачени су принципи и руковање и код *Rayleigh-jeve* и *Haber-Löwe*-ове конструкције и истакнут значај разних примена ове код нас једва познате методе (мада је и овде требало поменути актуелну примену ове методе код одређивања процента D_2O у H_2O). У одељку полариметрије (IX) обрађени су полариметри, не нарочито исцрпно, али су поменути и фотоелектрични, објективни инструменти па је, истина доста оскудно, речено нешто и о полариметриској анализи — углавном сахариметрији. Микроскопија (X) спада у најисцрпније обрађене одељке, при чему она укључује и микрофотографију, па и фотографију уопште.

Ако се књига др Вебера просуђује у целини, она упркос поменутих недостатака и омашки — претставља добар избор материјала врло добро обрађен и значајки компонован у целину, коју чак и наш читалац доста лако чита, а и са много користи. Књига би још више добила и у овом, стилистичком погледу, да су се искористиле извесне сугестије из новије литературе и терминологије из ове области, које су делом и код нас (Спектрохемика секција С. х. друштва Београд) усвојене. Случај *Lambert-Beer*-овог закона је, на пример у овом смислу нарочито илустративан: користећи а п с о р б а н ц и ј у (A) и а п с о р п т и в н о с т (a), као ново препоручене ознаке уместо „екстинкције“ (E) и „густоће зацрњености“ фотографских негатива (D), односно имоларног екстинкционог коефицијента (E) добио би се врло упечатљиви приказ овог закона:

$$A = a b c$$

уместо обрасца (4) (в. стр. 8), када је само и дебелина прозраченог слоја прикладно обележена са *b*. Да се притом ипак не ради само о „мнемотехничким“ побољшањима него и битнијим предностима истакнуто је и од нас и на другом месту. На сличан начин треба схватити и друге изразе који покаткад осетно ремете пријатан тон излагања „Flame“ — уређаји (стр. 113), „фотомултиплиери“ и сл. Осим сл. 66 која би добро дошла између стр. 148/9—уколико већ није могла да дође раније, неких крупних грешака нисмо нашли, јер ће сваки пажљивији читалац моћи оне ситније сам да исправи.

Овој врло доброј и ванредно корисној књизи треба пожелети и пун књижевски успех — упркос иначе скоро непријатне цене (1.400.— динара!), да би уз још опсежније коришћење нарочито англосаксонске и новије совјетске литературе уобличила свој лик у један одличан и давно жељени приручник за егзактне и елегантне оптичкохемиске методе анализа.

Др С. Ристић.

„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 — С А Д Р Ж А Ј

	Page
<i>Sergije Beljajev</i> : Eine Methode der Interpretation der effektiven Quantenzahlen	120
<i>Ivan Bajalović and Olga Vitorović</i> : Contribution to studies of factors influencing the distribution of potential in electrolyte I	127
<i>Ivan Bajalović and Milan Pajević</i> : Contribution to studies of factors influencing the distribution of potential in electrolyte II	134
<i>Aleksandar Horović and Nadežda Nikić</i> : The influence of iron on the depolymerization of alkal cellulose	146
<i>Ksenija Sirotanović</i> : Synthesis of the mixed bis-compounds of the aldehydes and ketones. II. <i>o</i> -, <i>m</i> - and <i>p</i> -ariliden thio-amides	155
<i>Ksenija Sirotanović and Milka Bajlon</i> : The addition of thioacetic acid on unsaturated aldehydes	161
<i>Milka M. Milenković-Benaček et Aleksandar F. Damanski</i> : Contribution à la connaissance de biosynthèse des acides aminés dans le monde végétal. Classification des acides aminés d'après leur signification au point de vue biochimique	172
<i>Vladimir Stefanović, Ivanka Kostić, Miroslav Bresjanac and Dušan Živanović</i> : The investigation of the action of ultrasound on some proteid substances. I. The action of ultrasound on trypsin	178
<i>Milenko B. Čelap and Života M. Radičević</i> : A new method for the qualitative analysis of cations by paper chromatography	182
<i>Dušan B. Stevančević</i> : The determination of some impurities in high purity uranium. The use of anion exchangers for the separations	189
<i>Бранко И. Божић</i> : Сегрегације при очвршћавању челичних ингота	208
<i>Branko I. Božić</i> : Das Verhalten seltener Elemente bei der Roheisen- und Stahlerzeugung	217
<i>Miloš B. Knežević</i> : Creation of the ring in the rotative furnace for magnesite sintering	222
<i>S. Ristić</i> : Dr K. Weber, Optical Methods (Reviewed)	222

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. Mirchovitch (Mićović), 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. Тутувић**, Технолошки факултет,
Карнегијева ул. 4, 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 исписати засебно машином нашим и страним језиком.

Заглавља и таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарije.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за годину 1958—1959 за ФНРЈ за нечланове је

3.000 динара,

а за иностранство, за нечланове, 10 долара САД, односно еквивалент у инострану валути.

Цена једној свесци за ФНРЈ и за иностранство је 300 динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво, Београд. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва Београд код Комуналне банке бр. 101-708-3-109.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Карнегијева ул. 4; пошт. факс 494, телефон 29-284.

540.57
2

Књига 23—24 Volume

1958—1959

Свеска 5—6 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

THE JOHN GREGOR LIBRARY
DEC 19 1950

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНЦИЋ

Уредништво:
Карнегијева ул. 4
Београд

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Rédaction:
4, Rue Carnegie
Beograd

1959

Digitized by Google

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

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

	Страна
<i>Велимир Д. Цанић и Радмила Ђорђевић</i> : Константе дисоцијације хидразида <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -аминобензоеве киселине	225
<i>Паула С. Пушанов</i> : Прилог испитивању дифузионих потенцијала. II.	229
<i>Срејен Шливић</i> : Флуоресценција метилхинолина у киселим растворима и њихова примена као флуоресцентних индикатора	239
<i>Живојин В. Кнежевић и Слободан В. Рибникар</i> : Растворљивост бортрифлуорида у концентрованој и пушљивој сумпорној киселини	247
<i>Ђорђе Сифејановић и Вера Ванђел</i> : О реакционим способностима бисамида. XIV. Реакције N,N' -бензилиденбисацетамида с кетонима и дикетонима	253
<i>Ксенија Сиройановић</i> : Синтеза мешовитих ди-једињеза алдехида и кетона. III. <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -арилдентиоуретани	261
<i>Александар Ф. Дамански и Милан О. Мирић</i> : Нова метода добијања изопропилиденаскорбинске киселине	271
<i>Миодраг Цвејковић</i> : Проучавање дејства хлоралхидрата на раствор хемоглобина	275
<i>Иван Вавра и Анкица Вавра</i> : Полариметриско одређивање сировог декстрана методом делимичне деполимеризације	285
<i>Миленко В. Шушић и Десанка Ж. Ђурђевић</i> : Потенциометриско и кондуктометриско одређивање селена и арсена	297
<i>Миленко В. Шушић и Михаило Марковић</i> : Поларографско одређивање земноалкалних метала	305
<i>Миленко В. Шушић и Десанка Ж. Ђурђевић</i> : Одвајање селена, телура и арсена на јоноизмењивачима	313
<i>Вилим Вајганд и Дивна Комарчевић-Јевтић</i> : Начин за брзо одређивање олова и антимоана у металном антимоу	321
<i>Вилим Вајганд и Милка Живковић-Чобановић</i> : Одређивање паладијума брзом електролизом и метода за брзу анализу паладора	327
<i>Слободан Рисивић и Дамјана Вукановић</i> : Спектрохемиска анализа пепела једне биљке из Охридског језера	339
<i>Слободан Рисивић и Дамјана Вукановић</i> : Спектрохемиска и пламенометриска анализа неких узорака сирове соли из улцињске солане	349
<i>Софија Вуковић</i> : Минерални састав и структура порцелана фабрике „Електропорцелан“ Нови Сад, са нарочитим освртом на распоред мулитских нагомилања	359

Уређивачки одбор:

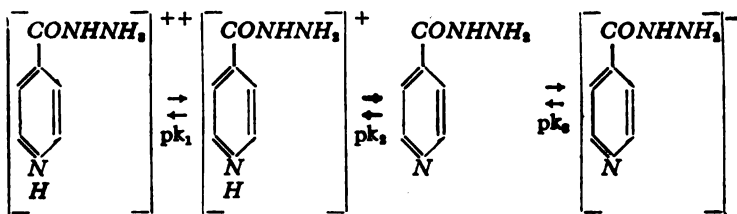
Проф. др инж. Д. Делић, проф. инж. Ђ. Димић, проф. др А. М. Лeko, дипл. хем. М. Милић, проф. др В. М. Миковић, проф. др М. Мандић

КОНСТАНТЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ
ХИДРАЗИДА *o*-, *m*- и *p*-АМИНОБЕНЗОЕВЕ КИСЕЛИНЕ

од

ВЕЛИМИРА Д. ЦАНИЋА и РАДМИЛЕ ЂОРЂЕВИЋ

Бстри пиридинмонокарбонских киселина као базе поређани по јачини имају следећи редослед: γ -, β - па α -изомер (1, 2), док је код естара аминобензоевих киселина редослед следећи: *m*-, *p*- па *o*-изомер. Код хидразида пиридинмонокарбонских киселина који су као базе приближно исте јачине са одговарајућим естрима запажен је следећи редослед: γ -, β - па α -изомер (3, 4). Исти редослед запажен је и код амида ових киселина (4). Код ових хидразида на основн добијених константи дисоцијације претпостављене су ове равнотеже (5,6).



Поставило се питање да ли и хидразида аминобензоевих киселина могу постојати у четири облика, што би указало на постојање сличних равнотежа и да ли је аналого естрима и код ових једињења, посматрајући их као базе, *m*-изомер најјача база, док је *o*-изомер најслабија база, што није у складу са хидразида пиридинмонокарбонских киселина. Најзад, било би интересантно испитати јонизацију амида ових киселина и видети редослед у погледу базичности и код ових изомерних једињења.

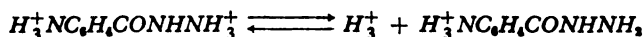
У кратком саопштењу дискутована је јонизација хидразида аминобензоевих киселина и извршено при томе поређење са хидразидима пиридинмонокарбонских киселина

Хидразиди *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине су справљени из одговарајућих естера загревањем са хидразинхидратом (8). Супстанце су прекристалисане из хлороформа са тачкама топљења за *o*-изомер 122°, *m*-изомер 77° и *p*-изомер 220°.

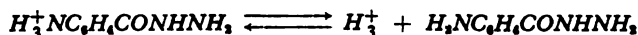
Вршена је титрација киселих 0,1 *M* раствора хидразида са 0,1 *N* натријумхидроксидам и праћена активност H^+ јона, пошто је претходно додата одговарајућа количина 0,1 *N* хлороводоничне киселине. Употребљен је Radiometer *pH*-метар.

Дихлорхидрате ових једињења можемо посматрати као дво-базне киселине ако занемаримо дисоцијацију $-NHNH_2$ групе која је врло незнатна. Обзиром да базичне функције код ових супстанци утичу међусобно, односно да је k_1/k_2 мало, привидне константе дисоцијације pK_1 и pK_2 су одређене из титрационе криве на следећи начин.

Нека је *c* тотална концентрација киселине (у овом случају дихлорхидрата), *a* тотална концентрација базе, а *h* активност водоникових јона, онда по аналогiji са одговарајућим дериватима пиридинмонокарбонских киселина ова једињења дисоцирају на следећи начин



и



тако да је

$$k_1 = \frac{h [H_3^+NC_6H_4CONHNH_2]}{[H_3^+NC_6H_4CONHNH_3^+]} \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{h [H_2NC_6H_4CONHNH_2]}{[H_3^+NC_6H_4CONHNH_2]}$$

ако је

$$[H_3^+NC_6H_4CONHNH_3^+] + [H_3^+NC_6H_4CONHNH_2] + [H_2NC_6H_4CONHNH_2] = c$$

и

$$a + h = [H_3^+NC_6H_4CONHNH_2] + 2[H_2NC_6H_4CONHNH_2]$$

тада елиминирајући три непознате концентрације из ове четири једначине добијамо да је (9)

$$\frac{a + h}{h + 2k_2} = \frac{ck_1}{h^2 + hk_1 + k_1k_2}$$

и

$$k_1 = h^2(a + h) \left\{ k_2(2c - a - h) - (ah + h^2 - hc) \right\}$$

$$k_2 = \left\{ h^2(a + h) + h \dots \dots \dots - a - h \right\}$$

$$a_n + h_n = D_n$$

$$| k_1 B_n^2$$

Ако се узму ма које две тачке на титрационој криви чији су параметри A_1 , B_1 , D_1 и A_2 , B_2 и D_2 , вредности k_1 и k_2 могу да буду одређене помоћу једначина

$$k_1 = (B_1 D_2 - B_2 D_1) \mid (A_1 B_2 - A_2 B_1)$$

$$k_2 = (A_1 D_2 - A_2 D_1) \mid (B_1 D_2 - B_2 D_1)$$

Ради одређивања pK_2 додавали смо растворима хидразида одговарајуће количине базе и мерили pH .

Разблажене растворе етил естара аминобензоевих киселина титрисали смо са 0,1 N хлороводоничном киселином и уобичајеним начином одредили термодинамичке константе дисоцијације.

Одређивање је вршено на 25°.

Добијени резултати су дати у табlici 1.

Таблица 1 Table

	Хидразида Hydrazide			Етил естар Ethyl Ester
	pK_1	pK_2	pK_3	pK
<i>o</i> -Аминобензоева киселина <i>o</i> -Aminobenzoic Acid	1,85	3,47	12,80	2,20
<i>m</i> - "	2,57	3,75	12,45	3,56
<i>p</i> - "	2,05	3,56	—	2,48

Из добијених вредности константи може се констатовати да се сва три изомерна једињења понашају као двојкиселе базе, да им је кисела дисоцијација незнатна и да се код ових једињења, аналого одговарајућим естрима, базичан карактер мења према следећем редоследу да је $m > p > o$. Могло би се претпоставити да би и код амида ових киселина био исти редослед у погледу базичности.

И з в о д

Потенциометриском методом одређене су привидне константе дисоцијације хидразида *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине.

Медицински факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 25 децембра 1958

S U M M A R Y

IONIZATION CONSTANTS
OF HYDRAZIDES OF *o*-, *m*- AND *p*-AMINOBENZOIC ACIDS

by

VELIMIR D. CANIĆ and RADMILA DJ. DJORDJEVIĆ

The dissociation of hydrazides *o*-, *m*- and *p*-aminobenzoic acids was studied potentiometrically and apparent dissociation constants have been determined.

Faculty of Medicine
Institute of Chemistry
Beograd

Received December 25, 1958

Литература

- 1) *Цанић, В. Д., Борђевић, Р. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 309 (1957)
- 2) *Green, R. W., Tong, H. K.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4896 (1956)
- 3) *Цанић, В. Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 85 (1955)
- 4) *Albert, A.*, Nature, **177**, 523 (1956)
- 5) *Albert, A.*, Experientia, **9**, 370 (1953)
- 6) *Цанић, В. Д., Борђевић, Р. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 193 (1956)
- 7) *Canic, V. D.*, Naturwissenschaften, **20**, 575 (1959)
- 8) *Thode, J.* pr. (2) **69**, 92; *Struve, Radenhausen, J.* pr. (2) **52**, 241
- 9) *Britton, H. T. S.*, Hydrogen Ions, Vol. I, London, Chapman & Hall Ltd., 1955, str. 218

ПРИЛОГ ИСПИТИВАЊУ ДИФУЗИОНИХ ПОТЕНЦИЈАЛА. II.

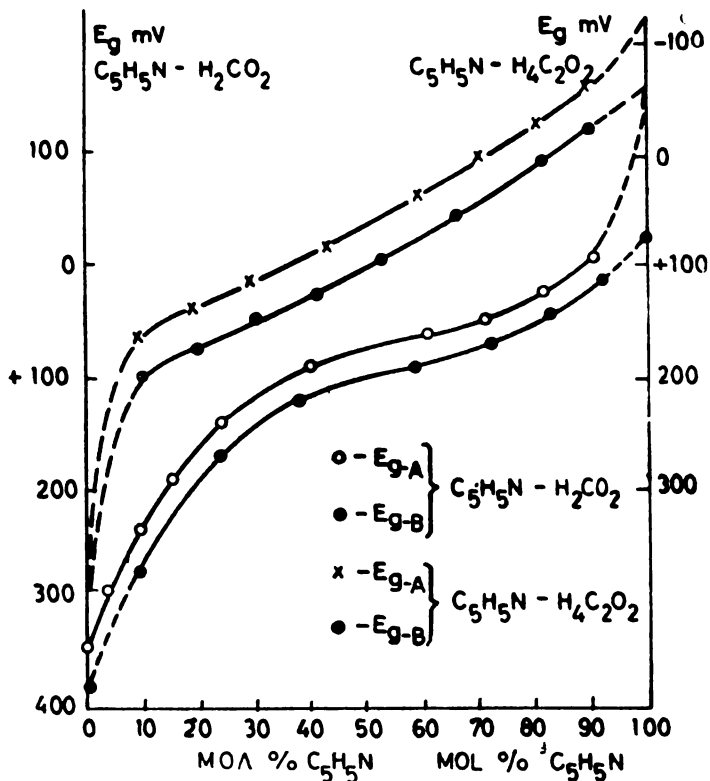
од

ПАУЛЕ С. ПУТАНОВ

Раније је (1) приказан експерименталан поступак погодан за испитивање дифузионих потенцијала у спреговима састављеним од помоћних раствора у води и у неводним растварачима. По овом поступку, упоређивањем мерених вредности електромоторних сила различитих унакрсно склопљених спрегова, могуће је контролисати стабилност дифузионих потенцијала током времена, ценити промене у облику и положају потенциометриских кривих настале под утицајем различитих дифузионих потенцијала и, користећи погодну дефиницију међусобних односа више дифузионих потенцијала, приступити експерименталном проверавању резултата њиховог теоретског разматрања. Практична примена овог поступка, чије могућности принципијелно нису ограничене ни природом употребљених растварача, ни типом течне везе примењене при склапању спрегова, може се добро приказати на кривама добијеним потенциометриским испитивањем течних бинарних система.

Према шеми везе приказаној раније (1) на слици 1 могуће је при испитивању потенцијала различитих електрода у неводним смешама унакрсно повезати ове електроде са одговарајућим стандардним електродама преко помоћних раствора у води и у растварачима од којих су начињене смеше. На тај начин постиже се могућност непосредног упоређивања дифузионих потенцијала који се појављују на граничним површинама различитих помоћних раствора и на разне начине суделују у мереним вредностима електромоторних сила. Ови потенцијали се при упоређивању потенциометриских кривих добијених помоћу различитих електрода или при испитивању разних система обично посматрају као стални параметри, ма да ова претпоставка, с обзиром на природу дифузионих равнотежа које се успостављају између различитих раствора, већином није оправдана. Њихове промене је искључиво теориским путем уопште тешко пратити, а у случају да се ради са спреговима састављеним од веома различитих раствора и на принципу слободе дифузије то није изводљиво. Због тога експериментално одређивање опсега временских промена дифузионих

тениометриских кривих има посебан значај при избору експерименталних услова рада и при утврђивању критеријума за процену резултата потенциометриских испитивања.



Слика 1 Figure

Потенцијали стаклене електроде у смешама пиридина са мрављом и са сирћетном киселином, одређени преко различитих помоћних раствора
Glass electrode potentials in the mixtures of pyridine and formic and acetic acid, measured with different acid solutions

На основу једначине [4] изведене у првом разматрању (1)

$$E_{A-II} - E_{A-I} = (E_a - E_{kal}) + \Phi_A$$

могуће је контролисати временску стабилност дифузионих потенцијала на граничној површини између помоћних раствора у води и у неком од неводених растварача, одређујући разлику између мерених вредности електродних сила спрегова мерне електроде са каломеловом електродом у води (E_{A-I}) и са стандардном електродом у неводеном растварачу (E_{A-II}). Отступања ове разлике од константне вредности показују, под условом да стандардни потенцијали током мерења остају непромењени, промене

једначини [4] претставља алгебарски збир разлике потенцијала употребљених стандардних електрода и одговарајућих дифузионих потенцијала, још не може непосредно закључити о величини временских промена дифузионог потенцијала у милivolтима, пошто су у овим варирањима садржане и евентуалне промене потенцијала стандардних електрода, које су још у току испитивања (2, 3). Међутим, на основу података приказаних у таблицама 1 и 2 могуће је ценити експерименталне грешке које при испитивању низа система уноси претпоставка о стабилности стандардних и дифузионих потенцијала и оријентисати се у погледу максималних могућих варирања дифузионих потенцијала.

У табlici 1 садржани су резултати одређивања потенцијала водоникове електроде у појединачно прављеним смешама сирћетне киселине и хинолина помоћу каломелове електроде у води

Таблица 1 Table

Електромоторне силе спрегова водоникове електроде у смешама сирћетне киселине и хинолина и каломелове електроде у води (E_{A-I}), односно среброве електроде у хинолину (E_{A-II}), остварених преко помоћних раствора у води и у хинолину

Electromotive forces of cells consisting of the hydrogen electrode in acetic acid-quinoline mixtures and the calomel electrode in water (E_{A-I}) or, respectively, the silver electrode in quinoline (E_{A-II}), interconnected with aid solutions in water and in quinoline

Састав смеше у мол% хинолина mol per cents of quinoline in the mixture	E_{A-I} у mV	E_{A-II} у mV	$E_{A-II}-E_{A-I}$
90,00	617	689	72
80,00	581	650	69
70,00	554	625	71
60,00	500	566	66
50,00	460	536	76
40,00	453	520	73
30,00	408	478	70
20,00	389	460	71
10,00	365	438	73

и среброве електроде у хинолину. Везивање спрегова изведено је на раније приказан начин на слици 1 (1). Растварач „а“ у овом случају је хинолин, а отстапања разлике електромоторних сила $E_{II}-E_I$ треба да покажу стабилност дифузионог потенцијала на граничној површини између помоћних раствора у води и помоћних раствора у хинолину.

У табlici 2 приказане су електромоторне силе спрегова стаклене електроде са каломеловом електродом у води и са каломеловом електродом у мрављој киселини, остварених преко помоћних раствора у води и у мрављој киселини. Мерења су вршена једно из другог приликом титривања мравље киселине пати-

дифузионог потенцијала на граничној површини између помоћних раствора у води и помоћних раствора у мрављој киселини.

Док у првом случају, када је испитивање релативно мање стабилног система вршено помоћу спрегова са помоћним растворицама у базном растварачу, међусобне разлике вредности $E_{II} - E_I$,

Таблица 2 Table

Електромоторне силе спрегова стаклене електроде у смешама пиридина и мравље киселине и каломелове електроде у води (E_{B-I}), односно каломелове електроде у мрављој киселини (E_{B-II}), остварених преко помоћних раствора у води и у мрављој киселини

Electromotive forces of cells consisting of the glass electrode in the pyridine-formic acid mixtures and the calomel electrode in water (E_{B-I}) or, respectively, the calomel electrode in formic acid, (E_{B-II}) interconnected with aid solutions in water and in formic acid

Састав смеше у мол% пиридина mol per cents of py- ridine in the mixture	E_{B-I} у mV	E_{B-II} у mV	$E_{B-II} - E_{B-I}$
4,97	123	129	6
10,62	92	88	4
19,21	34	31	3
32,23	26	30	4
45,44	78	80	2
54,32	95	97	2
62,47	109	111	2
70,94	120	122	2

одређених за низ смеша, достижу величину до 10 mV, у другом случају, при употреби помоћних раствора и стандардних електрода у киселом растварачу оне су смањене до највише 4 милivolта. На основу ових и других необјављених сличних испитивања може се закључити да је у оваквим испитивањима, ако је могуће употребити стандардне неводене електроде аналоге каломеловој електроди у мрављој киселини и уколико опсег мерених вредности електромоторних сила одговара осталим условима рада, повољније вршити испитивања у серији „а“, него у серији „б“.

Даљи утицај дифузионих потенцијала могуће је, као што је већ приказано (1), студирати на основу једначине [5] (1)

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

која дефинише растојање између две потенциометриске криве добијене при испитивању низа смеша једног система под потпуно истим условима, само уз употребу различитих помоћних раствора, као збир разлика дифузионих потенцијала на граничним површинама између помоћног раствора у растварачу „а“ и у растварачу „б“ и испитиване смеше, односно између тих помоћних раствора и помоћног раствора у води, и на основу једначине [7] (1)

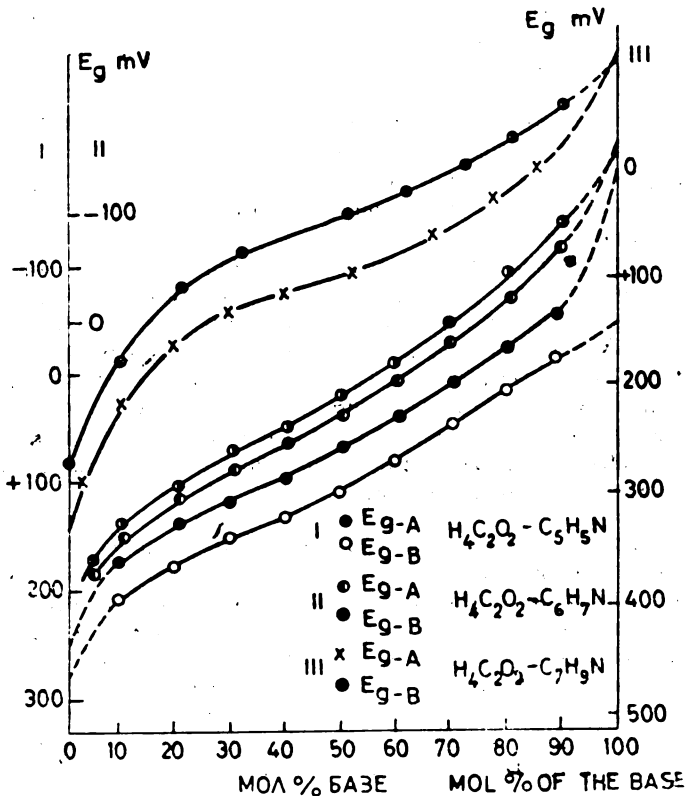
$$\Delta E_A - \Delta E_B = \Delta \varphi_a - \Delta \varphi_b$$

која приказује разлике у нагибу ових двеју кривих у зависности

површини између смеша и помоћних раствора у неводеним растварањима „а“ и „б“ током испитивања целог система.

Практична примена ових једначина може се приказати на резултатима потенциометриских испитивања неколиких бинарних неводених система.

На слици 1 приказани су потенцијали стаклене електроде у смешама пиридина и сирћетне киселине и у смешама пиридина и мравље киселине, мерени у односу на каломелову электроду у води преко помоћних раствора у води и у пиридину (серија А), односно у води и у сирћетној киселини (серија В).



Слика 2 Figure

Потенцијали стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина, α -пиколина и 2,6-лутидина, одређени преко различитих помоћних раствора
Glass electrode potentials in the mixtures of acetic acid and pyridine, α -picoline and 2,6-lutidine, measured with different aid solutions

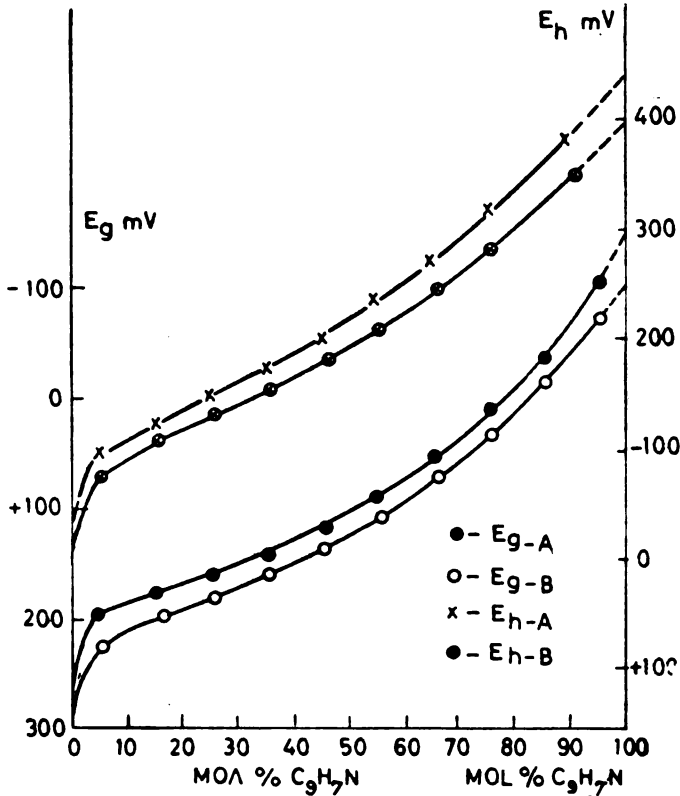
На слици 2 приказани су потенцијали исте стаклене електроде мерени у бинарним смешама сирћетне киселине са пири-

свим приказаним системима растојања између кривих добијених у A и у B серији су незанемарљива, а њихова величина и смер се мењају зависно од употребљених растварача. Утицај киселе компоненте види се на слици 1; растојања између кривих добијених посматрањем различитих спрегова већа су за систем пиридин-сирћетна киселина, него за систем пиридин-мравља киселина. Аналого упоређивање вршено с обзиром на базну компоненту система на слици 2 показује правилне промене растојања у смеру пиридин, α -пиколин, 2,6-лутидин. Промена смера овог растојања у последњем случају врло инструкивно показује у којој мери ће закључци о међусобним односима система или о особинама њихових компонената, изведени на основу потенциометриских кривих, зависити од експерименталних услова под којима је вршено мерење потенцијала.

Горња растојања потенциометриских кривих дефинисана су према једначини [5] укупном разликом дифузионих потенцијала: $(\Phi_A - \Phi_B) + (\Phi_a - \Phi_b)$; међутим, у већини случајева она већим делом зависе од разлике дифузионих потенцијала на граничним површинама између помоћних раствора у сваком од растварача и помоћног раствора у води. Насупрот томе облик потенциометриских кривих, као што показује једначина [7], зависи од промена дифузионих потенцијала на граничној површини између испитиваних смеша и помоћних раствора у неводним растварачима, уколико се дифузионим потенцијали на граници самих помоћних раствора много мање мењају. Ове разлике долазе нарочито до изражаја у области смеша са претежним садржајем једне компоненте, што показују већа неслагања кривих добијених за један систем у A и у B серији на њиховим крајевима.

Приказани примери пружају експерименталну потврду раније изнетих излагања (1) и објашњавају извесне битне карактеристике потенциометриских кривих, а њихова детаљнија обрада могла би дати нова корисна сазнања о дифузионим потенцијалима уопште. Међутим, у овом тренутку квантитативну интерпретацију односа разних дифузионих потенцијала обухваћених овим примерима још увек отежавају многобројне експерименталне тешкоће и секундарни проблеми. На слици 3 приказани су, на пример, потенцијали водоникове и стаклене електроде одређени у смешама сирћетне киселине и пиридина у потпуно једнаким спреговима. Растојања између кривих добијених у серији A и у серији B за потенцијале водоникове електроде требало би да буду идентична са растојањима кривих које приказују потенцијале стаклене електроде у истим серијама, пошто се ради о истим дифузионим потенцијалима. Уместо тога могу се констатовати мале разлике, нарочито у периферним областима кривих, које би могле бити последица неједнаког понашања различитих мерних електрода у по-

Из горњег излагања може се закључити да се спрегони састављени од помоћних раствора у води и у неводеним растварачима могу применити у потенциометрским испитивањима само са ограниченим успехом. Основни проблеми оваквих мешовитих



Слика 3 Figure

Потенцијали водоникове и стаклене електроде у смешама сирћетне киселине и пиридина, одређени преко различитих раствора

Hydrogen and glass electrode potentials in the mixtures of acetic acid and pyridine, measured with different aid solutions

спрегова, велики дифузиони потенцијали и могућност мешања воде и неводених растварача могли би бити умањени употребом спрегова састављених само од одговарајућих неводених раствора, али се у њима појављују тешкоће изазване нестабилношћу стандардних потенцијала у неводеним растворима и великим унутрашњим отпорима. Ефекат замене помоћних раствора у води, који релативно добро проводе електричну струју, лоше проводним неводеним растворима може бити делимично компензован смањњем броја неводених помоћних раствора, али још увек остају

потенциометријских испитивања вршених у неводеним растворима (2—6) изгледа да су нестабилности електромоторних сила већине изучаваних спрегова већим делом проузроковане великим унутрашњим отпорима, а мањим делом поремећајима дифузионих равнотежа, и то би говорило у прилог употреби мешовитих спрегова, док потреба даљег усавршавања потенциометрије неводених раствора поставља потребу даљег испитивања свих врста спрегова.

И з в о д

Практична примена раније предложеног поступка за експериментално испитивање дифузионог потенцијала приказана је на кривама добијеним потенциометријским испитивањима бинарних система. Потврђене су раније поставке о утицају различитих дифузионих потенцијала на облик и положај потенциометријских кривих и констатоване су правилности по којима се, зависно од употребљених растварача, испољавају ови утицаји. Указано је на експерименталне тешкоће које отежавају квантитативну интерпретацију запажених односа и на потребу даљег испитивања најразличитијих спрегова, у циљу унапређења потенциометријске методе.

Хемиски институт
Београд

Примљено 14 августа 1958

S U M M A R Y

CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF LIQUID JUNCTION POTENTIALS. II.

by

PAULA S. PUTANOV

Practical use of an earlier suggested method for experimental examination of liquid-junction potentials has been shown on the curves obtained by potentiometric studies of binary systems. The influence of liquid-junction potentials on the shape and position of potentiometric curves has been confirmed. Also, the existence of some regularities depending on the used solvents has been stated. Quantitative interpretation of these observed influences was not possible because of the experimental difficulties; further studies in this region should be very useful for the development of the method for examination of liquid-junction potentials.

Литература

- 1) *Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 15 (1957)
- 2) *Туйунџић, П. С., Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 19 (1956)
- 3) *Туйунџић, П. С., Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 257 (1956)
- 4) *Туйунџић, П. С., Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 5) *Туйунџић, П. С., Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
- 6) *Туйунџић, П. С., Пуїанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 1 (1957)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈА МЕТИЛХИНОЛИНА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА И ЊИХОВА ПРИМЕНА КАО ФЛУОРЕС- ЦЕНТНИХ ИНДИКАТОРА*)

од

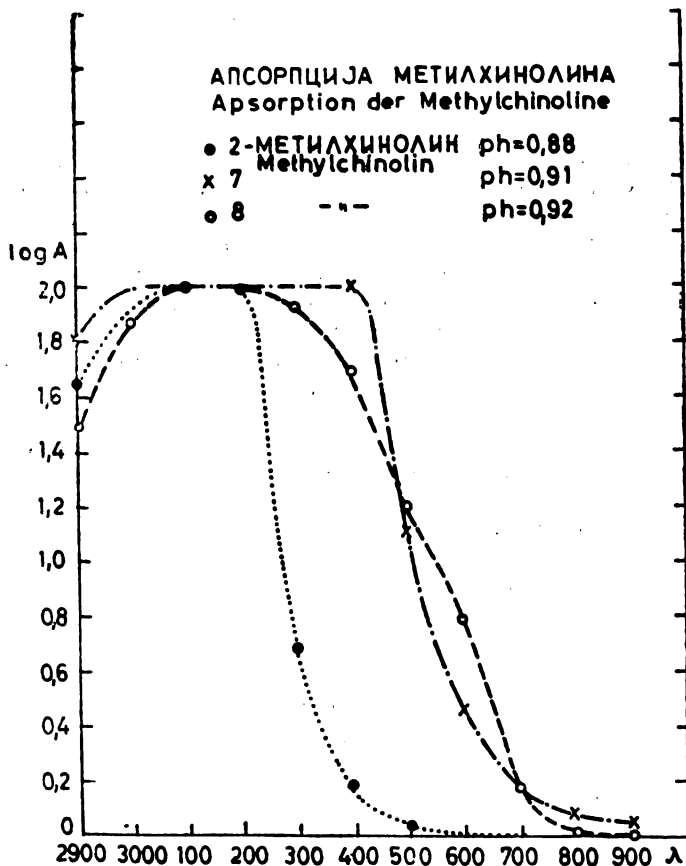
СРЕТЕНА ШЉИВИЋА

О флуоресценцији хинолинских деривата, ако се изузму кинин и његове соли, има мало података, а показало се, међутим, да се у овој групи налази већи број тела са изразитом флуоресценцијом. Објашњење за ово треба видети у томе, што извесна од ових тела флуоресцирају само под одређеним условима. Тако напр. сам хинолин флуоресцира интензивно само ако се налази у киселом раствору. У базној средини не флуоресцира уопште, бар у видљивом, а нерастворен хинолин флуоресцира доста слабо. Сем тога флуоресценцију и хинолина и неких његових деривата изазива само ултраљубичаста светлост. Испитивања у овој области, која са сарадницима вршимо већ неколико година, показују да међу хинолинским дериватима има више тела која не само да јако флуоресцирају, него се код њих јављају и извесне правилности у флуоресценцији и апсорпцији које могу бити од теориског интереса за флуоресценцију органских једињења. Сем овог теориског значаја, ова испитивања имају и практичне вредности, јер се нека од ових тела могу употребити у аналитичкој хемији као флуоресцентни индикатори, о чему је делимично већ писано (1), а ускоро ће бити објављени о томе и детаљнији подаци (в. на крају).

Айсорпциони спектри метилхинолина. После испитивања хинолина изгледало нам је из више разлога важно да испитамо метилхинолине који по своме саставу спадају у простије хинолинске деривате и да овде у низу тела, која се разликују само по положају CH_3 групе видимо утицај тога положаја на флуоресценцију.

Апсорпционе спектре самих метилхинолина одређивали су други аутори (2). Апсорпција свих метилхинолина лежи прилично далеко у ултраљубичастом. Апсорпциони спектри за све метилхинолине су слични са неколико максимума и минимума испод 3000 Å, а апсорпција престаје за таласне дужине веће од око 3250 Å.

рима у којима се појављује интензивна флуоресценција, знатно се мења и апсорпција. И за мале концентрације у овим растворима апсорпција се нагло повећава. Апсорпционе криве у делу спектра који нас је највише интересовао, а то је од 3200—4000 Å, не показују при томе максимуме и минимуме него постепено опадање апсорпције са растућом таласном дужином. Код разблажених раствора нема апсорпције у видљивом делу спектра него само у ултраљубичастом. Од 7 познатих метилхинолина (3) ми смо имали на расположењу само 4 и то оне код којих се CH_3 група налази у положајима 2, 6, 7 и 8. Код сва четири могли смо констатовати да апсорпција опада са растућим pH вредностима. Уколико је раствор ки-



Слика 1 Figure

селији, уколико је апсорпција више померена ка већим таласним дужинама. Сем тога апсорпција се мења са положајем метил групе.

центима износи за 2-метилхинолин нешто преко 1 %, за 7-метил-29,5 % а за 8-метилхинолин 38,8 %. Док се код 2-метилхинолина са растућим pH вредностима апсорпција само мало мења (1,053 % за $pH = 0,88$ а 1,035 за $pH = 7,50$), докле за 7- и 8-метилхинолин она нагло опада са смањњем киселости и износи за 7-метилхинолин 29,5 % за $pH \sim 1$, а само 1,1 % за $pH = 7,42$. За 8-метилхинолин та је разлика још већа и за горње вредности pH износи 38,9 % односно 1,0 %, све то рачунато за таласне дужине око 3600 Å.

Флуоресценција метилхинолина. Чисти метилхинолини у не-раствореном стању слабо флуоресцирају под Wood-овим филтром и кварцлампом, што је потпуно разумљиво ако се имају у виду њихови апсорпциони спектри и таласне дужине које пропушта Wood-ов филтар. У киселим растворима кад се апсорпција повећава, а нарочито кад је апсорпциони спектар померен ка већим таласним дужинама које и филтар више пропушта, јавља се и јача флуоресценција. Као што се апсорпција мења са киселошћу средине, исто се тако мења и флуоресценција. Код 2-метилхинолина та је промена најмања, јер код њега и апсорпција не зависи много од вредности pH . Код 8-метилхинолина наступа највећа промена у јачини флуоресценције. Ако у релативним јединицама изразимо са 100 његову јачину флуоресценције за $pH = 1$, флуоресценција за $pH = 7$ практично пада на нулу. Слично као 8- помашају се и остали метилхинолини, 6- и 7-. У киселим растворима сви овим етилхинолини јако флуоресцирају, али им се флуоресценција нагло губи око неутралне тачке. Отуда долази да се метилхинолини могу да употребе као флуоресцентни индикатори. Они се у томе погледу разликују од хинолина под истим условима само у томе, што им је флуоресценција много јача, нарочито флуоресценција 7- и 8-метилхинолина. По јачини флуоресценција метилхинолина 8- може се поредити само са јачином флуоресценције кининсулфата у киселом раствору, али при много већој концентрацији од концентрације 8-метилхинолина. Мерено флуорометром, показује се да је укупан интензитет флуоресценције 8-метилхинолина увек већи од интензитета кининсулфата. Субјективно посматрајући то се не може увек закључити, јер кининсулфат флуоресцира у оном делу спектра за који је наше око осетљивије.

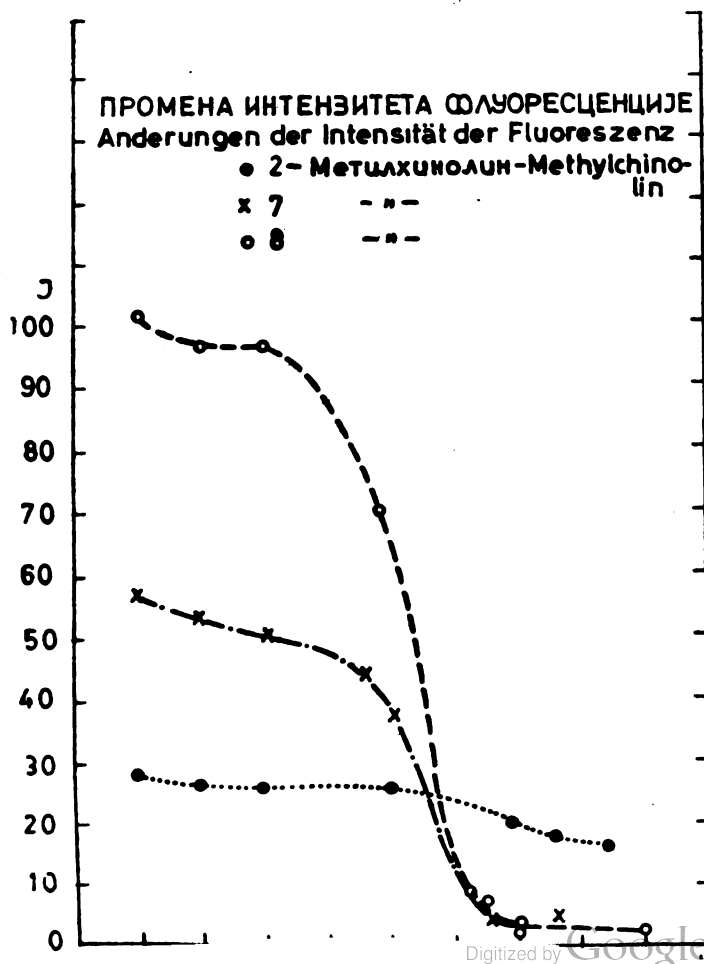
Са положајем метил групе не мења се само јачина флуоресценције него и ширина спектра. У табlici 1 дате су границе емисоних спектра метилхинолина и релативни интензитети флуоресценције у слабо закисељеним растворима (милиномални раствор NHO_3) при концентрацији од 10^{-5} g метилхинолина на 1 cm^2 раствора.

Употреба метилхинолина као флуоресцентних индикатора. Ми смо раније у два маха скренули пажњу (1) да се хинолин може корисно употребити као флуоресцентни индикатор. Проучавањем метилхинолина дошли смо до закључка да је као индикатор из целе ове групе најпогоднији 8-метилхинолин, не због неких својих специфичних особина, него једино због интеракције са неким фил-

Таблица 1 Tabelle

Метил-хинолин Methylchinolin	Границе емисионог спектра Emissionsspektrum	Релативан инт. флуоресценције при конц. 10^{-6} g/cm ³ Rel. Int. der Fluoreszenz
2—	5780 — 4240 Å	16
6—	5830 — 4230	25
7—	5930 — 4180	50
8—	6230 — 4100	100

хинолина у метилалкохолу. Суд за титровање (чаша од танког стакла), стави се непосредно испред Wood-овог филтра на кварц-



лампи, посматрајући бочно појављивање или престанак флуоресценције. Исти поступак се примењује и код употребе метилхинолина, али специјално са 7- и 8-метилхинолином постоји једна велика олакшица: рад се не мора изводити у замраченој просторији него при обичном дневном или вештачком осветљењу и Wood-ов филтар уз то није потребан. При титрацији са флуоресцентним индикаторима препоручује се замрачена просторија, специјално осветљавање бирета итд. У случају 8- и 7-метилхинолина то није потребно, јер је флуоресценција раствора толико јака да се може радити без замрачивања. Али како апсорпциони спектар метилхинолина лежи у ултраљубичастом, то се мора употребити живина кварцлампа, само с том разликом, што се пред њу не ставља Wood-ов филтар него обична стаклена плоча (прозорско стакло) једино да заштити посматрача од штетног дејства ултраљубичастиг зрачења. Само у случајевима кад се ради са обојеним растворима који апсорбују један део флуоресцентне светлости, онда је очигледно боље радити у мрачној соби. Тачка инверзије за 6-, 7- и 8-метилхинолин лежи за $pH \sim 7$. То значи, ако базном раствору додајемо киселину, да ће се флуоресценција појавити кад раствор постане неутралан, односно ако киселом раствору додајемо базу, флуоресценција се гаси у тој области. Ово гашење, односно појава, флуоресценције су врло јасни и лако се запажају. На слици 2 показано је како зависи јачина флуоресценције од вредности pH раствора, а она даје и приближан однос релативних интензитета флуоресценције 2-, 7- и 8-метилхинолина. Из тока криве за 7-метилхинолин, а нарочито за 8-, види се да се ова тела веома добро могу употребити као индикатори, јер криве имају веома стрм пад у близини инверзионе тачке, специјално она за 8-метилхинолин.

Мерења апсорпције и интензитета флуоресценције вршио је асистент *Косија Николић*, прву на *Beckman*-овом спектрофотометру, другу на *Keer*-овом флуорометру. На његовој помоћи му најтоплије захваљујем.

Фармацеутски факултет
Институт за физику
Београд

Примљено 9 маја 1958

ZUSAMMENFASSUNG

FLUORESZENZ VON METHYLCHINOLINEN IN SAUREN LÖSUNGEN UND IHRE VERWENDBARKEIT ALS FLUORESZENZINDIKATOREN

von

SRETEN ŠLJIVIĆ

In Fortsetzung der Arbeit über die Fluoreszenz des Chinolins (1) wird neuerdings die Fluoreszenz und Absorption der Methylchinquoline untersucht. Von sieben Methylchinquolinen die sich wie bekannt durch die Lage der CH_2 -Gruppe unterscheiden (3), waren nur

2-, 6-, 7- und 8-Methylchinoline untersucht und zwar nur in sauren Lösungen. Die Angaben über die Absorption einiger Methylchinoline findet man bei Friedel und Orchin (2) und man sieht dort, dass ihre Absorption in UV Gebiete liegt und sich für alle nur bis ungefähr 3250 Å erstreckt, mit einigen ausgeprägten Maxima und Minima. Hieraus erklärt sich, dass diese Methylchinoline in Sichtbarem keine bedeutende Fluoreszenz unter der Anregung durch das Schwarzglasfilter zeigen.

In angesäuerten Lösungen hat die Absorption einen ganz anderen Verlauf. Sie erstreckt sich durch das ganze UV Gebiet, aber in Wellenlängen zwischen 3250 und 4000 Å ohne Maxima und Minima; hingegen zeigen die Absorptionskurven einen ziemlich steilen Abfall für schwache Konzentrationen (10^{-5} g/cm³), so dass bei Wellenlängen grösser als 4000 Å, die Absorption aufhört. Damit findet man ferner, dass die Absorption stark von dem pH Werte der Lösung abhängt und dass sie mit der Lage der CH₃ Gruppe sich ändert. Unter gleichen Bedingungen haben die Absorptionskurven für alle Methylchinoline beinahe einen ähnlichen Verlauf, jedoch zeigt sich, dass das 2-Methylchinolin am wenigsten absorbiert und 8-Methylchinolin am stärksten (Fig. 1). Im Spektralgebiete 3600 Å, das für Erregung der Fluoreszenz mit Schwarzglasfilter besonders wichtig ist, beträgt die Absorption für 2-Methyl- nur 1 %, für 7-Methyl- 29 % und für 8-Methylchinolin rund 39 % und zwar in wässrigen Lösungen von Salpetersäure. Aber während für 2-Methyl- die Absorption bei dieser Wellenlänge unabhängig von den pH Werten der Lösung ist, beträgt sie für 7-Methylchinolin bei pH ~ 1 29 % und für pH = 7,4 nur 1,1 %. 8-Methylchinolin bei pH ≈ 1 absorbiert 39 %, bei pH = 3 29 %, bei pH = 4,84 24 % und bei pH = 6,2 nur 1 %.

Alle Methylchinoline in angesäuerten Lösungen zeigen mit der Hg-Lampe durch das Schwarzglasfilter angeregt eine starke blaue Fluoreszenz, die aber, wie man aus Absorptionsdaten schliessen kann, nicht bei allen dieselbe Intensität und Spektren hat. Die Fluoreszenz, sowie die Absorption hängen von der Lage der Methyl-Gruppe und von den pH Werten der Lösung ab. Nimmt man 100 als relative Intensität der Fluoreszenz des 8-Methyl- an, so betragen unter gleichen Bedingungen die Fluoreszenzintensitäten des 7-Methyl- 50, des 6-Methyl- 25 und die des 2-Methylchinolins nur 16. Die Tabelle 1 zeigt diese relativen Intensitäten, nebst den Grenzen der Fluoreszenzspektren, für die Konzentration von 10^{-5} Methylchinolin in der millinormalen Lösung der Salpetersäure.

Alle Methylchinoline können als sehr brauchbare Fluoreszenzindikatoren verwendet werden, aber wegen seiner starken Fluoreszenz besonders das 8-Methylchinolin. Die Indikatoreigenschaften der Methylchinoline sind dieselben wie bei Chinolin (1), aber die Fluoreszenzintensität des Chinolins ist viel schwächer (1 : 3). Mit 8- und 7-Methylchinolin kann man die Titration unter normaler Belichtung ausführen. Das Aufhören oder der Beginn der Fluoreszenz in der

hierbei das Schwarzglasfilter unnötig. Man stellt einfach als Fenster des Quarzlampegehäuses eine gewöhnliche Glasscheibe, die nur den Zweck hat den Beobachter von der schädlichen Wirkung der kurzwelligeren UV Strahlen zu schützen.

Herrn Assistenten Kosta Nikolić bin ich sehr dankbar für seine Hilfe und Messungen der Absorptionsspektren.

Pharmazeutische Fakultät
Institut für Physik
Beograd

Eingegangen den 9. Mai 1958.

Литература

- 1) *Šljivić, S.*, Z. analyt. Chemie, **143**, 113 (1954)
Šljivić, S., Burić, I., Nikolić, K., Z. analyt. Chemie, **145**, 16 (1955)
- 2) *Friedel, R., Orchin, M.*, Ultraviolet-Spectra of Aromatic Compounds, John Wiley Publ.
- 3) Beilstein: t. 20, str. 385

Примедба при коректури. У међувремену објављане су две докторске тезе израђене у овоме Институту, у којима су сви наведени проблеми у овоме раду детаљније обрађени. То су теза др. *Илије Бурића* „флуоресцентни индикатори хинолинске групе“ и др. *Косије Николића* Прилог проучавању флуоресценције хинолинских деривата“, обе у Београду, 1958.

Anmerkung bei der Korrektur. Im Laufe des Jahres 1958 sind zwei Doktorarbeiten, und zwar „Fluoreszenzindikatoren der Chinolingroupen“ von Dr. Ilija Burić und „Beiträge zur Fluoreszenz von Chinolinderivaten“ von Dr. Kosta Nikolić erschienen, in welchen die Absorption und Emission von Methylchinolinen, in diesem Institute näher untersucht wurden.

РАСТВОРЉИВОСТ БОРТРИФЛУОРИДА У КОНЦЕНТРОВАНОЈ И ПУШЉИВОЈ СУМПОРНОЈ КИСЕЛИНИ

од

ЖИВОЈИНА В. КНЕЖЕВИЋА и СЛОБОДАНА В. РИБНИКАРА

У једном од процеса за раздвајање изотопа бора (1) користи се анхидровање монохидрата бортрифлуорида, $H_2O.BF_3$, сумпорном киселином која садржи вишак слободног сумпортриоксида. Сумпорна киселина, по утрошку анхидрида, изводи се из процеса као отпадак. Пошто она носи са собом извесну количину раствореног бортрифлуорида, што је овде непожељно, било је потребно наћи оптималне услове за екстракцију бортрифлуорида из ње.

У литератури постоје само оскудни подаци о растворљивости бортрифлуорида у концентрованој сумпорној киселини. *John Davy* (2) је 1813 године нашао да „сумпорна киселина специфичне тежине 1,85 раствара 50 запремина гасовитог бортрифлуорида, постајући при томе вискознија, што приближно одговара 1 молекулу H_2SO_4 на 1 молекул BF_3 ”^{*}). О растворљивости бортрифлуорида у сумпорној киселини која садржи слободног анхидрида, колико нам је познато, нема никаквих података.

Експериментални део

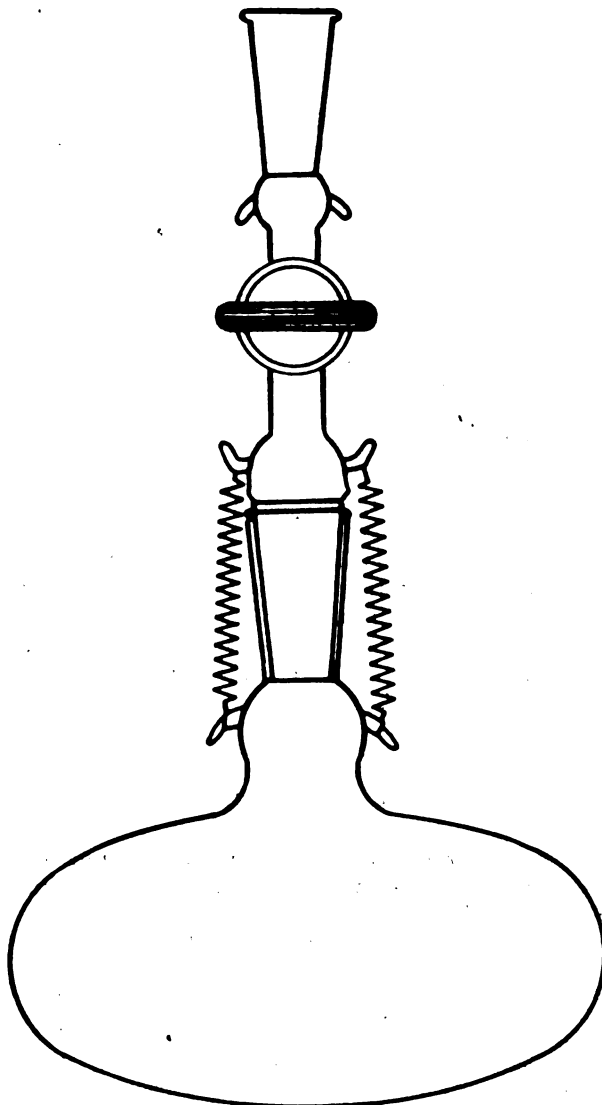
Компоненте, изабране за мерење, биле су следећег квалитета и порекла:

1. Сумпорна киселина — „*pro analysi*“, $d = 1,84$, E. Merck, Darmstadt. Тачна концентрација 96,62 %.
2. Сумпорна киселина, пушљива, са око 65 % SO_2 — E. Merck, Darmstadt.
3. Бортрифлуорид, компримован — „*technical*“, Harshaw Chem. Co., Cleveland, Ohio. Садржина BF_3 преко 99 %. Примесе се углавном састоје од ваздуха и трагова SiF_4 и HF .

Мерење растворљивости се састојало у следећем. Узорак сумпорне киселине одређене концентрације сићен је бортрифлуоридом на одговарајућој температури и притиску. Мерење је пораст тежине настао растварањем гаса.

У балон од 100 ml (сл. 1) пипетом је уношено по 10 ml киселине. Киселина је замрзавана течним ваздухом, затим је балон свакутсан, и по

достизању нормалне температуре мерен на аналитичким терацијама. Балон је потом потапан у термостат (отступање $\pm 1^\circ$) и прикључиван за довод бортрифлуорида. За време апсорпције течност је интензивно мешана вибрационом мешалицом, чији је гумени извод чврсто прислањан на спољашњу страну балона. Када се на прикљученом живином манометру дуже време није више запажала промена притиска гаса, балон је славном одвајан од апаратуре и поново мерена тежина. Вршена је коректура за преосталу количину гаса над киселином.



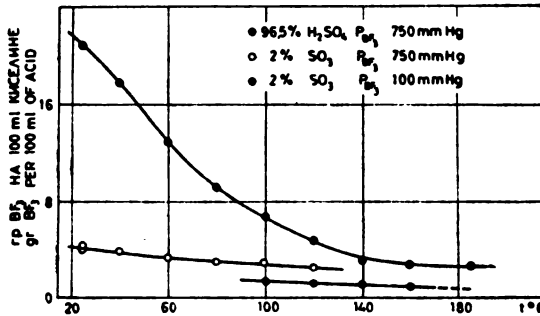
Слика 1 Figure

Узорци киселина са различитим садржајем сумпортриоксида справљани су мешањем одговарајућих количина сумпорне киселине специфичне тежине 1.84 и гасе ...

Постојеће примесе ваздуха у бортрифлуориду нису мерљиво утицале на прецизност одређивања, тако да пречишћавање гаса није имало смисла.

Сprovedена су следећа мерења:

1. Растворљивост у 96,6-процентној киселини на разним температурама и притиску од 750 *mm Hg* (сл. 2).



Слика 2 Figure

2. Растворљивост у киселини са 2% слободног анхидрида на разним температурама и притиску од 750 *mm Hg* (сл. 2).

3. Растворљивост у киселини са 2% слободног анхидрида на разним температурама и притиску од 100 *mm Hg* (сл. 2).

4. Растворљивост у киселинама разног процентног састава на 25° и притиску од 750 *mm Hg* (сл. 3).

5. Одређивање изотопског сепарационог фактора за систем гасовити бортрифлуорид — бортрифлуорид растворен у 97%-ној сумпорној киселини. За масену анализу је узет гас који је дуже време стајао над киселином. Масена анализа је показала да се изотопски однос B^{11}/B^{10} у природном бортрифлуориду од 4,111 повећао на 4,235, што даје сепарациони фактор од 1,03, под условом да је растворена количина била знатно већа од нерастворене.

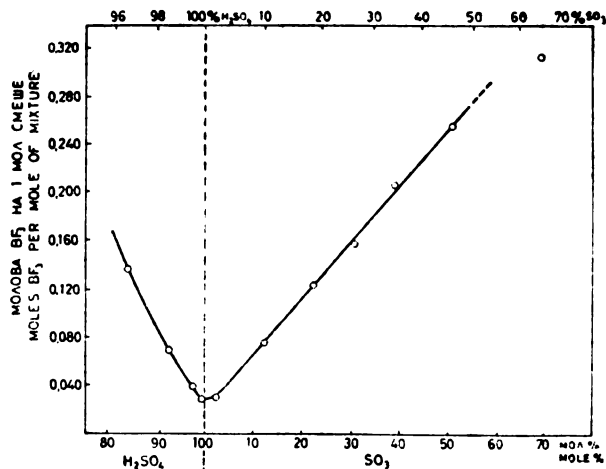
Дискусија резултата

Изразити минимум растворљивости бортрифлуорида у чистој (100,0%) сумпорној киселини (сл. 3) без сумње указује на отсуство једињења што га је био нашао Davy. Растворљивост, наиме, не даје однос молова H_2SO_4/BF_3 приближно 1:1 већ 1:40.

Пораст растворљивости, идући ка нижим концентрацијама, сразмеран је количини воде у смеси, што указује на стварање добро познатог монохидрата $BF_3 \cdot H_2O$ (3). Пораст растворљивости у области слободног анхидрида, мада неочекиван, показује до 50% слободног анхидрида правилну зависност од концентрације SO_2 (и то врло приближно у односу SO_2 слоб./ $BF_3 = 2$), што даје основе за претпоставку о грађењу једињења $BF_3 \cdot 2SO_2$ или $BF_3 \cdot 2H_2S_2O_7$, која, колико нам је познато, досада нису регистрована.

Пушљива сумпорна киселина у интервалу од 30 до 50% SO_2 на обичној температури кристалише: увођењем бортрифлу-

стварање поменутих адитивних једињења. Нису чињени покушаји да се она изолују из раствора.



Слика 3 Figure

И код концентрације минималне растворљивости, 100,0 % H_2SO_4 , мерљива количина бортрифлуорида ипак остаје у раствору, што претставља важан податак при израчунавању ефикасности поменутог процеса за раздвајање борових изотопа (6). Ова „резидуална“ растворљивост тешко се може приписати страним примесима.

Нађени изотопски сепарациони фактор од 1,03 налази се у границама величина ових фактора за низ других комплекса бортрифлуорида, који се крећу од 1,023 до 1,036 (4, 5).

И з в о д

Мерена је растворљивост бортрифлуорида у сумпорној киселини концентрације 96,6 до 100,0 % и у пушљивој сумпорној киселини са 0 до 65 % слободног анхидрида.

Растворљивост показује јасан минимум код 100,0%-не сумпорне киселине. Растворљивост расте сразмерно садржини воде и садржини слободног анхидрида. У првом случају претпоставља се грађење једињења $BF_3 \cdot H_2O$, док је у другом случају број апсорбованих молекула бортрифлуорида сразмеран двоструком броју молекула слободног сумпортриоксида, што може да одговара једињењу састава $BF_3 \cdot 2 SO_3$ или $BF_3 \cdot 2 H_2S_2O_7$. Растворљивост на

У 97%-ној киселини се међу раствореним и нераствореним бортрифлуоридом јавља фракционисање борових изотопа са фактором од 1,03.

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“
Физичкохемијска лабораторија
Београд—Винча

Примљено 4 децембра 1958

S U M M A R Y

SOLUBILITY OF BORON TRIFLUORIDE IN CONCENTRATED AND FUMING SULFURIC ACIDS

by

ŽIVOJIN V. KNEŽEVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

Solubilities of boron trifluoride gas in 96 to 100 percent sulfuric acid and sulfuric acid with a free sulfur trioxide content of 0 to 65 percent are measured.

The solubility curve (Fig. 3) shows a distinct minimum at 100,0% sulfuric acid. The solubility increases proportionally both to the water and anhydride excess. In the first case boron trifluoride monohydrate is proposed, and in the second, a compound, probably $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ or $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, is accepted. The solubility at 25° in pure sulfuric acid (100,0%) is 2,6 mole percent. At 120°, in 102% H_2SO_4 it becomes 1,9%. At 160° and a diminished pressure of 100 mm Hg the value is 0,7 mole percent (Fig. 2).

During the gas absorption in 97% sulfuric acid an isotope fractionation with a factor of 1,03 was observed.

Institute of Nuclear Sciences „Boris Kidrich“
Laboratory of Physical Chemistry
Београд—Винча

Received December 4, 1958

Литература

- 1) Ribnikar, S. V., „Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation“, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958; Докторска дисертација, Универзитет у Београду, 1958
- 2) Davy, J., Phil. Trans., 102, 352—69 (1812); Ann. chim., 86, 178—203 (1813); (цитирано у лит. 3, стр. 56)
- 3) Booth, H. S., Martin, D. R., „Boron Trifluoride and its Derivatives“, John Wiley and Sons Inc., New York, 1949
- 4) Ribnikar, S. V., Bull. Inst. Nuclear Sci. „Boris Kidrich“, 8, 31—41 (1958)
- 5) Ribnikar, S. V., Bootsma, G. A., Bull. Inst. Nuclear Sci. „Boris Kidrich“

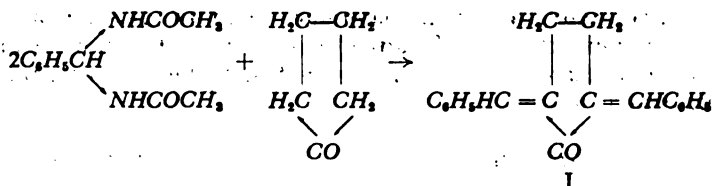
О РЕАКЦИОНИМ СПОСОБНОСТИМА БИСАМИДА. XIV.
 РЕАКЦИЈЕ *N,N'*-БЕНЗИЛИДЕНБИСАЦЕТАМИДА С
 КЕТОНИМА И ДИКЕТОНИМА

од

БОРБА СТЕФАНОВИЋА и ВЕРЕ ВАНЂЕЛ

Проучавајући и даље реакције бисамида испитивали смо производе кондензација *N,N'*-бензилиденбисацетамида с алифатичним, ароматично-алифатичним и алицикличним монокетонима и дикетонима. При томе смо нашли да се овај бисамид и у овом случају понаша слично неким другим једињењима с активном метиленском групом, описаним у ранијим радовима *Стефановића* и сарадника (1—4), тј. реагује двојако: а) врши се елиминавање само једног амидног остатка бисамида или б) оба амидна остатка бисамида, што зависи од природе кетона односно дикетона.

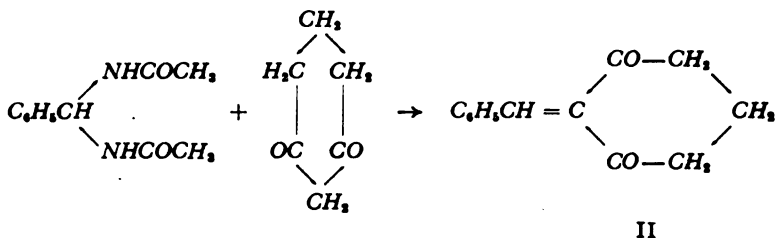
N,N'-Бензилиденбисацетамид кондензује се с циклопентаном тако што реагују обе активне метиленске групе у положају 2,5 и постаје дибензилиденциклопентанон (I):



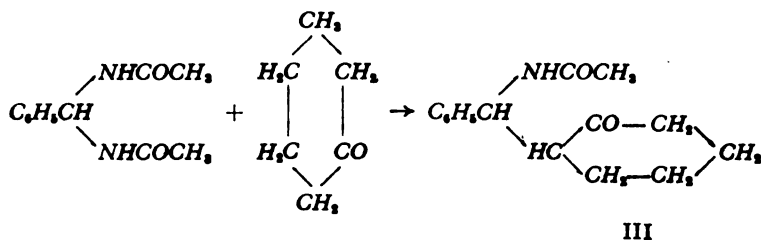
При овој реакцији сем дибензилиденциклопентанона постаје и мрка смола.

Дибензилиденциклопентанон је описан у литератури, али је добивен на други начин, и то кондензацијом бензалдехида и циклопентанона у алкалној средини (5—7), или пак у присуству хлороводоничне киселине (5). Исто тако је познат и монобензилиденциклопентанон (7) који се добива кондензацијом бензалдехида с вишком циклопентанона. Међутим, под нашим реакционим условима, чак и у присуству вишка циклопентанона, добивали смо увек само дибензилиденциклопентанон а монобензилпентен-

1,3-циклохександиона и гради се 2-бензилиден-1,3-циклохександион (II):



Циклохексанон, за разлику од циклопентанона, реагује с N,N' -бензилиденбисацетамидом с издвајањем само једног амидног остатка бисамида и при томе се гради 1-(фенилацетиламино)метилциклохексанон (III):



1-(Фенилацетиламино)метилциклохексанон је врло постојано једињење и при покушају сапонификације алкалијама или киселинама, чак и при загревању, остаје непромењен.

N,N' -Бензилиденбисацетамид кондензује се с ацетилацетоном и бензоилацетоном на тај начин што се врши елиминавање само једног амидног остатка бисамида и постаје 3-(бензилиденацетиламино)ацетилацетон (IVa) односно 3-(бензилиденацетиламино)бензоилацетон (IVb):

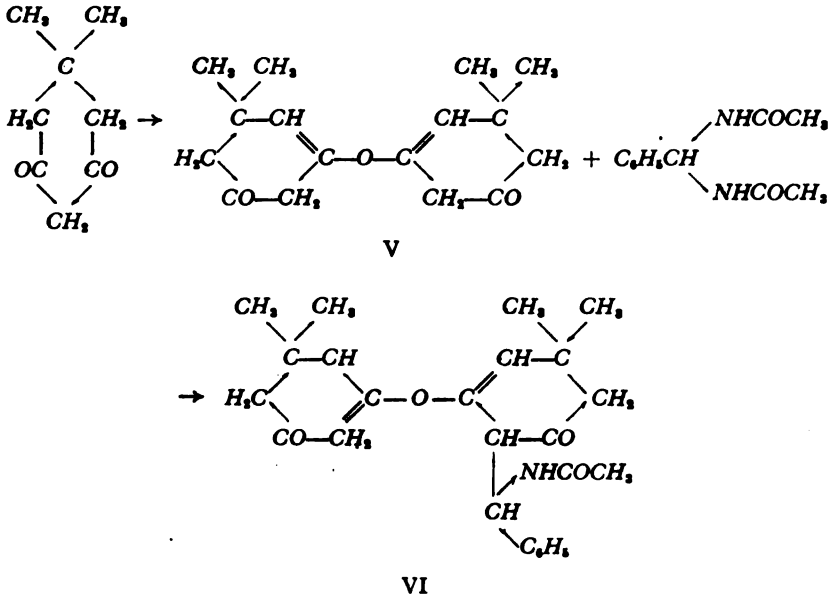


IV a) $\text{R}=\text{CH}_2\text{CO}-$

b) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$

У литератури су описани бензилиденацетилацетон (8) и бензи-

1,1-Диметил-3,5-циклохександион, за разлику од осталих кетона и дикетона, реагује с N,N' -бензилиденбисацетамидом тако што се вероватно најпре кондензују два молекула 1,1-диметил-2,3-циклохександиона преко кисеоника (V), па се онда ово једињење једини с бисамидом при чему се елиминује један амидни остатак бисамида па се добива 4-(фенилацетиламино)-бис[5-оксо-1,1-диметилциклохексен (6)у]етар (једињење VI):



Бис[5-оксо-1,1-диметилциклохексен(6)у]етар (V) је описан у литератури и добива се у малом приносу као споредан производ при хлоровању 1,1-диметил-3,5-циклохександиона с фосфортрихлоридом или фосфороксихлоридом (10).

Добивена једињења су беле кристалне супстанце изузев дибензилиденциклопентанона који је жуте боје. Растварају се у алкохолу, бензолу и етилацетату.

Двогубе везе доказане су на уобичајени начин. Присуство кето група код добивених кондензационих производа утврђено је с 2,4-динитрофенилхидразином.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

1) Дибензилиденциклопентанон

N,N' -Бензилиденбисацетамид (8.2 g, 0.04 мола), циклохександион (11.3 g, 0.04 мола)

количине животињског угља). Сiroва супстанца топи се на 180° . После четири кристализације из етанола, жути игличаста кристали топе се на $194.5\text{--}195^{\circ}$. Тачка топљења смесе овог кондензационог производа с дибензилиденциклопентаном (5) не даје депресију.

2) 2-Бензилиден-1,3-циклохександион

Смеса N,N' -бензилиден-бисацетамид (8.24 g, 0.04 мола), 1,3-циклохександиона (4.48 g, 0.04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (30 ml) загрева се три часа у парафинском купатилу на $130\text{--}140^{\circ}$. Реакциона смеса третира се етром да би се удаљио неизреаговани бисамид (0.95 g, тј. 11.53%). Пошто се етар удаљи, анхидрид сирћетне киселине отера се под смањеним притиском. Добивено је 4.32 g или 54.02 % сировог производа, т.т. 251° . Прекристалисана три пута из метанола (с додатком мале количине животињског угља) чиста супстанца топи се на 251° .

Анализа:

Израчунато за $C_{11}H_{14}O_2$ (200.23): C, 77.94; H, 6.04
 Нађено: C, 77.65; H, 6.07

3) 2,4-Динитрофенилхидразон 2-бензилиден-1,3-циклохександиона

Бензилиден-1,3-циклохександион (0.25 g) раствори се у етанолу и дода 2,4-динитрофенилхидразина. Добивено је сирове супстанце 0.39 g (принос 92.8%), т.т. 277° . Прекристалисани жути кристали из смесе метанол-хлороформ топе се на 278° .

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{17}O_2N_4$ (333.35): C, 68.45; H, 5.14
 Нађено: C, 68.15; H, 4.88

4) 1-(Фенилацетиламино)метилциклохексанон

Смеса N,N' -бензилиденбисацетамид (8.2 g, 0.04 мола), циклохексанона (5.2 g, 0.04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (30 ml) загрева се четири часа на $120\text{--}125^{\circ}$. Охлађена вискозна реакциона смеса третира се етром да би се удаљио неизреаговани бисамид (0.9 g, тј. 11.2%). Из реакционе смесе прво се отера етар, затим анхидрид сирћетне киселине под смањеним притиском. Добивено је 8 g (86.4%) беле кристалне супстанце, т.т. $145\text{--}155^{\circ}$. Сiroва супстанца се прво кристалише два пута из бензола а затим четири пута из етанола да би се добио чист производ тачне топљења $170\text{--}171^{\circ}$.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{18}O_2N$ (232.28): C, 72.39; H, 7.80; N, 6.03
 Нађено: C, 72.53; H, 7.70; N, 5.97

5) 2,4-Динитрофенилхидразон 1-(фенилацетиламино)метилциклохексанона

Дериват је добивен на уобичајени начин (12). 0.25 g 1-(фенилацетиламино)метилциклохексанона дало је 0.32 g (69.6%) наранџастожутих кристала, т.т. 247° . Прекристалисан три пута из смесе етанол-хлороформ, топи се на 248° .

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{23}O_5N_3$ (425.43): C, 59.28; H, 5.45; N, 16.46
 Нађено: C, 59.26; H, 5.60; N, 16.12

6) 3-(Бензилиденацетиламино)ацетилацетон

N,N' -Бензилиденбисацетамид (8.24 g, 0.04 мола), ацетилацетон (4.56 g,

се дестилацијом под смањеним притиском. Заостала бела кристална маса (6.69 g, 59.4%), топи се на 125°, најазад прекристалисана четири пута из етанола, топи се на 130—131°.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{17}O_2N$ (247.28): C, 67.99; H, 6.93; N, 5.66

Нађено: C, 68.03; H, 7.03; N, 6.00

7) 2,4-Динитрофенилхидразон 3-(бензилиденацетиламино)ацетилацетона

Добивен је на уобичајени начин (12): 0.25 g 3-(бензилиденацетиламино)-ацетилацетона дало је 0.06 g (13.95 %) сирове супстанце, т.т. 270°. Прекристалисани три пута из етанола, отвореномркви кристали топе се на 175°.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{11}O_4N_2$ (247.41): C, 56.20; H, 4.95

Нађено: C, 56.51; H, 4.86

8) 3-(Бензилиденацетиламино)бензоилацетон

Смеса N,N' -бензилиденбисацетамида (8.2 g, 0.04 мола), бензоилацетона (2.5 g, 0.04 мола) и анхидрида сирћетне киселине (10 ml) загревају се четири часа на температури од 120—130°. Пошто се реакциона смеша охлади, дода се стар да би се удаљио неизреаговани бисамид (1.45 g). Из филтрата се удаљи дестилацијом стар и анхидрид сирћетне киселине а заостаје бела лепљива кристална супстанца, која се изапере с мало етра. Добивено је 3.22 g или 48.6 % сирове супстанце, т.т. 135°, која се прекристалише четири пута из етанола, када се топи на 155—156°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{17}O_3N$ (309.35): C, 73.76; H, 6.19; N, 4.53

Нађено: C, 74.10; H, 5.60; N, 5.00

9) 2,4-Динитрофенилхидразон 3-(бензилиденацетиламино)бензоилацетона

3-(Бензилиденацетиламино)бензоилацетон (0.25 g) раствори се у етанолу и дода 2,4-динитрофенилхидразин. Добивено је 0.25 g (64 %) сирове супстанце, т.т. 237°. Црвеножути кристали прекристалисани из смесе етанол-хлороформ топе се на 239°.

Анализа:

Израчунато за $C_{22}H_{19}O_6N_2$ (489.47): C, 61.34; H, 4.74; N, 14.31

Нађено: C, 61.02; H, 4.29; N, 14.05

10) 4-(Фенилацетиламино)-бис- γ -оксо-1,1-диметилциклохексен(бу)лџетер

N,N' -бензилиденбисацетамид (8.25 g, 0.04 мола), 1,1-диметил-3,5-циклохександион (5.6 g, 0.04 мола) и анхидрид сирћетне киселине (30 ml) загревају се три часа на 120—125°. Пошто се анхидрид сирћетне киселине удаљи дестилацијом под смањеним притиском заостаје бела кристална супстанца.

И з в о д

Проучаване су реакције N,N' -бензилиденбисацетамида с кетонима и дикетонима у присуству анхидрида сирћетне киселине и нађено је да се оне врше на два начина: или се елиминује само један или оба амидна остатка бисамида, што зависи од природе кетона односно дикетона. Овај бисамид се кондензује с циклопентаном тако што реагују обе активне метиленске групе суседне карбонилној групи и постаје дибензилиденциклопентанон. При реакцији 1,3-циклохександиона с овим бисамидом елиминују се оба амидна остатка бисамида при чему се гради 2-бензилиден-1,3-циклохександион. Циклохексанон реагује с N,N' -бензилиденбисацетамидом тако што се издваја само један амидни остатак бисамида дајући 1-(фенилацетиламино)метилциклохексанон. С овим бисамидом слично реагују и ацетилацетон и бензоилацетон, при чему постају 3-(бензилиденацетиламино)ацетилацетон односно 3-(бензилиденацетиламино)бензоилацетон. Кондензацијом N,N' -бензилиденбисацетамида с 1,1-диметил-3,5-циклохександионом вероватно је да прво реагују два молекула 1,1-диметил-3,5-циклохександиона преко кисеоника, а онда ово једињење реагује с бисамидом тако што се елиминује само један амидни остатак бисамида, и гради се 4-(фенилацетиламино)-бис[5-оксо-1,1-диметилциклохексен(6)у]етар.

Хемиски институт
Београд

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 22 маја 1959

S U M M A R Y

REACTIONS OF BISAMIDES. XIV. CONDENSATIONS
OF N,N' -BENZYLIDENEBISACETAMIDE WITH
KETONES AND DIKETONES

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and VERA VANDJEL

Continuing our studies on the reactivity of bisamides, we have now investigated the reaction of N,N' -benzylidenebisacetamide with ketones and diketones in the presence of acetic anhydride.

N,N' -benzylidenebisacetamide reacts with ketones and diketones in the presence of acetic anhydride in two ways: either one or both amide rests of bisamide are eliminated, depending upon the nature of ketones. This bisamide condenses with cyclopentanone in

rests are eliminated and 2-benzylidene-1,3-cyclohexanedione is formed (II). Contrary to cyclopentanone the reaction between cyclohexanone and benzylidenebisacetamide proceeds with the elimination of only one amide rest of bisamide and 1-(phenylacetyl-amino)methylcyclohexanone is obtained (III). Acetylacetone and benzoylacetone react in a similar way and 3-(benzylideneacetyl-amino)acetylacetone (IVa) namely 3-(benzylideneacetyl-amino)benzoylacetone (IVb) are produced. When condensing N,N'-benzylidenebisacetamide with 1,1-dimethyl-3,5-cyclohexanedione, two molecules of 1,1-dimethyl-3,5-cyclohexanedione are likely to be condensed first through the formation of an oxygen bridge (V), and then compound is supposed to react with bisamide eliminating only one amide rest of bisamide and, 4-(phenylacetyl-amino)-bis-[5-oxo-1,1-dimethylcyclohexen(6)yl]ether (VI).

Institute of Chemistry
Beograd
Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received May 22, 1959

Литература

- 1) *Stefanović, Gj., Stefanović M.*, J. Org. Chem., **21**, 161 (1956)
- 2) *Стефановић, Б., Стефановић М., Милановић М.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 313 (1955)
- 3) *Стефановић, Б., Бојановић Ј., Ванђел В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 511 (1955)
- 4) *Стефановић, Б., Прекајски, П., Михаиловић, М. Љ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 113 (1957)
- 5) *Cornibert, R.*, Compt. rend., **190**, 440 (1930)
- 6) *Wallach, O.*, Nachr. K. Wiss., Göttingen, **1907/399**; (Chem. Centr., **1908/I,367**)
- 7) *Forländer, D., K. Hohn, Ber.*, **29**, 1836 (1896)
- 8) *Knoevenagel, E.*, Ann., **281**, 81 (1894)
- 9) *Knoevenagel, E., Erber, A.*, Ber., **36**, 2131 (1903)
- 10) *Crossley, A. W., Le Sueur, H. R.*, J. Chem. Soc., **83**, 110 (1903)
- 11) *Organic syntheses*, **5**, 37 (1925)
- 12) *Vogel, A. J.*, Practical Organic Chemistry, Second Edition, London, Longmans, Green and Co., 1951, str. 923

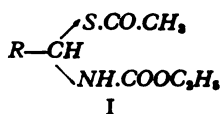
СИНТЕЗА МЕШОВИТИХ ДИ-ЈЕДИЊЕЊА АЛДЕХИДА И КЕТОНА. III.*)

o-, *m*- и *p*-АРИЛИДЕНТИОУРЕТАНИ

од

КСЕНИЈЕ СИРОТАНОВИЋ

Како при кондензацијама извесних ароматичних алдехида с уретаном и тиосирћетном киселином нисмо успели да добијемо одговарајуће арилидентиоуретане (1), то смо и у овом случају као и код арилидентиоамида (2) испитивали како различити супституенти у орто, мета и пара положају у ароматичним алдехидима утичу на синтезу арилидентиоуретана (I):

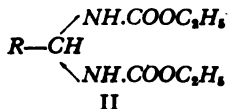


Арилидентиоуретани се добивају кондензацијом еквимолекулских количина алдехида, тиосирћетне киселине и уретана у присуству концентроване хлороводоничне киселине стајањем преко ноћи на обичној температури.

За ове кондензације употребили смо следеће ароматичне алдехиде:

o-, *m*- и *p*-хидроксibenзалдехид, *o*-, *m*- и *p*-метоксибензалдехид, *o*-, *m*- и *p*-хлорбензалдехид и *o*-, *m*- и *p*-нитробензалдехид.

Од наведених алдехида с тиосирћетном киселином и уретаном реагују сва три изомерна метокси- и сва три хлорбензалдехида као и *p*-хидроксibenзалдехид, при чему се добивају одговарајући тиоуретани у приносима од 43 до 85 %. Орто и мета хидроксибензалдехида не реагују, а сва три нитробензалдехида реагују само с уретаном, тако да се не добивају очекивани тиоуретани, него одговарајући бисуретани (II):



* Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), 23—24, 149 (1952—1953)

Добивени тиоуретани су чврста, безбојна кристална тела. Растварају се лако у ацетону, теже у алкохолу, тешко у води и етру. То су релативно стабилна једињења с изузетком *p*-хидроксибензилиден-тиоуретана који се лако разлаже при покушају кристализације. Тачке топљења арилидентииоуретана се крећу од 101° до 134°.

Да бисмо могли упоредити како различити супституенти у орто, мета и пара положају утичу на синтезу и принос при овим кондензацијама и при кондензацијама са самим уретаном наградили смо следеће непознате бисуретане:

m- и *p*-хидроксибензилиденбисуретан и *p*-нитробензилиденбисуретан и добили их у приносима од 50 до 99%.

При томе нисмо успели да добијемо бисуретан једино с орто-хидроксибензалдехидом. Од добивених бисуретана мета и пара хидроксибензилиденбисуретани се лако разлажу при самом

Таблица 1 Table

Алдехид Aldehyde	Бисуретан Bisurethane		Тиоуретан Thiourethane	
	Т. топљења М. п.	Принос Yield	Т. топљења М. п.	Принос Yield
<i>o</i> — Хидроксибензалдехид <i>o</i> — Hydroxybenzaldehyde	Не реагује No reaction		Не реагује No reaction	
<i>m</i> — Хидрокси- <i>m</i> — Hydroxy-	168—9°	50 %	Не реагује No reaction	
<i>p</i> — Хидрокси- <i>p</i> — Hydroxy-	179—80°	53,2 %	131—4°	44 %
<i>o</i> — Метоксибензалдехид <i>o</i> — Methoxybenzaldehyde	178—9°	88,7 %	115°	43 %
<i>m</i> — Метокси- <i>m</i> — Methoxy-	162—3°	99 %	101°	85 %
<i>p</i> — Метокси- <i>p</i> — Methoxy-	171—2°*	116°	53 %
<i>o</i> — Хлорбензалдехид <i>o</i> — Chlorbenzaldehyde	172—3°	99 %	120°	73 %
<i>m</i> — Хлор- <i>m</i> — Chlor-	169—70°	92 %	107°	73 %
<i>p</i> — Хлор- <i>p</i> — Chlor-	202—3°	93 %	125°	70 %
<i>o</i> — Нитробензалдехид <i>o</i> — Nitrobenzaldehyde	179°*	**
<i>m</i> — Нитро- <i>m</i> — Nitro-	192—3°*	**
<i>p</i> — Нитро- <i>p</i> — Nitro-	204—5°	80 %	**

* Нема података

* No data given

** Не бивају се одговарајући бисуретани

покушају кристализације. Тачке топљења бисуретана се крећу од 162° до 205°.

Као што се види из изложеног (таблица 1) сва три изомера метокси- и сва три хлор-бензалдехида дају како тиоуретане, тако и бисуретане. Од хидроксибензалдехида с тиосирћетном киселином и уретаном реагује само пара-изомер, а са самим уретаном мета и пара, дајући одговарајуће тиоуретане и бисуретане. При обема кондензацијама орто, мета и пара нитробензалдехиди дају само бисуретане а ниједан од изомера не гради тиоуретане.

Приноси при овим кондензацијама су нешто бољи при добивању бисуретана (од 50 до 99 %), него при добивању тиоуретана (од 43 до 85 %).

Ако упоредимо реактивност поменутих ароматичних алдехида при добивању тиоамида (2) с реактивношћу при добивању тиоуретана, видећемо следеће (таблица 2).

Од хидроксибензалдехида тиоамиде дају орто и пара изомер, тиоуретане само пара изомер; од метоксибензалдехида сва три изомера дају и тиоамиде и тиоуретане; од хлорбензалдехида тиоамиде дају орто и мета изомер, а тиоуретане сва три изомера и од нитробензалдехида тиоамид даје само мета изомер, а ниједан од изомера не даје тиоуретане.

При овим кондензацијама најреактивнији од поменутих алдехида су метоксибензалдехиди од којих сва три реагују дајући и тиоамиде и тиоуретане, затим следе хлорбензалдехиди, па хидрокси- и најзад нитробензалдехиди од којих само мета-изомер гради одговарајући тиоамид, а тиоуретане не даје ниједан од изомера.

Приноси награђених тиоуретана су знатно бољи него тиоамида; тако се тиоуретани добивају у приносу од 43—85 %, а тиоамиди у приносу од 30—70 %. Реакција се при добивању тиоуретана завршава највише за 24 часа, а при кондензацији алдехида с тиосирћетном киселином и ацетамидом у неким случајевима потребно је и читавих 60 часова.

Ако се упореде приноси бисамида и бисуретана *o*-, *m*- и *p*-метокси-, хлор- и нитро-бензалдехида види се да су приноси у бисуретанима много бољи (од 50—99 %) него у бисамидима (од 48—78 %). Што се тиче бисамида изомерних хидроксибензалдехида они нису познати (4, 5, 2), а награђени *m*- и *p*-хидроксибензилденбисуретани претстављају, у односу на друге бисуретане, нестабилна једињења.

На основу свега изложеног (таблица 2) при кондензацијама различитих *o*-, *m*- и *p*-супституисаних бензалдехида с ацетамидом, уретаном, тиосирћетном киселином и ацетамидом, као и тиосирћетном киселином и уретаном види се да су од испитиваних алдехида најреактивнији: метокси-, хлор- па нитро-бензалдехиди. Хидроксибензалдехиди уколико реагују дају (с изузетком *o*- и *p*-хидро-

Таблица 2 Table

Алдеhid Aldehyde	Бисамид Bisamide		Тиоамид Thioamide		Бисуретан Bisurethane		Тиосуретан Thiourethane	
	Т. топлєва М. п.	Принос Yield	Т. топлєва М. п.	Принос Yield	Т. топлєва М. п.	Принос Yield	Т. топлєва М. п.	Принос Yield
Гидроксибензалдеhid Hydroxy-benzaldehyde**	54%	166—7°	54%	Не реагује No reaction	Не реагује No reaction	Не реагује No reaction	Не реагује No reaction
Гидрокси- Hydroxy-	Не реагује No reaction		Не реагује No reaction		168—9°	50%	131—4°	44%
Гидрокси- Hydroxy-**	30%	178—9°	30%	179—80°	53%	115°	43%
Гидрокси- Hydroxy-	223°	49%	156—7°	63%	178—9°	88.7%	101°	85%
Ацетооксибензалдеhid Acetoxybenzaldehyde	206°	54%	126°	54%	162—3°	99%	116°	53%
Ацетокси- Acetoxy-	224—31°	54%	155—6°	46%	171—2°*		
Ацетоxy- Acetoxy-*		169—72°	70%	172—3°	99%	120°	73%
Хлорбензалдеhid Chlorbenzaldehyde	243°	77.5%	145°	27%	169—70°	92%	107°	73%
Хлор- Chlor-	274—5°	47.8%	Не реагује No reaction		202—3°	93%	125°	70%
Хлор- Chlor-	231°	48%	Не реагује No reaction		179°	...*******
Хлор- Chlor-	236—56°	74%	154°	45%	192—3°	...*******
Нитробензалдеhid Nitrobenzaldehyde	272°	61%	Не реагује No reaction		204—5°	80%******
Нитро- Nitro-								
Нитро- Nitro-								
Нитро- Nitro-								

** Добивају се одговарајући бензилденацетамиди

*** Добивају се одговарајући бисуретани

** The corresponding benzylideneacetamides are obtained

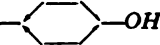
*** The corresponding bisurethanes are obtained

најбољем приносу добијају одговарајући бисуретани (од 50—99 %), затим тиоуретани (од 43—85 %), па бисамиди (48—78 %) и на крају тиоамиди (од 30—70 %). Време трајања реакције је исто тако знатно краће при добивању бисуретана и тиоуретана него при добивању бисамида и тиоамида.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

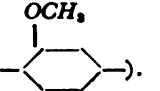
I. АРИЛИДЕНТИОУРЕТАНИ

1. *p*-Хидроксибензилденитиоуретан (I, R = -OH). Из 4.1 g (1/30 мола) *p*-хидроксибензалдехида, 3.0 g (1/30 мола) уретана и 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине добивено је 3.9 g (44 %) сирове супстанце, т.т. 131—133°. Прекристалисано из смесе ацетон+петролетар, т.т. 132—134°.

Анализа за C₁₃H₁₄O₄NS

Изрaчунато: C, 53.53 %; H, 5.57 %; N, 5.20 %

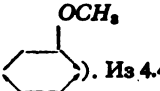
Нађено: C, 53.59 %; H, 5.74 %; N, 5.23 %

2. *o*-Метоксибензилденитиоуретан (I, R = ). Из 6.8 g (1/20 мола) *o*-метоксибензалдехида, 4.5 g (1/20 мола) уретана и 3.8 g (1/20 мола) тиосирћетне киселине добивено је 6.1 g (43 %) сирове супстанце, т.т. 113°. Прекристалисано из етанола, т.т. 115°.

Анализа за C₁₃H₁₇O₄NS

Изрaчунато: C, 55.12 %; H, 6.0 %; N, 4.94 %

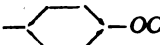
Нађено: C, 54.96 %; H, 5.95 %; N, 5.09 %

3. *m*-Метоксибензилденитиоуретан (I, R = ). Из 4.4 g (1/30 мола) *m*-метоксибензалдехида, 3.0 g (1/30 мола) уретана и 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине добивено је 8.0 g (85 %) сирове супстанце, т.т. 96—99°. Прекристалисано из етанола, т.т. 101°.

Анализа за C₁₃H₁₇O₄NS

Изрaчунато: C, 55.12 %; H, 6.0 %; N, 4.94 %

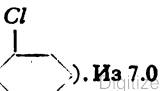
Нађено: C, 55.32 %; H, 6.18 %; N, 5.25 %


4. *p*-Метоксибензилденитиоуретан (I, R = -OCH₃). Из 4.4 g (1/30 мола) *p*-метоксибензалдехида, 3.0 g (1/30 мола) уретана и 2.5 g (1/30 мола) тиосирћетне киселине добивено је 5.0 g (53 %) сирове супстанце, т.т. 109—111°. Прекристалисано из етанола, т.т. 116°.

Анализа за C₁₃H₁₇O₄NS

Изрaчунато: C, 55.12 %; H, 6.0 %; N, 4.94 %

Нађено: C, 54.78 %; H, 6.13 %; N, 4.91 %


5. *o*-Хлорбензилденитиоуретан (I, R = ). Из 7.0 g (1/20 мола) *o*-хлорбензалдехида, 4.5 g (1/20 мола) уретана и 3.8 g (1/20 мола) тиосирћетне

6. *m*-Хлорбензилидендиуреџан (I, R = ) Из 4.7 g (1/30 мола) *m*-хлорбензалдехида, 3.0 g (1/30 мола) уретана и 2.5 g (1/30 мола) тиосирнетне киселине добивено је 7.0 g (73 %) сирове супстанце, т. т. 105—106°. Прекристалисано из етанола, т. т. 107°.

Анализа за $C_{13}H_{14}O_2NSCl$

Израчунато: C, 50.09 %; H, 4.87 %; N, 4.87 %

Нађено: C, 50.34 %; H, 5.02 %; N, 4.88 %

7. *p*-Хлорбензилидендиуреџан (I, R = ) Из 7.0 g (1/20 мола) *p*-хлорбензалдехида, 4.5 g (1/20 мола) уретана и 3.8 g (1/20 мола) тиосирнетне киселине добивено је 10.0 g (70 %) сирове супстанце, т. т. 121—123°. Прекристалисано из етанола, т. т. 125°.


Анализа за $C_{13}H_{14}O_2NSCl$

Израчунато: C, 50.09 %; H, 4.87 %; N, 4.87 %

Нађено: C, 50.26 %; H, 4.97 %; N, 5.16 %

II. АРИЛИДЕНБИСУРЕТАНИ


Добивени су према *Bischoff*-у (3) кондензацијом 1 мола алдехида са 2 мола уретана у присуству концентроване хлороводоничне киселине, стајањем преко ноћи на обичној температури.

8. *m*-Хидроксидендиуреџан (II, R = ) Из 1.2 g (1/100 мола) *m*-хидроксидендиуреџана и 1.8 g (2 × 1/100 мола) уретана добивено је 1.4 g (50 %) сирове супстанце, т. т. 162—5°. Прекристалисано из смесе ацетон + петролетар, т. т. 168—169°.

Анализа за $C_{13}H_{16}O_4N_2$

Израчунато: N, 9.92 %


Нађено: N, 10.21 %

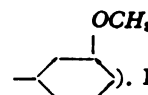
9. *p*-Хидроксидендиуреџан (II, R = ) Из 4.1 g (1/30 мола) *p*-хидроксидендиуреџана и 6.0 g (2 × 1/30 мола) уретана добивено је 5.0 g (53 %) сирове супстанце, т. т. 159—164°. Прекристалисано из смесе ацетон + петролетар, т. т. 179—180°.

Анализа за $C_{13}H_{16}O_4N_2$

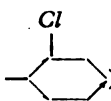
Израчунато: N, 9.92 %

Нађено: N, 10.15 %

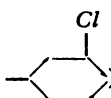
10. *o*-Метоксидендиуреџан (II, R = ) Из 4.5 g (1/30 мола) *o*-метоксидендиуреџана и 60 g (2 × 1/30 мола) уретана добивено је 8.7 g (RR 7)

11. *m*-Метоксibenзилденбисуреѝан (II, R = ). Из 1.4 g (1/100 мола) *m*-метоксибензалдехида и 1.8 g (2 × 1/100 мола) уретана добилено је 2.9 g (99 %) сирове супстанце, т.т. 161–163°. Прекристалисано из етанола, т.т. 162–163°.


Анализа за $C_{14}H_{20}O_2N_2$
 Израчунато: N, 9.45 %
 Нађено: N, 9.99 %

12. *o*-Хлорбензилденбисуреѝан (II, R = ). Из 4.7 g (1/30 мола) *o*-хлорбензалдехида и 6.0 g (2 × 1/30 мола) уретана добилено је 9.9 g (99 %) сирове супстанце, т.т. 167–169°. Прекристалисано из етанола, т.т. 172–173°.


Анализа за $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$
 Израчунато: N, 9.31 %
 Нађено: N, 9.26 %

13. *m*-Хлорбензилденбисуреѝан (II, R = ). Из 3.5 g (1/40 мола) *m*-хлорбензалдехида и 4.5 g (2 × 1/40 мола) уретана добилено је 6.9 g (92 %) сирове супстанце, т.т. 164–165°. Прекристалисано из етанола, т.т. 169–170°.

Анализа за $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$
 Израчунато: N, 9.31 %
 Нађено: N, 9.16 %

14. *p*-Хлорбензилденбисуреѝан (II, R = ). Из 2.8 g (1/50 мола) *p*-хлорбензалдехида и 3.6 g (2 × 1/50 мола) уретана добилено је 5.6 g (93 %) сирове супстанце, т.т. 194–195°. Прекристалисано из етанола, т.т. 202–203°.

Анализа за $C_{13}H_{17}O_2N_2Cl$
 Израчунато: N, 9.31 %
 Нађено: N, 9.43 %

15. *p*-Нитробензилденбисуреѝан (II, R = ). Из 1.5 g (1/100 мола) *p*-нитробензалдехида и 1.8 g (2 × 1/100 мола) уретана добилено је 2.5 g (80 %) сирове супстанце, т.т. 198–201°. Прекристалисано из етанола, т.т. 204–205°.

Анализа за $C_{13}H_{17}O_2N_3$
 Израчунато: N, 13.50 %
 Нађено: N, 13.77 %

И з в о д

При кондензацијама орто, мета и пара хидрокси-, метокси-, хлор- и нитро-бензалдехида с тиосирћетном киселином и уретаном добивени су одговарајући тиоуретани са сва три метокси- и сва три хлор-бензалдехида: чије је од изомерних нитро-бензал-

Упоређујући реактивност поменутих ароматичних алдехида при њиховим кондензацијама с ацетамидом, уретаном, тиосирћетном киселином и ацетамидом, као и са тиосирћетном киселином и уретаном, при чему се добивају одговарајући бисамиди, бисуретани, тиоамиди и тиоуретани, запажено је да код испитиваних алдехида реактивност опада овим редом: метокси-, хлор-, нитро-бензалдехиди. Хидроксибензалдехиди уколико реагују дају или слабо постојана једињења или реагују у другом смислу. Што се тиче приноса и брзине реакције при овим кондензацијама они су знатно бољи при добивању бисуретана и тиоуретана него при добивању бисамида и тиоамида.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 11 децембра 1958

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF THE MIXED BIS-COMPOUNDS OF THE ALDEHYDES AND KETONES. III.

o-, m- and p-ARYLIDEN THIOURETHANES

by

KSENIJA SIROTANOVIC

By the condensations of ortho, meta and para hydroxy-, methoxy-, chloro- and nitro-benzaldehydes with thioacetic acid and urethane the corresponding thiourethanes with all three methoxy- and all three chloro-benzaldehydes were obtained; none of the isomeric nitro-benzaldehydes forms thiourethanes, and from hydroxy-benzaldehydes only para isomer reacts giving an unstable product.

Comparing the reactivity of the above mentioned aromatic aldehydes by their condensations with acetamide, urethane, thioacetic acid and acetamide, as well as thioacetic acid and urethane, by which corresponding bisamides, bisurethanes, thioamides and thiourethanes are obtained it was noted that by all examined aldehydes the reactivity decreased in the following order: methoxy-, chloro-, nitro-benzaldehydes. If hydroxybenzaldehydes react, they either give unstable products or react in a different way.

As for the speed of the reaction and the yield of these condensations they are higher in the preparation of bisurethanes and

Литература

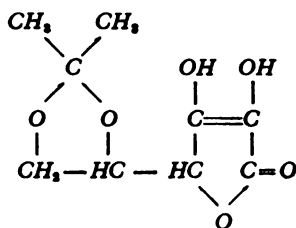
- 1) *Сироїлановић, К.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 219 (1956)
- 2) *Сироїлановић, К.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23—24**, 149 (1958—1959)
- 3) *Bischoff, C.*, Ber., **7**, 628 (1874)
- 4) *Pandya, K., Sodhi, T.*, Proc. Indian Acad. Sci., **7A**, 361—8 (1938); C.A. **32**, 7434^a (1938)
- 5) *Manzur, M., Pandya, K.*, Proc. Indian Acad. Sci., **10A**, 282—4 (1939); C.A. **34**, 1980^a (1940)

НОВА МЕТОДА ДОБИЈАЊА ИЗОПРОПИЛИДЕНАСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ

од

АЛЕКСАНДРА Ф. ДАМАНСКИ и МИЛАНА О. МИРИЋА

Изопропилиденаскорбинску киселину први је добио *Vargha* (1) из ацетонског раствора аскорбинске киселине помоћу безводног бакарсулфата или 5%-ног раствора сумпорне киселине прекристализацијом из петролетра. Питањем њене конструкције и особина бавили су се поред *Vargha* и *Michael* и *Moll* (2, 3):



У нашем раду на испитивању деградационих производа *L*-аскорбинске киселине, ми смо дошли до нове методе добијања изопропилиденаскорбинске киселине из ацетонске суспензије баријумове соли аскорбинске киселине и истих соли неких других органских киселина.

Експериментални део

За ово испитивање је узета *L*-аскорбинска киселина тт. 192—193°, (α)_D²⁰ 22,4° (с=2,2%, H₂O). 5%-ном воденом раствору аскорбинске киселине додат је раствор баријумхидроксида, који одговара количини од 2 еквивалента рачунато на аскорбинску киселину као једнобазну киселину. После вишечасовног загревања (око 24 часа) на кључалом воденом купатилу у атмосфери азота и после хлађења реакционе смесе, цеђењем је одвојен талог од филтрата. Филтрату је додат етанол и то тако, да његова концентрација буде око 80%, па би се извршило таложење. Талог је, после испирања етанолом, сушен у

издвајања баријумсулфата ацетонски раствор упарен је у атмосфери азота под смањеним притиском. Овако добијена кристална маса прекристалисана је неколико пута из ацетона додатком двоструке количине петролетра, док није добијен производ са тт. 219—220° (у затопљеној капилари уз распадање).

Добијени производ има следеће особине: реагује кисело, редукује *Tillmans*-ов реагенс, *Fehling*-ов раствор на хладно и амонијачни раствор сребронитрата.

Анализа за $C_8H_{12}O_4$ (216,20)

	Израчунато	нађено	производ добијен по методи <i>Vargha</i>
C %	49,96	49,9	49,32
H %	5,57	5,9	5,60
$(\alpha)_D^{20}$		20,7° ($c=2,2\%$ H_2O)	+20° (по <i>Vargha</i>)

Хроматографско испитивање овог производа показало је, да се ради о хомогеној супстанци, а да је његова R_f вредност иста као и изопропилиденаскорбинске киселине, која је синтетизована по методи *Vargha*. Испитивање је вршено у систему растварача: *n*-бутанол, глацијална сирћетна киселина, вода, а као изазивач употребљен је ацетонски раствор сребронитрата, алкохолни раствор калијумхидроксида и водено-алкохолни раствор *TR*. Сва испитивања вршена су из воденог, ацетонског и метанолног раствора.

Хроматографско одвајање ове киселине добијене по нашој методи од аскорбинске киселине било је једноставно и показало је истоветност са раздвајањем од аскорбинске киселине изопропилиденаскорбинске киселине добијене по методи *Vargha*.

Поставља се питање: откуд реактивност водониковог атома из хидроксилних група на 5-ом и 6-ом С атому, која се манифестује тако, што под нашим експерименталним условима, т.ј. у отсуству слободне сумпорне киселине, долази до кондензације ацетона са аскорбинском киселином? Сматрамо да је овај напад од знатног интереса за проучавање деградационих деривата *L*-аскорбинске киселине, као и њених деградационих производа.

И з в о д

Дата је нова метода за добијање изопропилиденаскорбинске киселине из ацетонске суспензије баријумове соли аскорбинске и других органских киселина, у отсуству дехидратационих средстава.

Одређена је R_f вредност за изопропилиденаскорбинску киселину

R É S U M É

UNE NOUVELLE MÉTHODE D'OBTENTION DE L'ACIDE
ISOPROPYLIDÈNE-L-ASCORBIQUE

par

ALEKSANDAR F. DAMANSKI et MILAN O. MIRIĆ

Nous avons donné une nouvelle méthode pour obtenir l'acide isopropylidène-L-ascorbique de la suspension des sels de barium, de l'acide L-ascorbique et d'autres acides organiques.

Nous avons déterminé la valeur R_f pour l'acide isopropylidène-L-ascorbique dans le système des solvants: *n*-butanole, l'acide acétique glaciale, l'eau (40:10:50) qui fait 0,84.

Faculté de Pharmacie
Institut de Bromatologie
Beograd

Reçu le 28 Septembre 1958

Литература

- 1) *Vargha, L. V.*, Nature, **130**, 847 (1932)
- 2) *Vargha, L. V.*, Nature, **131**, 363 (1933)
- 3) *Michael, F., Moll, Th.*, Z. Physiol. Chem., **219**, 253 (1933)

ПРОУЧАВАЊЕ ДЕЈСТВА ХЛОРАЛХИДРАТА НА РАСТВОР ХЕМОГЛОБИНА

од

МИОДРАГА ЦВЕТКОВИЋА

Према резултатима досадашњих испитивања хлоралхидрат се показао као врло погодан реагенс за квалитативно и квантитативно одређивање беланчевина у мокраћи, пошто их таложи из раствора. Глобулини се релативно лакше таложе него албумини. Загревање потпомаже деловање хлоралхидрата. Денатурисање беланчевина крвног серума под утицајем овог агенса било је могуће пратити применом методе електрофорезе на филтрационој хартији.

У циљу потпунијег упознавања природе деловања хлоралхидрата на беланчевинаста тела, проучено је његово дејство на сложону беланчевину хемоглобин, чија је простетична група у хемиском погледу потпуно испитана, позната као врло реактивна, а његова беланчевинаста компонента глобин, веома подложна денатурисању.

У случају хемоглобина проблем је знатно компликованији него што је то код простих беланчевина, тако да је примењено неколико начина испитивања: таложење, електрофореза на филтрационој хартији, спектроскопија и спектрофотометрија, као и извесне хемиске аналитичке реакције.

Експериментални рад

Техника рада. — Употребљени су чисти водени раствори хемоглобина (односно оксигемоглобина), добивени на следећи начин: еритроцити су испирани више пута центрифугисањем у физиолошком раствору натријумхлорида, све док беланчевине серума нису биле потпуно уклоњене, што је проверавано пробом на беланчевине. Овако опрани еритроцити хемолизовани су додавањем четири пута веће запремине дестилисане воде (узето према првобитној запремини крви). Строма је удаљивана накнадним центрифугисањем и цеђењем кроз филтрациону хартију.

Хлоралхидрат је употребљен као водени раствор следећих концентрација: 1 %, 2 %, 4 %, 5 %, 10 %, 20 %, засићен и у облику кристала.

Испитивање методом таложења

У девет епрувета (од 1 до 9), усудо је по 2 ml раствора хемо-

другој 2 ml 1%-ног раствора хлоралхидрата, трећој 2 ml 2%-ног хлоралхидрата итд.

Таложeње је посматрано непосредно по додавању хлоралхидрата, или после 10 до 15 минута, односно 24 и 48 часова. Резултати намећу следеће закључке: Непосредно по додавању хлоралхидрата талог се појављује у епруветама које садрже највише концентрације ове материје (8 и 9). Разликују се две врсте талога: један ситан, беличаст, дифузан; други крупан, црвено-мрке боје у виду компактног колачића близу површине течности, или чврсто прилепљен ту и тамо за зид епрувете. Ако се епрувета остави да стоји, први талог се после 24 часа потпуно раствара, док други остаје непромењен током неколико дана. Код засићеног раствора хлоралхидрата (епрувета 9) крупни, црвено-мрки талог се нешто лакше одваја од стакла у поређењу са сличним талогом који настаје при полузасићењу (епрувета 8), а на додирном слоју са засићеним раствором хлоралхидрата (који је безбојан), запажа се црвено-мрки слој, изнад кога се налази беличаст, ситан талог. После 48 часова стајања, а нарочито после центрифугисања, садржај епрувета 8 и 9 показује три дела: крупни, црвено-мрки талог прилепљен за зид епрувете, црвено обојен течни део око наведеног талога и безбојна течност, која се види на извесном отстојању од талога. Ова два течна дела могу се помешати мућкањем.

У епрувети бр. 7, која садржи 10%-ни раствор хлоралхидрата, прве промене се јављају 10 до 15 мин. по додавању хлоралхидрата у виду црвенкастог пахуљичастог талога који лагано седиментира, тако да после неколико часова остаје чврсто прилепљен за дно епрувете у виду доста крупних, црвено-мрких пахуљица (мрки тон је мање изражен него код 8 и 9), остављајући изнад себе дифузан, ситан, беличаст талог који се не раствара при стајању. Центрифугисањем и одливањем могуће је лако одвојити ова два талога. Крупна, обојена фракција ових талога је већа (тежа) у епрувети 7 него у епруветама 8 и 9.

У епрувети 6 (5%-ни хлоралхидрат) замућење се јавља 45 мин. по додавању хлоралхидрата. После једног часа почиње да се јавља крупан, црвенкаст, тежак талог који седиментира.

Садржај епрувета 4 и 5 (2%-ни, 2,5%-ни хлоралхидрат), показује малу количину црвенкастог талога на дну, 24 h по додавању хлоралхидрата.

Епрувете 1, 2, 3 (сведок, 0,5%-ни, 1%-ни хлоралхидрат) не показују видљиве промене у току 48 часова.

Рекло би се да је стварање обојеног талога при полузасићеном и засићеном раствору хлоралхидрата већ после десетак мину-

7 појављује поново тешки обојени талог, чак и ако је филтрација изведена 24 часа после додавања хлоралхидрата.

За дифузан беличасти талог, који се добија при деловању високих концентрација хлоралхидрата на растворе хемоглобина, може се претпоставити да претставља сталожени глобин, што је и доказано деловањем на такав талог, узет из епрувете 8, амонијаком у вишку, при чему се талог губи у потпуности. Ово растварање претходно сталожених глобина употребом амонијака у вишку карактеристична је особина глобина и не показују је беланчевине крвног серума.

Обојени талог је нерастворан у дестилисаној води, доста се лако раствара у базама, натријумхидроксиду и амонијаку и у киселинама, хлороводоничној и сирћетној; такође се раствара у zasiћеном раствору хлоралхидрата. Поставља се питање да ли је овај талог састављен само од протетичне групе или је за ову још увек везан глобин, што би претстављало талог хемоглобина. Да би се решио овај проблем, додавана је добро испраном обојеном талогу смеша алкохол-етар, која је садржавала нешто хлороводоничне киселине. Из мешавине издвојила су се два слоја: горњи бистар, мрко-црвено обојен, који садржи растворену протетичну групу и доњи мутан са жућкасто беличастим талогом. Ово потврђује присуство глобина у обојеном талогу.

Сем тога од интереса је и питање да ли је рушење структуре хемоглобина под дејством хлоралхидрата ишло даље од дисоцијације на беланчевину и протетичну групу? Да није, можда, из протетичне групе гвожђе бар делимично отргнуто? Пробе на феро јоне с калијумфероцијанидом, као и на феро јоне с калијумтиоцијанатом са филтратима из епрувете 8 и 9 дале су негативне резултате, при чему хлоралхидрат не омета ове реакције.

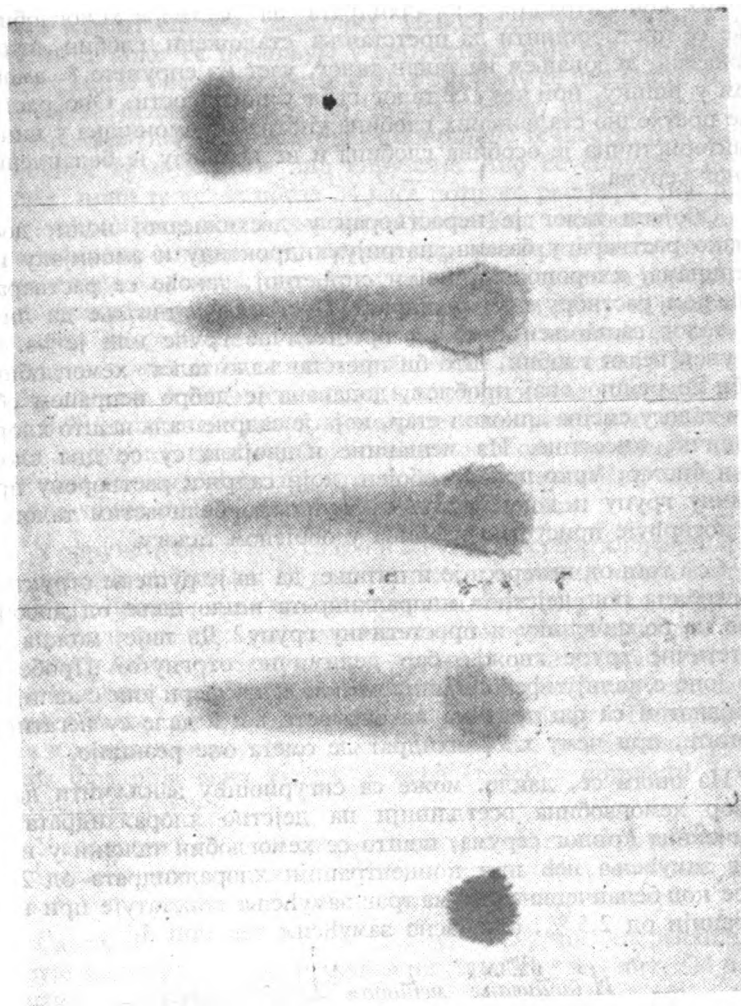
Из овога се, дакле, може са сигурношћу закључити да је раствор хемоглобина осетљивији на дејство хлоралхидрата од беланчевина крвног серума, пошто се хемоглобин таложи у виду јасног замућења већ при концентрацији хлоралхидрата од 2%, док се код беланчевина серума траг замућења констатује при концентрацији од 2,5%, али јасно замућење тек при 5%.

Испитивање методом електрофорезе

У пет епрувета било је стављено по 1 ml раствора хемоглобина; у прву је још додато исто толико дестилисане воде, у другу 1 ml 4%-ног, у трећу 1 ml 10%-ног, у четврту 1 ml 20%-ног и у пету 1 ml zasiћеног раствора хлоралхидрата.

Електрофоретски оглед је почео 1 час по додавању хлоралхидрата раствору хемоглобина и трајао је 6 часова. при напону

су све тежи уколико расте концентрација хлоралхидрата, тако да је већ у полузасићеном раствору хемоглобин практично потпуно непокретан. Сем тога, концентрација хлоралхидрата од 2%, која



Слика 1 Figure

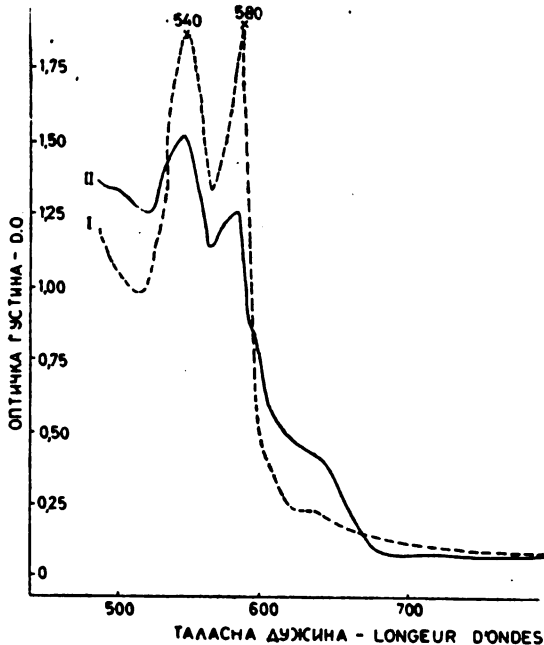
Електрофореза — Electrophorèse

1. Нормалан хемоглобин; 2. 2% хлоралхидрат хемоглобин; 3. 5% хлоралхидрат хемоглобин; 4. 10% хлоралхидрат хемоглобин; и 5. Полузасићен хлоралхидрат хемоглобин

1. Hémoglobine normale; 2. hydrate de chloral 2% hémoglobine; 3. hydrate de chloral 5% hémoglobine; 4. hydrate de chloral 10% hémoglobine; et hydrate

Испитивање апсорпционог спектра

Из огледа изнетих у првом делу овог рада могло се закључити, да хлоралхидрат разлаже хемоглобин на глобин и хем, непромењен или измењен, делимично или потпуно, према употребљеној концентрацији хлоралхидрата.



Слика 2 Figure

- I — Оксигемоглобин (спр. 1)
 II — Оксигемоглобин + 2% хлорхидрат
 I — Oxyhemoglobine (tube 1)
 II — Oxyhemoglobine + hydrate de chloral 2%

Како је појава апсорпције у спектру једна од главних физичкохемиских особина хромопротеида, те служи за идентификацију хемоглобина и његових деривата, испитани су спектроскопски и спектрофотометриски у циљу даљег прецизнијег проучавања, како црвено-мрки талог из спрувета 7, 8, 9, тако и обојени течни део из спрувете 8.

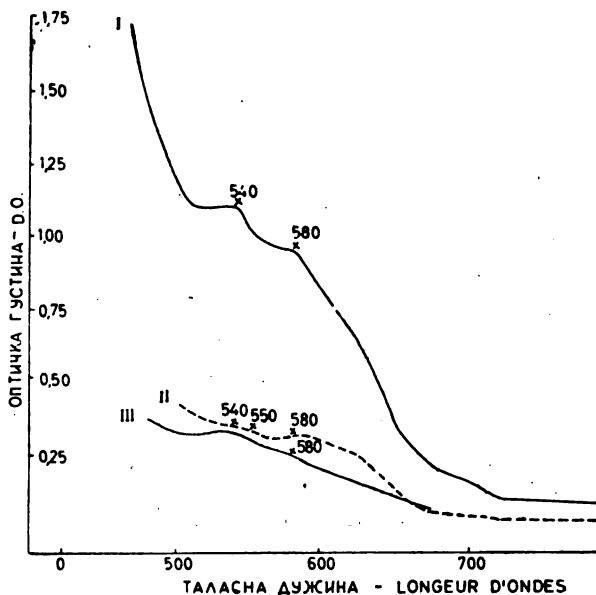
а) *Спектроскопско испитивање*

Садржај спрувета од 1 до 7 показује апсорпцију оксигемо-

За разлику од овога течан део и талог накнадно растворен из епрувета 8 и 9 показује три пруге у видном пољу спектра и то: прву најјаснију, у црвеном делу, на таласној дужини од 602—615 $m\mu$, другу у зеленом делу, на 535—516 $m\mu$ и трећу, идући ка љубичастом, на 502—480 $m\mu$. Између 480 и 455 $m\mu$ спектар је једва видљиво расветљен, а одатле па до краја скале потпуно замрачен.

b) *Спектрофотометриско испитивање*

Прецизнији подаци у погледу обојеног талога добивени су помоћу спектрофотометра (Unicam - Cambridge). По изгледу криве могућа је идентификација испитиваног материјала. На слици 2 приказане су крива оксихемоглобина, тј. садржаја епрувете 1, где је усито по 2 ml раствора хемоглобина и 2 ml дестилисане воде. Добија се типична крива оксихемоглобина, с два максимума у видљивом делу спектра, на 540 $m\mu$ и 580 $m\mu$. Заједно с њом дата



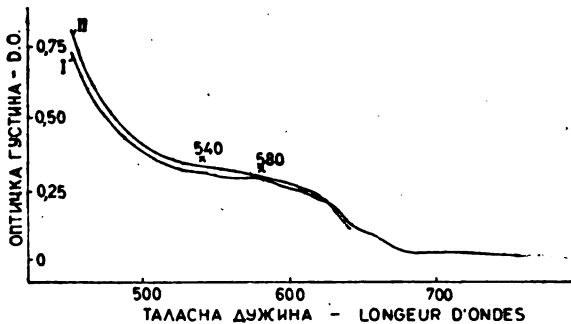
Слика 3 Figure

- I — Оксихемоглобин + 20 % хлорхидрат
 II — Оксихемоглобин + полузасићен хлорхидрат талог растворен у $n/19NaOH$
 III — Оксихемоглобин + полузасићен хлорхидрат талог растворен у 4% NH_4OH
 I — Оxyhemoglobine + hydrate de chloral 20 %
 II — Оxyhemoglobine + hydrate de chloral à demi saturation dans $n/10 Na OH$
 III — Оxyhemoglobine + hydrate de chloral à demi saturation dans $NH_4 OH$ 4%

је крива садржаја епрувете која садржи 2 ml хемоглобина и 2 ml 2%-ог раствора хлоралхидрата. Ова крива показује два врха на потпуно истим таласним дужинама, а пи екстинкција показује ниже

глобина и 2 ml 20%-ног раствора хлоралхидрата (крива 1), затим епрувете 8 с 2 ml раствора хемоглобина и 2 ml zasiћеног раствора хлоралхидрата (крива 2). Оба су талоба растворена у 4 ml n/10 натријумхидроксида. Крива 3 на слици 3 одговара обојеном талогу из епрувете 8 раствореном у 4 ml концентрованог амонијака. Све три криве показују максималну апсорпцију за оксихемоглобин. Екстинкција код већих концентрација хлоралхидрата нижа је, а облик криве унеколико зависи од растварача, натријумхидроксида односно амонијака.

Слика 4 даје упоредан преглед кривих обојеног талоба из епрувета 8 и 9, добивеног полузасићеним и засићеним раствором хлоралхидрата, а раствореног у 4 ml n/10 натријумхидроксида.



Слика 4 Figure

- I — Оксихемоглобин + полузасићен хлорхидрат талог растворен у n/10 Na OH
 II — Оксихемоглобин + полузасићен хлорхидрат талог растворен у n/10 Na OH
 I — Oxyhémoglobine + hydrate de chloral à demi saturation — précipité rediss.
 ds. n/10 NaOH.
 II — Oxyhémoglobine + hydrate de chloral à demi saturation — précipité rediss.
 ds. n/10 Na OH

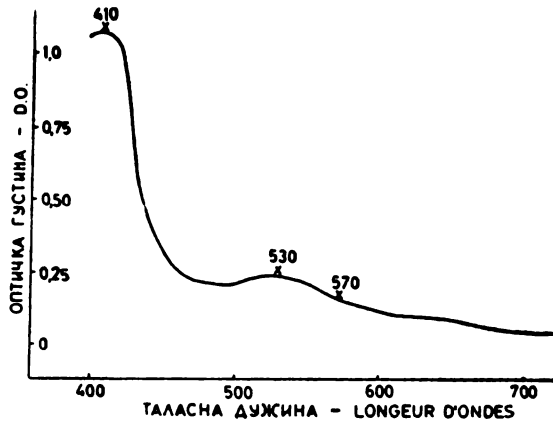
Оба примерка дају криве које се готово поклапају, показујући два максимума на 540 μ и на 580 μ , што говори за то да је садржај у оба случаја идентичан.*

Пошто је хлоралхидрат довољно драстичан агенс у свим горе наведеним случајевима, пре би се могло помислити да се ради о денатурираном глобину у саставу хемохромогена, него о хемоглобину, тачније оксихемоглобину. Да би се и ово проверило, испитан је и део спектра почев од 400 μ . Овог пута за оглед је узет првено обојен течан део из епрувете 8 (овај узорак је означен као 8). Добивена крива показује врхове на 410, 530 и 570 μ , из чега проистиче да се ради, дакле, о типичној криви хемохромогена.

мрки тон испитиваног раствора, а чије је настајање сасвим могуће с обзиром на оксидациону способност хлоралхидрата. Катхемоглобин је у погледу апсорпционог спектра веома близак оксихемоглобину.

Дискусија резултата

Из напред наведених огледа сазнајемо између осталог да хлоралхидрат, делујући на хемоглобин, изазива настајање две врсте талога; један је ситан, беличаст и претставља сталожени глобин, док је други црвено-мрко обојен и састоји се из хема са тровалентним гвожђем, за који је везан денатурирани глобин. Ово једињење познато је као катхемоглобин. Поред тога, при деловању хлоралхидрата у врло високим концентрацијама, јавља се осим горе наведеног талога и један течан део, идентификован као хемокромоген у раствору. Треба нагласити да се талози стварају готово тренутно, а црвени течни слој тек после извесног времена. Може се према томе помислити да се у овом другом случају сталожени глобин поново везује за хем. За ову могућност би говорила чињеница да су пробе на беланчевине у безбојном течном делу после извесног времена негативне. У прилог поновног спајања глобина с хемом у засићеном раствору хлоралхидрата говори и чињеница да се хем у овоме раствору 1 лако раствара.



Слика 5 Figure

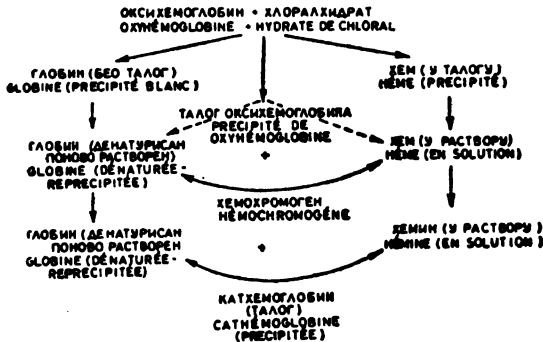
I — Оксихемоглобин + полузасићен хлорхидрат црвено обојени течан талог
 I — Oxyhémoglobine + hydrate chloral à demi saturation — surnageant coloré en rouge

Могућност накнадног спајања сталоженог па поново раствореног глобина с простетичном групом, доказана је и на следећи начин: раствору хемоглобина додат је хлоралхидрат у кристалима, при чему се као и обично издвојио слој беличастог талога глобина, а испод тога, односно између њега и хлоралхидрата који се лагано раствара, слој црвено мрке течности с талогом затвореније црвено мрке боје. После извесног времена стајања, пипетом је узет 1 ml из слоја с беличастим талогом и усут у епрувету, у којој је претходно растворен хлорхемин. посебно припремљен у засићеном ра-

створу хлоралхидрата. Глобин се одмах растворио, тако да се добила бледо-мрка течност.

Крива апсорпционог спектра ове бледо мрке течности показује врхове на 400, 520, 540 и 640 $m\mu$ што потсећа на криву на сл. 5, те се може закључити да се и у претходно изложеним експериментима оваква реакција синтезе глобина и простетичне групе могла одигравати.

Пажљивијим посматрањем запажено је, осим тога, да се у zasiћеном раствору хлоралхидрата хемоглобин потпуно разлаже на хем и глобин, глобин се затим поново раствара, па се у овако раствореном стању спаја са хемом, дајући хемохромоген. Деловање хлоралхидрата у високим концентрацијама на раствор оксихемоглобина могло би се претставити следећом схемом:



Слика 6 Figure

На горњој схеми приказана су два алтернативна пута промена оксихемоглобина под дејством концентрованих раствора хлоралхидрата. Оба су могућа. По првом, приказаном средином схеме, од оксихемоглобина образовао би се талог који би се затим растворио на хем и глобин (талог); затим би се глобин растворио и реаговао или с хемом или с хемином, образујући хемохромоген или катхемоглобин. По другом, пре претстављеном на схеми латерално, дешавало би се одмах разлагање на хем и глобин, а даље реакције би текле на сличан начин.

И з в о д

Из дискусије резултата и њихове критичке оцене, могуће је закључити да је хемоглобин веома осетљив на дејство хлоралхидрата, и то осетљивији од беланчевина крвног серума. Видљиво таложење се запажа већ при концентрацијама хлоралхидрата од 2%, (ситан, црвенкаст талог). При већим концентрацијама се стварају две врсте талога: један беличаст, дифузан, уствари сталожени глобин и други крупан, црвено мрко обојен, по нашој прет-

једини поново са хемом или хемином, при чему настаје хемохромоген или катхемоглобин.

Електрична покретљивост хемоглобина знатно се мења и при релативно малим концентрацијама хлоралхидрата.

Медицински факултет
Биохемиски институт
Београд

Примљено 30 априла 1958

R É S U M É

L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'HYDRATE DE CHLORAL SUR LES SOLUTIONS DE L'HÉMOGLOBINE

par

MIODRAG CVETKOVIĆ

On a étudié l'action de l'hydrate de chloral sur le chromoprotéide tel que l'hémoglobine, par les méthodes de précipitation, électrophorèse sur papier et absorption spectrale.

D'après les résultats obtenus, on a pu remarquer une sensibilité de l'hémoglobine plus élevée par rapport à celle des albumines sériques en présence d'hydrate de chloral. La précipitation visible a lieu déjà pour des concentrations d'hydrate de chloral de 2 % (apparition d'un précipité rougeâtre).

En solutions mi-saturées et saturées de l'hydrate de chloral, c'est la globine qui précipite la première, qui repasse ensuite en solution en s'associant de nouveau à l'hème pour former un hémochromogène, c'est à dire la cathémoglobine.

Faculté de Médecine
Institut de Biochimie
Beograd

Reçu le 30 avril 1958

Литература

- 1) *Bénard, H.*, Hémoglobine et pigment apparentés, Paris, Masson, 1950
- 2) *Јовановић, С. Љ.*, Основи квалитативне хемиске анализе, Београд, Научна књига, 1951
- 3) *Нешковић, М.*, Српски архив, 1—2, 15 (1924)
- 4) *Нешковић, М.*, Глас САН, СХIII, 23, 1923
- 5) *Neurath, H., Bailey, K.*, The Proteins, vol. II A, N. Y., Acad. Press, 1954
- 6) *Roger, G. H.*, Traité de Physiologie normale et pathologique, Paris, Masson, 1926

ПОЛАРИМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ СИРОВОГ ДЕКСТРАНА МЕТОДОМ ДЕЛИМИЧНЕ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЈЕ

од

ИВАНА ВАВРА и АНКИЦЕ ВАВРА

Под називом декстран обухваћена је читава група производа добивених углавном дејством бактерија из рода *Leuconostoc mesenteroides* на хранљиве растворе који садрже сахарозу. По хемиском саставу сви ови производи су полиглукозе.

Зависно од соја употребљених бактерија за биосинтезу, а у мањој мери и од услова њиховог гајења, добивају се производи са веома различитом структуром, но свима је заједничко то, да имају веома високу молекулску тежину реда величине $4-5 \times 10^7$ (1) као и да се састоје искључиво из јединица глукозе, које према најновијим испитивањима (2) могу бити међусобно повезане α -1,6 везама, којих има најмање 60%, док остатак сачињавају α -1,4 и α -1,3 везама (а можда и α -1,2 везама).

Производ какав се добива дејством бактерија назива се сирови или нативни декстран, а од пре неколико година све се више употребљава у делимично деполимеризованом и пречишћеном облику као веома успешно средство за допуну крвне плазме код трансфузије (3). За ту сврху су се показали најподеснији такви производи који садрже сразмерно висок проценат α -1,6 веза, по могућности изнад 90%, пошто ове везе енцими организма много спорије цепају. Истовремено производи са високим процентом α -1,6 веза имају слабије разгранату структуру молекула од оних са већим процентом α -1,4 и α -1,3 веза (4).

Сви декстриани без обзира на унутрашњу структуру имају једну заједничку особину — високу десну оптичку активност са специфичним углом скретања поларизоване светлости од око $+200^\circ$ у воденом раствору и при жутој Na -светлости. Управо захваљујући овој особини дао је својевремено *Scheibler* овим продуктима име декстран.

Специфично скретање поларизационе равни (α)_D^{20°} различитих декстрана је различито и код већине производа се креће у границама од око 190° — 210° (мерено у воденом раствору) (4). Међутим, код производа добивених ферментацијом помоћу једног

скретање добивеног сировог — ~~нативног~~ — декстрана подлеже малим колебањима од око 1—2° и јаче промене се запајају тек ако дође из било ког разлога до промене биохемиских особина употребљеног соја бактерија (4).

Вредност специфичног скретања поларизационе равни коју има сирови декстран, задржава у потпуности и из њега добивени делимично деполимеризовани клинички производ и ова вредност почиње помало да опада тек при далекосежној деполимеризацији, да најзад код потпуног разлагања декстрана до коначног продукта — глюкозе, опадне на вредност од $(\alpha)_D^{20} = + 52,5^\circ$ (5).

Ова особина, да је специфично скретање поларизационе равни код одређене врсте декстрана практично стална вредност за одређени растварач и одређену таласну дужину светлости, има практичан значај, јер омогућује да се на једноставан начин помоћу полариметра одреди концентрација неког раствора декстрана, ако је позната вредност његовог специфичног скретања, а према познатом обрасцу:

$$\%c = \frac{100 \times \alpha}{l \times d \times [\alpha]_D^{20}}$$

при чему је: α = угао скретања поларизационе равни у степенима кружне скале, l = дужина поларизационе цеви у dm , d = специфична тежина раствора, $(\alpha)_D^{20}$ = специфично скретање дотичног декстрана.

Поред структуре датог производа, специфично скретање је зависно у великој мери и од природе растварача, као и од таласне дужине употребљене светлости (4), док температура раствора при томе игра подређену улогу (8). Нормално се вредност за специфично скретање одређује за водене растворе и за жуту светлост натријумове лампе, а при температури од + 20°.

Припрема воденог раствора делимично деполимеризованог декстрана за поларизацију не претставља никакве тешкоће, јер се уз евентуално загревање и филтрацију могу добити потпуно бистри раствори и при већим концентрацијама. Ово међутим није случај са воденим раствором сировог декстрана, који већином и при малим концентрацијама око 1% дају мање или више опалесцентне растворе, што веома отежава читање скретања поларизационе равни чак и при употреби цеви дужине од свега 100 mm (4, 7). Услед тога знатно расте грешка читања на полариметру, што код израчунавања вредности за специфично скретање доводи до грешке од $\pm 10^\circ$ па и више.

Опалесценција раствора сировог декстрана у води је нарочито

декстрана добивени вишеструким чишћењем сировог продукта, уз истовремено суперцентрифугирање ради уклањања бактерија, још увек дају истина мање, али ипак доста опалесцентне растворе. У том погледу постоје изразите разлике у јачини опалесценције разних декстрана, од којих неки, и то мањи број, дају слабо опалесцентне растворе у пречишћеном стању, док други и поред најбољег чишћења практично не могу да се поларизују са довољно сигурности (4).

Покушано је да се опалесценција раствора сировог декстрана уклони или бар смањи на тај начин, да се не справљају његови чисти водени раствори, већ да као растварач служи 1 *N* раствор натријумхидроксида или 1 *N* раствор калијумхидроксида или пак формамид (4). Тиме се заиста добивају слабије опалесцентни раствори, али проблем овим ипак није решен на потпуно задовољавајући начин. Уз то, вредности специфичног скретања за један исти декстран добивене на основу поларизације у алкалном раствору, односно у формамиду, разликују се од вредности добивених за чисти водени раствор, при чему се при раду са натријумхидроксидом добива за око 2 %, а код формамида као растварача за око 8 % виша вредност (4).

Напред наведене тешкоће при добро очишћеном сировом декстрану још се више испољавају ако се ради о техничким растворима сировог декстрана. Код таквих производа се водени раствори практично не могу полариметрисати ни при концентрацији од свега 1 %, а веома тешко у алкалним растворима, одн. у формамиду.

Као што је раније споменуто, делимично деполимеризовани декстран има исту вредност специфичног скретања поларизационе равни као и сирови декстран. На тој основи разрађена је нова метода по којој се раствор сировог декстрана подвргава делимичној деполимеризацији киселином; након неутрализације и филтрације издвојеног талога добива се бистар раствор без опалесценције, чак и при концентрацији од 10 % и више, а који се може веома добро полариметрисати у цеви дужине 200 *mm* са тачношћу од $\pm 0,05^\circ$. На овај начин се може вредност за специфично скретање одредити са грешком која не прелази величину од $\pm 0,3^\circ$.

Експериментални део

Материјал. У свим испитивањима употребљаван је сирови декстран из редовне производње у полуиндустриском погону помоћу продукционе културе *Leucopostoc mesenteroides* расе *V* на хранљивој подлози са 12 % сахарозе, при чему време ферментације износи 24 часа, са крајњом *pH* вредношћу масе од 4,3—4,4 и приносом од 30—32 % сировог декстрана, рачунају на употребљену сахарозу. Сирови декстран је из ферментисане масе издвојен таложењем помоћу етанола до концентрације 36 % у смеси; издвојени талог после растварања у води поново се таложи етанолом до исте концентрације. Овако двапут таложени сирови декстран садржи још око 7 % нечистоћа, од чега 1 % карбонатног пепела, а 6 % органских састојака, све срачунато на суву материју сировог декстрана.

При разради и провери нове методе рађено је са сировим декстраном који је ланким вишеструким узастопним таложењем помоћу

Као мерило за степен чишћења тако добивеног продукта служио је садржај пепела, који је износио 0,04 %. Такав продукт је лако растворан у води, дајући прилично опалесцентни раствор са специфичним скретањем $\alpha_D^{20} = 198^\circ \pm 0,5^\circ$.

Методика рада. При нашим почетним радовима у току 1954 и 1955 године, док се трагало за сојем који ће дати најподеснији тип сировог декстрана за његову даљу прераду на клинички материјал, било је потребно извршити велики број одређивања специфичног скретања добијених декстрана. У ту сврху третиран је раствор сировог декстрана 1 N раствором натријумхидроксида. Међутим, наилазило се на велике тешкоће чак и код примене 1—1,5%-ног раствора, јер су ови били доста мутни и опалесцентни, те су читања на полариметру била несигурна и при употреби цеви од 100 mm. Зато смо, полазећи од погонских искустава, да се након делимичне деполимеризације сировог декстрана помоћу хлороводоничне киселине и неутрализације добивају мање вискозни, а при употреби филтрационих средстава и веома бистри раствори, дошли на идеју да тај начин применимо при аналитичком одређивању концентрације сировог декстрана полариметриски.

При првим информативним огледима радили смо са раствором сировог декстрана уз додатак HCl до концентрације N/10, након чега се уз мешање маса загревала до кључања. Већ после 1 минута кувања реакциона смеша је била прилично бистра. Након кувања од 3 минута је одмах врело неутралисано раствором 1 N натријумхидроксида уз индикатор до pH вредности 6,5—6,8. При томе се тек после дужег стајања издвојила веома мала количина слабо пахуљавог талога. Ради боље филтрације додавано је на 100 ml раствора 1 g инфузоријске земље.

Да би се избегла употреба индикатора, а такође и додатак средства за филтрацију, дошли смо на мисао да уместо тога употребимо CaHPO_4 , који је додаван већ у киселину за хидролизу у којој се раствара у облику $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. На овај начин је рад знатно поједностављен, јер се приликом неутрализације реакционе смеше у pH подручју 6,3—6,8 поново издваја CaHPO_4 у облику пахуљавог талога, који при том веома интензивно и ефикасно повлачи са собом све издвојене нечистоће, веома се лако филтрира, дајући бистар раствор без опалесценције, а издвајање талога CaHPO_4 истовремено служи и као веома добар индикатор при неутрализацији.

На основу ових претходних испитивања разрађена је следећа методика:

У тарираној високој чаши од 400 ml одмери се таква количина раствора сировог декстрана да садржи 2-3 g суве материје, мензуром дода толико дестиловане воде да укупна количина буде око 70 ml и затим 5,0 ml HCl за хидролизу (у даљем означена као а-реагенс). Све се добро промеша стакленим штапићем, и уз мешање загрева на електричном грејачу. Непосредно пре него што маса прокључа, чаша се поклопи сахатним стаклом и кува одређено време. Одмах се затим проба скида, сахатно стакло квантитативно оплакне са мало дестиловане воде и на врело, уз мешање, неутралише 1 N раствором натријумхидроксида, док се маса јако млечно не замути, а после 2—3 сек. издвоји крупан пахуљаст талог. Неутралисана проба се квантитативно пребаци у тиквицу од 100 ml, темперира на 20°, допуни дестилованом водом до ознаке, промеша и филтрира. Бистри безбојни филтрат се полариметрише у цеви дужине 200 mm.

Од истог раствора сировог декстрана који је служио за припрему за поларизацију, одреди се сушењем у вакуму поред P_2O_5 садржај суве материје (с%).

Из добивеног угла скретања α° и концентрације с% раствора сировог декстрана употребљеног за анализу, налази се вредност за специфично скретање (α) $\frac{20}{D}$.

Напомена: Ради поузданијег неутралисања, да се спречи евентуално алкалисање, које свакако треба избећи пошто се у том случају не издваја пахуљаст талог и раствор веома тешко филтрије, корисно је да се претходно утврди колико се талог 1 N натријумхидроксида за неутрализацију 5,0 ml а-

пахуласт талог, треба пробу опет пажљиво закиселити до нестанка замућења, загрејати скоро до кључања и поново опрезно неутралисати до издвајања пахуластог талога.

Припрема а-реagensа (расшвор HCl): У око пола литра дестиловане воде дода се таква количина концентроване хлороводоничне киселине која одговара 50 g HCl и у тој смеси раствори 10,0 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Након растварања, допуни се дестилованом водом до 1 литра.

5 ml таквог раствора додато проби сировог декстрана разређеној до око 70 ml, чини приближно 0,1N-раствор HCl.

Оптимално време кувања и провера методе

Као што је напред речено, далекосежном хидролизом декстрана помоћу киселине опада специфично скретање деполимеризата, да на крају достигне вредност за глукозу. У подручју молекулских тежина, које одговарају нормалном клиничком материјалу, специфично скретање задржава исту вредност коју има и у недеполимеризованом стању.

Ради провере предњег под условима рада по новој методи, вршене су серије огледа на следећи начин:

Од 10%-ног раствора пречишћеног сировог декстрана одмерено је по 20,00 g, додато по 50 ml дестиловане воде и по 5,0 ml а-реagensа, те кувано по 3, 4, 5, 6, 7 и 8 минута. Затим је у филтрату одређено скретање на полариметру α° и број вискозитета η (intrinsic viscosity) по *Staudinger*-у (10). Из вискозитета је израчуната просечна молекулска тежина M_w према *Wales*-у (8), а по обрасцу

$$\bar{\phi} M_w = (1000\eta)^{2,04}$$

Просечне вредности из више пута поновљених серија огледа дате су у таблица 1.

Таблица 1. *Table 1*

Зависност оптичког скретања пробе сировог декстрана од времена кувања
Abhängigkeit der optischen Drehung der Reinnativdextranprobe von der Kochzeit

Време кувања Kochzeit min.	Скретање на полариметру — Drehung am Polarimeter α°	Број вискозитета Viskositätszahl η	$\bar{\phi} M_w$
3	7,85—7,90	0,44	248.000
4	7,85—7,90	0,30	113.000
5	7,85—7,90	0,25	78.000
6	7,85—7,90	0,22	60.000
7	7,85—7,90	0,19	45.000
8	7,80—7,90	0,17	35.000

Сва полариметриска одређивања су вршена *Zeiss*-овим полариметром са три поља и кружном поделом, са тачношћу читања од 0,05°. Употребљена је жута светлост натријумове лампе. Вискозитет је одређиван *Ostwald*-овим вискозиметром на 25° у воденом

Моћ филтрације расте са продужавањем времена кувања, али је задовољавајућа и након свега три минута кувања. Да се не би анализа непотребно отезала, може се као оптимум узети време кувања од 4 минута.

Ради упоређења резултата добивених по новој методи делимичне деполимеризације са стандардном методом рада са 1*N* раствором натријумхидроксида као растварачем за сирови декстран, такође је одређивано скретање поларизационе равни пробе истог узорка 10%-ног раствора пречишћеног сировог декстрана у 1 *N* натријумхидроксида као растварачу и то на следећи начин.

У тарираној чаши је одмерено 20,00 *g* раствора, додато 20 *ml* раствора натријумхидроксида концентрације 200 *g/lit* допуњено водом до 80 *ml*, промешано, загрејано до кључања, одмах охлађено, квантитативно пренето у тиквицу од 100 *ml*, допуњено до ознаке и по темперирању на 20° полариметрисаво у цеви дужине 200 *mm*.

Просек од три анализе истог узорка дао је на полариметру вредност скретања

$$\alpha = 8,05^\circ.$$

Ова вредност већа је за округло 2 % од вредности добивене методом хидролизе (таблица 1). Разлика је дакле иста, као што је наводи *Jeanes* (4) за декстране, код којих је било могуће одређивање специфичног скретања у воденом раствору. Значи, новом методом делимичне деполимеризације сировог декстрана под напред наведеним условима рада, добивају се исте вредности за скретање поларизационе равни као и у чистим воденим растворима. Ово је и потпуно разумљиво, пошто филтрат раствора по новој методи претставља практично водени раствор декстрана са свега 0,4 % натријумхлорида и траговима калцијумфосфата.

Примена нове методе на нечистије растворе сировог декстрана

Брзо и тачно одређивање концентрације сировог декстрана у нечистим растворима, са каквима се има посла при индустриској производњи клиничког материјала, претстављало је досада тежак проблем применом полариметриске методе, због мутноће таквих раствора, услед чега се полариметриски већином и не може радити, већ се морају применити друге компликованије методе, као на пример метода са антроном (12).

Међутим, применом методе делимичне деполимеризације и на такве нечисте растворе сировог декстрана добивају се раствори који се лако филтрују, потпуно су бистри и могу се веома лако анализирати полариметриском методом.

Нечистоће техничких раствора сировог декстрана се углавном састоје из неферментираниог дела сахарозе и из фруктозе, а мањим делом из неких других оптички активних састојака. Сахароза

С обзиром на оптичку активност примеса у техничком сировом декстрану, потребно је било да се испита њихов утицај, т. ј. одреди величина и знак скретања поларизационе равни под напред усвојеним оптималним условима за анализу чистих раствора сировог декстрана.

У ту сврху је декстран из истог узорка ферментисане масе, са по две паралелне пробе, издвајан етанолом и то једноструким, двоструким и троструким таложењем, да би се добио материјал са све мање и мање примеса. При томе је таложење вршено алтернативно: а) чистим, приближно 60%-ним етанолом или б) такозваним повратним етанолом, који се добива након издвајања клиничког материјала при фракционисању делимично деполимеризованог декстрана (13).

Рађено је на следећи начин:

А) *Једносйруко таложење*. Проба у количини од 200,00 g таложена је уз интензивно мешање постепеним додатком 60%-ног етанола до концентрације око 36 % у смеши и остављено преко ноћи, да би се евентуално суспендовани декстран у етанолу квантитативно слегао. Након тога је етанол пажљиво одливен.

В) *Двосйруко таложење*. Проба у количини од 200,00 g таложена је уз интензивно мешање постепеним додатком 60%-ног етанола до око 36 % у смеши и након једног часа стајања одливен је етанол у другу чашу, а талог растворен у 200 ml дест. воде и на исти начин по други пут таложен 60%-ним етанолом до концентрације око 36 % у смеши и остављено да тако преноћи. Истовремено преко ноћи остављен је и етанол одливен од I таложења. Сутрадан је из обе чаше одливен нечисти етанол, а талози здружени.

С) *Тросйруко таложење*. Проба у количини од 200,00 g таложена је као под В), с тим што је након другог таложења етанол поново одливен у посебну чашу, а талог растворен у 200 ml дестиловане воде, те по трећи пут таложен до исте концентрације од 35 % у смеши и остављено да тако преноћи. Истовремено је преко ноћи остављен и етанол после I и II таложења да се квантитативно слегну евентуално у њему суспендовани трагови сировог декстрана. Затим је одливен нечист етанол из све три чаше, а талози здружени.

Д) *Комбиновано таложење* чистим и повратним етанолом. Проби у количини од 200,00 g додато је 120 ml повратног етанола концентрације око 45 % и уз интензивно мешање даље додаван чисти етанол (90 %) до укупне концентрације од 36 % у смеши. Након стајања од једног часа одливен је етанол у другу чашу, а талог растворен у 40 ml дест. воде. Друго таложење је уз интензивно мешање вршено са 240 ml повратног етанола и остављено да тако преноћи. Истовремено је остављен и етанол од I таложења да преноћи. Сутрадан је из обе чаше одливен нечисти етанол, а

Добивени резултати из више пута поновљених серија огледа, кориговани на исту концентрацију, дати су у табlici 2.

Таблица 2 Tabelle

Зависност оптичког скретања пробе сировог декстрана од начина таложења
Abhängigkeit der optischen Drehung der Nativdextranprobe
von der Art der Fällung

Материјал Material	Скретање поларизационе равни α° Drehung der Polarisationssebene α°				
	у границама in den Grenzen		средња вредност Mittelwert	разлика Abweichung	
	од—von	до—bis		α°	$\%$
I × таложен чистим етано- лом I × gefällt mit reinem Äthanol	7,60	7,70	7,65	—0,28	—3,5
II × таложен чистим етано-лом II × gefällt mit reinem Äthanol	7,85	7,95	7,90	—0,03	—0,4
III × таложен чистим етано- лом III × gefällt mit reinem Äthanol	7,90	7,95	7,93	0,00	0,00
Комбиновано таложење Kombinierte Fällung	7,95	8,00	7,97	+0,04	+0,5

Напомена: Све вредности у табlici упоређиване су са резултатом добивеним након троструког таложења чистим етано-лом.

Ради провере тачности напред добивених резултата методом таложења сировог декстрана из ферментиране масе, обзиром на могућност, да се услед недовољно пажљивог рада, ипак при вишеструко поновљеном таложењу извесна, макар и мала количина сировог декстрана изгуби при одливању етанола, извршена су контролна испитивања на следећи начин.

Сировом декстрану, очишћеном према раније описаној методи, додавана је одређена количина нечистог етанола, који се добива након одливања после I, односно II таложења сировог декстрана. С обзиром да талог сировог декстрана просечно садржи око 20 % суве материје, долази на I део сировог декстрана 4 дела нечистог етанола.

Одмерено је по 20,00 g 10%-ног раствора пречишћеног сировог декстрана и томе додато по 8 g нечистог етанола, који је претходно филтрацијом ослобођен од суспендованих честица. Ова смеша, вештачки припремљеног нечистог раствора сировог декстрана је анализирана на напред наведени стандардни начин, са временом кувања 4 минута. Добивени просечни резултати из више поновљених серија, са додатком нечистог етанола, који потиче од

Таблица 3 Tabelle

Зависност оптичког скретања пробе пречишћеног сировог декстрана од додатка нечистог етанола
 Abhängigkeit der optischen Drehung der Reinnativdextranprobe von der Rohäthanolzugabe

Додатак етанола Äthanolzugabe	Скретање поларизационе равни α° Drehung der Polarisationsebene α°				
	у границама in den Grenzen		средња вредност Mittelwert	разлика Abweichung	
	од—von	до—bis		α°	%
I нечисти етанол који потиче од таложења чи- стим етанолом I Rohäthanol von der Fällung mit Reinäthanol	7,60	7,75	7,70	-0,20	-2,5
II нечисти етанол који потиче од таложења чи- стим етанолом II Rohäthanol von der Fällung mit Reinäthanol	7,80	7,90	7,85	-0,05	-0,6
II нечисти етанол који потиче од таложења комбинованим начином II Rohäthanol von der kombinierten Fällung	7,90	7,95	7,93	+0,03	+0,4
без додатка нечистог етанола ohne Rohäthanolzugabe	7,90	7,90	7,90	0,00	0,0

Као што се види из таблица 2 и 3, постоји веома добра подударност између резултата добивених на оба начина рада. Ова подударност оправдава извођење закључка, да се применом нове методе за анализу сировог декстрана, може полариметриски поуздано и веома једноставно одредити концентрација декстрана у нечистим техничким растворима сировог декстрана, какви се добивају двоструким таложењем етанолом из ферментисане масе. При томе, процентуално отступање нађене вредности од праве концентрације већином не премаша величину од $\pm 0,5\%$, дакле је управо на граници тачности читања код стандардних полариметара са кружном скалом.

При раду са чистим етанолом при таложењу сировог декстрана, налазе се нешто ниже вредности, док се у растворима добивеним таложењем повратним етанолом, добивају нешто више вредности, а то је проузроковано примесом малих количина нискомолекулског декстрана у повратном етанолу.

Како сахароза сачињава део оптички активних састојака нечистоће у техничким растворима сировог декстрана, било је потребно да се експериментално утврди да ли и у којој мери време

Таблица 4 Tabelle

Зависност оптичког скретања пробе нечистог раствора сировог декстрана од времена кувања пробе

Abhängigkeit der optischen Drehung der Rohnativdextransprobe von der Kochzeit

Време кувања Kochzeit min.	Скретање поларизационе равни α° Drehung der Polarisationssebene α°		
	од — von	до — bis	просечно Mittelwert
4	7,90	7,95	7,92
5	7,90	7,95	7,93
6	7,85	7,95	7,90
7	7,85	7,90	7,87
8	7,80	7,85	7,83

Из резултата таблице 4 произлази, да при времену кувања од 4 до 6 минута скретање практично остаје исто, са слабом тенденцијом опадања при продужењу времена кувања изнад 6 минута. И овде се после неутрализације издваја крупан пахуљаст талог, који се веома добро цеди већ после 4 минута кувања. Значи, и код нечистих раствора сировог декстрана се као оптимална вредност може усвојити време кувања од 4 минута, дакле исто, као и код анализе чистих раствора декстрана.

И з в о д

Разрађена је нова полариметриска метода одређивања концентрације сировог декстрана. Метода се у суштини састоји у делимичној деполимеризацији сировог декстрана, а врши се кувањем раствора сировог декстрана реактивом који на 1 литар садржи 50 g HCl и 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Додатак CaHPO_4 има за сврху, да с једне стране служи као индикатор при неутрализацији пробе након кувања, јер се издваја у подручју $\text{pH}=6,3-6,5$ као пахуљаст талог, а с друге стране помаже филтрацију, везујући све нечистоће. Добивени филтрат је потпуно бистар и без опалесценције.

Експериментално је нађено, да се употребом 5 ml горњег реактива на 70 ml разређене пробе сировог декстрана, која садржи 2—3 g па и више декстрана, и времену кувања од 3—6 минута, оптичко скретање не мења и то како за пречишћене растворе сировог декстрана, тако исто и за техничке — нечисте — растворе добивене двоструким таложењем ферментирание масе етанолом.

Упоредујући резултате оптичког скретања добивене новом методом са стандардном помоћу N раствора натријумхидроксида добијају за око 2 %

ровог декстрана у растворима техничког производа, у којима се полариметриски досада није могао одређивати садржај декстрана због јаке опалесценције раствора.

Истраживачка лабораторија
за декстран
Нови Сад

Примљено 28 априла 1958

ZUSAMMENFASSUNG

POLARIMETRISCHE BESTIMMUNG VON NATIVEM DEXTRAN NACH DER METHODE DER TEILWEISEN DEPOLIMERISATION

von

IVAN VAVRA und ANKICA VAVRA

Es wurde eine neue Methode für die polarimetrische Bestimmung von Nativdextran ausgearbeitet, die auf der teilweisen Depolymerisation von nativem Dextran mit Hilfe eines besonders zusammengestellten Reagens beruht. Mittels dieser Methode wird jede Opaleszenz der Lösung vollkommen aufgehoben, die bei der polarimetrischen Bestimmung von Nativdextran nicht nur in wässrigen Lösungen, sondern auch in einer 1 N NaOH-Lösung, bzw. im Formamid, die Hauptstörung darstellt.

Als Reagens für die teilweise Depolymerisation wird eine Lösung von Salzsäure verwendet, die im Liter 50 g HCl, und ausserdem noch 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält. Die Zugabe von CaHPO_4 bezweckt einerseits die Bildung von flockigem Niederschlag, der sehr erfolgreich aus der neutralisierten Reaktionslösung alle suspendierten Teilchen und Trübung mitreisst, und dadurch eine gute Filtration und ein vollkommen klares Filtrat ohne irgendwelche Opaleszenz ermöglicht; andererseits aber, dient das Phosphat zugleich als Indikator bei der Neutralisation der Probe nach dem Kochen, da es sich im pH-Gebiet von 6,5 bis 6,8 als flockiger Niederschlag ausscheidet.

Der Analysengang ist folgender: in einem tarierten Becherglas (hohe Form) von 600 ml Inhalt wird eine Menge der Nativdextranlösung abgewogen, die 2—3 g (auch mehr) Trockensubstanz entspricht, weiter soviel destilliertes Wasser zugegeben, dass die Gesamtmenge der Probe ungefähr 70 ml ausmacht, und zuletzt mit einer Pipette genau 5 ml des Reagens für die Hydrolyse (sogen. a-Reagens) zugegeben. Alles wird mit einem Glasstab gut durchgemischt und unter ständigem Rühren erhitzt. Unmittelbar vor dem Siedebeginn (nach cca. 3 min.) wird das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und genau 4 Minuten gekocht. Gleich danach, wird das Uhrglas mit etwas dest. Wasser quantitativ abgespült und unter Umrühren mit einer 1 N NaOH-Lösung neutralisiert (zuletzt tropfenweise), bis zur starken Trübung der Reaktionsmasse, die nach 2—3 Sekunden sich als grobflockiger Niederschlag ausscheidet. Die neutralisierte Probe wird

quantitativ in einen 100 ml Messkolben übergeführt, auf 20° temperiert, bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Das klare, wasserhelle Filtrat wird in einem 200 mm Rohr polarimetriert.

Durch Vergleich der durch die neue Methode erhaltenen optischen Drehwerte mit denjenigen, die mit Hilfe von 1 N NaOH als Lösungsmittelreagens gewonnen wurden, zeigte sich, dass nach der neuen Methode um 2 % niedrigere Werte, also dieselben, wie für die reine wässrige Nativdextranlösungen, gefunden werden (4).

Nach der neuen Methode der teilweisen Depolymerisation kann man mit gleichem Erfolg den Nativdextrangehalt auch in technischen Produkten, die durch zweifache Fällung z. B. mit Äthanol gewonnen werden, bestimmen, die man aber nach der NaOH — oder Formamidmethode wegen starker Opaleszenz nicht polarisieren kann. Auch in diesem Falle, werden vollkommen klare Filtrate, ohne irgendwelche Opaleszenz erhalten.

Durch Versuche wurde festgestellt, dass die organischen Verunreinigungen (Saccharose, Fructose, usw.) welche die technischen Produkte enthalten, unter angegebenen Analysenbedingungen eine sehr kleine optische Drehung aufweisen, demzufolge die nach der neuen Methode erhaltenen Resultate eine Abweichung (Tabelle 2) von durchschnittlich nur $\pm 0,5\%$ zeigen. Dabei, falls die Fällung von Nativdextran aus der fermentierten Masse mit reinem Äthanol ausgeführt wird, sind die erhaltenen Werte um cca 0,5 % niedriger, aber um cca 0,5% höher, wenn die Fällung kombiniert ausgeführt wird, d. h. mit Reinäthanol und mit Äthanol das nach dem Fraktionieren vom Depolymerisat abfällt, infolge Anwesenheit von etwas niedrigmolekularem Dextran. Diese Abweichungen sind eben an der Grenze der Empfindlichkeit von Polarimetern mit Kreisskala und einer Teilung von 0,05°.

Forschungslaboratorium
für Dextran
Novi Sad

Eingegangen den 28. April 1958

Литература

- 1) *Ingelman, B., Hallig, M. S.*, Arkiv för Kemi, 1, 62 (1949)
- 2) *Squire, J. R. i dr.*, Dextran, its Properties and Use in Medicine, Oxford, Blackwell Scientif. Publ., 1955
- 3) *Вапра, А., Вапра, И.*, Војносанитетски преглед (Military Medical and Pharmaceutical Review), 14, 284—288 (1957)
- 4) *Jeanes, A., Haynes, W. C., Wilham, C. A., Rankin, J. C., Melvin, E. H., Austin, M. J., Cluskey, J. E., Fisher, B. E., Tsuchiya, N. M., Rist, C. E.*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5041—5053
- 5) *Wohrunek, O.*, Chemie der Zuckerindustrie, Berlin, 1928
- 6) *Вапра, И., Вапра, А.*, необјављени рад
- 7) *Dimler, R. J., Davis, H. A., Gill, G. J., Rist, C. E.*, Anal. Chem., 28, 1142—1146 (1954)
- 8) *Snyder, C. F., Isbell, H. S., Dryden, M. R., Holt, N. B.*, J. of Research of Standarts. 53, 137 (1954)

ПОТЕНЦИОМЕТРИСКО И КОНДУКТОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ СЕЛЕНА И АРСЕНА

од

МИЛЕНКА В. ШУШИЋА и ДЕСАНКЕ Ж. БУРЂЕВИЋ

Потенциометријска метода која се у литератури препоручује за одређивање $Se(IV)$ (1) базира на потенциометријској титрацији натријумтиосулфатом насталог јода при редукцији $Se(IV)$ до елементарног стања калијумјодидом. Због недовољно тачних резултата ова метода је мало побољшана тиме што се пре титрације издвојеног јода из раствора уклони издвојени селен. И после овога грешке су биле око 6—7 % при одређивању око 40 mg селена. Недовољно тачни резултати приписани су адсорпцији издвојеног јода на елементарном селену па је, да би се ово избегло или бар донекле смањило, препоручено загревање раствора до кључања пре додавања калијумјодида (1). Ми смо раније за одређивање селена употребили аскорбинску киселину уместо калијумјодида и то у малом вишку, па смо тај вишак аскорбинске киселине титровали стандардним раствором јода и скробом као индикатором завршне тачке титрације (2).

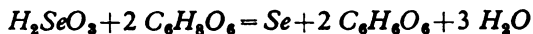
$As(V)$ се већ одређује тако што се калијумјодидом редукује до $As(III)$ (3) при чему се издваја јод и овај титрује волуметријски стандардним раствором тиосулфата. Метода даје грешке око 5 % при одређивању 1 mg арсена. Како се из овог види потенциометријско-волуметријске методе одређивања селена и арсена на дају неку велику тачност. Стога смо испитали неке нове услове при којима се одређивање селена и арсена може вршити са већом тачношћу.

Експериментални део

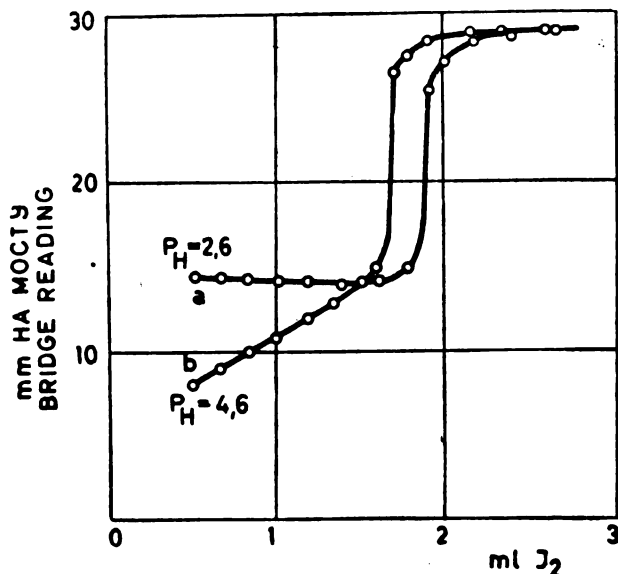
Апарати и реагенси. У нашим огледима нису употребљени никакви специјални апарати за потенциометријска и кондуктометријска одређивања, већ су мерења вршена на класичан начин употребом *Wheatstone*-овог моста, стандардних каломелових електрода, нултог инструмента (милиамперметар), обичног апарата за мерење проводљивости, магнетне мешалице и спиралне платинске електроде која је служила као индикаторска електрода.

Сви употребљени реагенси: KJ , J_2 , аскорбинска киселина, H_2SeO_4 , итд. били су чистоће *Merck*. Стандардни раствори прављени су одмеравањем и растварањем одређене количине сваке супстанце.

Потенциометријско одређивање $Se(IV)$. У киселим раство-



Ова реакција је брза и иде до краја, односно сав Se (IV) се брзо издваја у елементарном стању у облику црвене модификације. Присутни селен у раствору може се лако одредити ако се редукција Se (IV) врши малим вишком аскорбинске киселине, па се затим овај вишак одреди титрацијом. Ми смо овај вишак аскорбинске киселине раније (2) одређивали обичном титрацијом са стандардним раствором јода и скробом као индикатором. Међутим, сада смо завршну тачку титрације одређивали потенциометриски, мерењем потенцијала индикаторске платинске електроде. Да би постигли оптималне услове како за редукцију Se (IV) аскорбинском киселином, тако и за титрацију аскорбинске киселине раствором јода, ми смо испитали утицај pH на ове процесе. Показало се да редукцију Se (IV) треба вршити из киселих раствора $pH < 3$ а такође и титрацију вишка аскорбинске киселине. Константовано је да се, ако се титрација врши на $pH > 3$, троши мање јода него што би требало, јер се аскорбинска киселина на ваздуху оксидује, а ми наше огледе нисмо изводили без присуства кисеоника. Редукција



Слика 1 Figure

Потенциометричка титрација аскорбинске киселине раствором јода
а) на pH 2,6 б) на pH 4,6

Potentiometric titration of ascorbic acid with solution of iodine
at pH a) 2,6, b) 4,6

Se (IV) аскорбинском киселином такође је непотпуна и спора при већим pH . Облик и квалитет криве титрације аскорбинске киселине јодом такође зависи од pH . На сл. 1 показана су два случаја титрације на разним pH и то на 2,6 и 4,6. Мада се у оба случаја

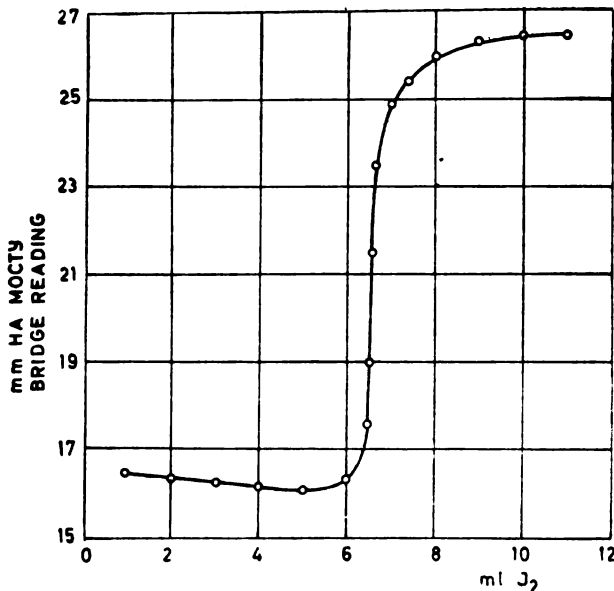
титрације, са слике се види да облици кривих нису у оба случаја идентични.

Одређивање $Se(IV)$ вршили смо на следећи начин: у 20—30 ml стандардног раствора $Se(IV)$ додали смо хлороводоничну киселину тако да раствор буде око 2N у односу на HCl а затим смо уз стално мешање додали раствор 0,1N аскорбинске киселине, тако да буде у малом вишку. У току неколико минута потпуно се изврши редукција $Se(IV)$. Сада је раствор, без одвајања елементарног селена, на обичној температури, титрован стандардним раствором јода уз мерење промене потенцијала индикаторске електроде у зависности од запремине додатог раствора јода. Добијена је титрациона крива са врло оштром промном потенцијала у завршној тачки, што

Таблица 1 Table

Узето Se g Taken Se g	Нађено Se g Found Se g	Средња вредност Average	Отступање Difference %
0,0066	0,0065	0,0065	— 1,5
0,0066	0,0064		
0,0066	0,0065		
0,0066	0,0065		
0,0066	0,0065		

омогуђује доста лако и тачно одређивање завршне тачке. Знајући укупну количину преосталу после редукције $Se(IV)$, одређену потенциометриски како је описано, могли смо да одредимо количину селена присутну у раствору. Таблица 1 показује резултате који су добијени одређивањем 0,0066 g $Se(IV)$ у 20—30 ml 2 N HCl . На сл. 2 показана је титрациона крива која је добијена при овим одређивањима.



Слика 2 Figure

Покушали смо да раствор селена директно потенциометриски титрујемо стандардним раствором аскорбинске киселине али нисмо добили задовољавајуће и правилне потенцијале из којих би могли да одредимо завршну тачку титрације.

Како се из добијених резултата види, описана метода даје боље резултате, него кад се редукција селена врши калијум-јодидом, а јод титрује раствором тиосулфата. Међутим, ми смо покушали да и ову, у литератури описану, методу побољшамо тако, што смо издвојени јод титровали не тиосулфатом већ аскорбинском киселином. Мада смо добили боље резултате него што се добијају у случају титрације са тиосулфатом, тачност резултата заостаје за вредностима које смо добили узимајући аскорбинску киселину као редукционо средство. Пошто се телур не редукује аскорбинском киселином под условима под којима се врши описано одређивање селена, то овај поступак даје могућност да се одреди селен у присуству телура.

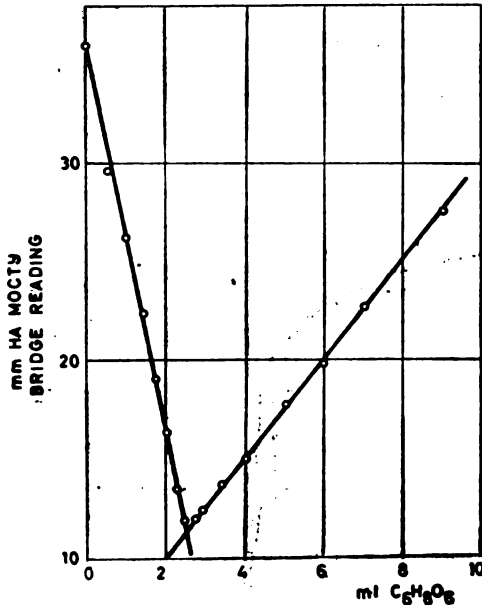
Кондуктиометриско одређивање Se (IV). При реакцији аскорбинске киселине са раствором $Se(IV)$, односно са H_2SeO_3 , из система се уклањају јони $HSelO_3^-$ и SeO_3^{2-} . Услед тога проводљивост раствора опада врло брзо, све док се $Se(IV)$ потпуно не изредукује до елементарног стања. Када се то постигне, услед даљег додавања аскорбинске киселине проводљивост раствора почиње да расте, тако да је услед брзог пораста проводљивости раствора у току даљег додавања вишка аскорбинске киселине, завршна тачка јасно изражена. Мерење проводљивости вршено је после сваког додатка аскорбинске киселине узимајући у обзир само оне вредности када се успостави стална проводљивост, односно када је реакција за сваки додаток реагенса завршена. Титровали смо водене растворе H_2SeO_3 на обичној температури. Добијени резултати показани су у табlici 2. Сл. 3 показује промену проводљивости са додатком аскорбинске киселине.

Таблица 2 Table

Узето Se g Taken Se g	Нађено Se g Found Se g	Средња вредност Average	Отступање Difference %
0,0066	0,0067	0,00676	+ 2,42
0,0066	0,0068		
0,0066	0,0068		
0,0066	0,0068		
0,0066	0,0067		

Лоша страна ове методе је у томе што није подесна за одређивање селена у срединама велике проводљивости, односно у таквим растворима где је удео SeO_3^{2-} и $HSelO_3^-$ јона у провођењу врло мали.

јени јод се титрује раствором тиосулфата. Међутим, ми смо одређивање $As(V)$ вршили тако, што смо прво извршили редукцију до $As(III)$ калијумјодидом, издвојени јод потенциометриски ти-



Слика 3 Figure

Кондуктометриска титрација H_2SeO_3 аскорбинском киселином
Conductometric titration of H_2SeO_3 with ascorbic acid

тровали стандардним раствором аскорбинске киселине, а завршну тачку титрације одређивали из промене потенцијала индикаторске електроде (Pt).

Експерименти су вршени на следећи начин: одмерена је одређена количина стандарда $As(V)$ и стављена у $4 N HCl$ а затим је раствору уз мешање пажљиво додан натријумхидрокарбонат ($0,2 g$). Затим смо раствору додали 15% раствора калијумјодида. Probe су остављене неколико минута да стоје, па је потом издвојени јод потенциометриски титрован аскорбинском киселином. Титрационе криве имају врло оштар превој тако да се врло лако може одредити завршна тачка. На сл. 4 показана је интегрална и диференцијална крива једног одређивања $As(V)$, односно јода.

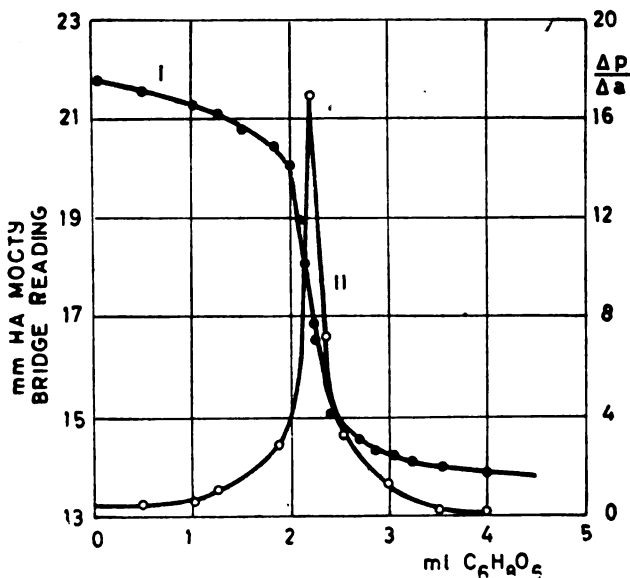
На овај начин извршено је више одређивања $As(V)$, таблица 3.

Таблица 3 Table

Узето As g Taken As g	Нађено As g Found As g	Средња вредност Average	Отступање Difference

На описан начин може се $As(V)$ одређивати у присуству $As(III)$. Потенциометриско одређивање $As(III)$ титрацијом калијум-броматом, које је описано у литератури (5), даје задовољавајуће резултате.

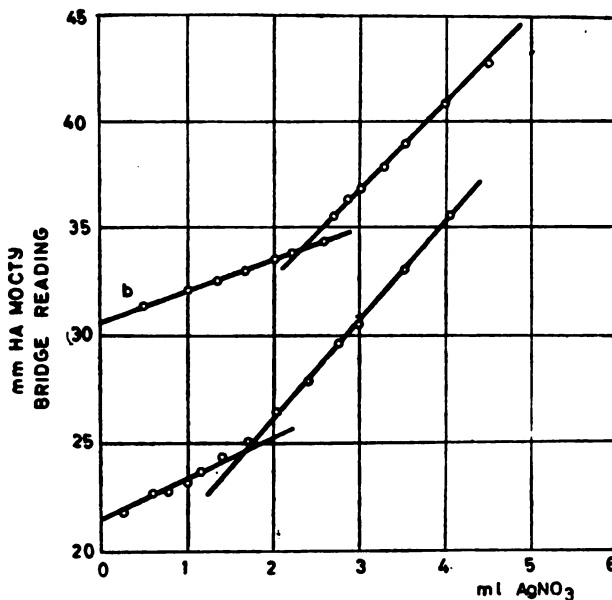
Кондуктиометриско одређивање $As(V)$ и $As(III)$. Пошто $As(V)$ и $As(III)$ дају са сребронитратом у неутралним растворима нерастворне талог арсената и арсенита сребра, покушали смо, да користећи ове реакције одређујемо $As(III)$ и $As(V)$ мерењем



Слика 4 Figure
Потенциометриска титрација $As(V)$
Potentiometric titration of $As(V)$

промене проводљивости са додатком стандардног раствора сребронитрата. Први огледи показали су да се титровањем водених раствора $As(III)$ и $As(V)$ не добијају довољно тачни резултати, мада је завршна тачка могла јасно да се одреди. Међутим, пошто се у оба случаја при стварању талог ствара и слободна азотна киселина, тачни резултати нису се ни могли добити, јер се награвљени талози при крају титрације почињу растварати у образованој азотној киселини. Да би избегли промену ацидитета средине у току титрације, ми смо даља одређивања вршили у присуству натријумацетата као регулатора pH . У 30 ml раствора који садржи 0,0072 g $As(III)$ односно 0,0060 g $As(V)$ додато је 0,2 g натријумацетата. Под овим условима титрације, промене проводљивости због присуства ацетатних и натријумових јона који не учествују у реакцији није много оштра на еквивалентној тачки, али

нитрата. Извршен је већи број одређивања арсена на овај начин, па се показало да добијени резултати за наведене количине арсена отступају за око 3 до 4 %.



Слика 5 Figure

Кондуктометриске титрације арсена сребронитратом а) As (III), б) As (V)
 Conductometric titration of As with AgNO₃ solution: a) As (III); b) As (V)

И з в о д

Приказана је метода индиректног одређивања Se (IV) потенциометриском титрацијом. Se (IV) се редукује вишком аскорбинске киселине а затим се овај вишак титрује стандардним раствором јода. Редукција Se (IV) аскорбинском киселином као и титрација вишка аскорбинске киселине вршена је у киселој средини на обичној температури и у присуству издвојеног селена. Добијени су задовољавајући резултати. Такође је приказана кондуктометриска метода за одређивање селена титровањем селенасте киселине раствором аскорбинске киселине.

Модификована је метода за одређивање As (V) тако, што је из калијумјодида издвојени јод, при редукацији As (V) до As (III), титрован потенциометриски раствором аскорбинске киселине. Показано је такође да се у средини регулисаног pH са натријумацетатом As (III) и As (V) могу одређивати кондуктометриски сребро-

S U M M A R Y

POTENTIOMETRIC AND CONDUCTOMETRIC
DETERMINATION OF SELENIUM AND ARSENIC

by

MILENKO V. ŠUŠIĆ and DESANKA Ž. DJURDJEVIĆ

A potentiometric titration method for the indirect determination of Se(IV) is shown. Se(IV) is reduced with an excess of ascorbic acid and the excess of the acid is titrated with a standard solution of iodine. The reduction of Se(IV) with ascorbic acid as well as the titration of the excess ascorbic acid were carried out in acid media at room temperature and in presence of selenium liberated by reduction. Further, a conductometric method for the determination of selenium by titration of H_2SeO_3 with a standard solution of ascorbic acid is also given.

The method for the determination of As(V) through its reduction to As(III) with KJ is modified so that the iodine liberated is titrated potentiometrically with ascorbic acid.

It is shown that As(III) and As(V) can be determined conductometrically with $AgNO_3$ solution at a definite pH regulated with sodium acetate.

Faculty of Sciences
Institute of Physical Chemistry
Beograd

Received November 27, 1958

Литература

- 1) Someya, K., Z. anorg. und allgem. Chem., **187**, 337 (1930)
- 2) Šušić, M., Maksimović, Z., Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“, Belgrade, **6**, 131 (1956)
- 3) Charlot, G., Bézier, D., Analyse Quantitative Minérale, Paris, Masson & Cie, 1955, p. 590

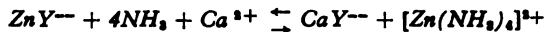
ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ЗЕМНОАЛКАЛНИХ МЕТАЛА

од

МИЛЕНКА В. ШУШИЋА и МИХАИЛА МАРКОВИЋА

Земноалкални метали се прилично тешко одређују поларографски, јер су им редукциони потенцијали доста негативни, тако да је врло тешко постићи експерименталне услове под којима би се избегло претходно издвајање водоника. Најчешће коришћени поступци јесу употреба алкохолних раствора основних електролита, напр. 80%-ног алкохолног раствора тетраметиламонијумјодида (1).

Особина земноалкалних метала да са комплексонима граде релативно стабилне комплексе даје могућност да се под повољним експерименталним условима могу поларографски одређивати. Наиме, *Pribil* и *Roubal* (2) су показали да се калцијум може одређивати у биолошком материјалу када се као основни електролит употреби амонијачни раствор *Zn*-комплексоната. *Tockstein* и *Serak* (3) су одређивали баријум у *Ag*-комплексонату као основном електролиту. Метода се заснива на реакцији измене између земноалкалног метала и метала везаног комплексомом, тако да се гради земноалкални комплексонат, а из комплексоната ослобађа еквивалентна количина другог метала који се поларографски лако одређује. Пошто је најчешћи случај да су константе стабилности изабраног металног комплексоната веће од константе стабилности комплексоната земноалкалног метала, то се као основни електролит мора узети комплексонат онога метала који у алкалном раствору, односно под условима под којима се гради земноалкални комплексонат, гради још један комплекс са амонијаком, калијумхидроксидом или натријумхидроксидом који је у равнотежи са металним комплексонатом и лако се поларографски одређује. Када се изабере такав основни електролит онда је омогућена реакција измене између додатог јона земноалкалног метала и јона метала у комплексонском основном електролиту. Истиснути метални јон сада се налази у облику амонијачног или другог комплекса који се лако поларографски одређује, тако да висина овога таласа линеарно одговара концентрацији земноалкалних јона



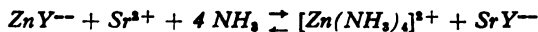
Пошто се цинк-амонијачни комплекс лако поларографски одређује у амонијачној средини, повећање таласа цинка претставља концентрацију калцијума у раствору.

За наше експерименте употребили смо као основни електролит *Zn*-комплексонат и испитали услове под којима се може одређивати стронцијум, баријум и магнезијум. За одређивање калцијума проверили смо методу описану у литератури и добили задовољавајуће резултате. Поред *Zn*-комплексоната испитали смо могућност употребе *Pb*-, *Zn*-комплексоната у раствору калијумхидроксида и натријумхидроксида и *Cd*-комплексоната у раствору амонијумхидроксида.

Експериментални део

Реагенси и апарат. Сва поларографска мерења вршена су на поларографу Radiometer, PO4e Копенхаген. Употребљен је комплексон II фирме „B. Siegfried, Zoflingen“, Швајцарска. Други реагенси били су чистоће р. а. или „Merck“.

Одређивање стронцијума. Посматрањем константе стабилности *Zn*-комплексоната и *Sr*-комплексоната види се да је *Zn*-комплексонат далеко стабилнији од *Sr*-комплексоната. Према томе не би требало да дође ни до какве измене између Sr^{2+} и Zn^{2+} у *Zn*-комплексонату у правцу постајања *Sr*-комплексоната. Међутим, пошто се у систем уводи нова компонента, амонијак, гради се $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплекс који је доста стабилан. При довољно великим концентрацијама амонијака успоставиће се равнотежа између *Zn*-амонијачног и *Zn*-комплексонског комплекса. Када у такав систем сада дође земноалкални јон мора доћи до измене Zn^{2+} јона у *Zn*-комплексонату и земноалкалног јона, тако да ће се наградити *Zn*-амонијачни комплекс у еквивалентној количини додатог *Sr*. Реакција измене је следећа:



Константа равнотеже је:

$$K_A = \frac{[\text{SrY}^{--}] [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{ZnY}^{--}] [\text{Sr}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}$$

Константе дисоцијације комплекса који се налазе у датом систему су:

Смењивањем вредности из ове три једначине у једначину за K_A добија се да константа равнотеже реакције измене зависи од K_1 , K_2 и K_3 према следећој релацији:

$$K_A = \frac{K_3}{K_1 \cdot K_2}$$

Ово показује да ће се реакција измене на десно дешавати само онда када је производ $K_1 \cdot K_2$ мањи од K_3 . Уколико је однос $K_3/K_1 \cdot K_2$ већи, утолико ће и измена надесно бити већа. За случај стронцијума, узимајући да је константа дисоцијације Sr -комплексоната $2,3 \times 10^{-9}$, константа дисоцијације $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $3,5 \times 10^{-10}$, а константа дисоцијације Zn -комплексоната $7,1 \times 10^{-17}$, добија се да је

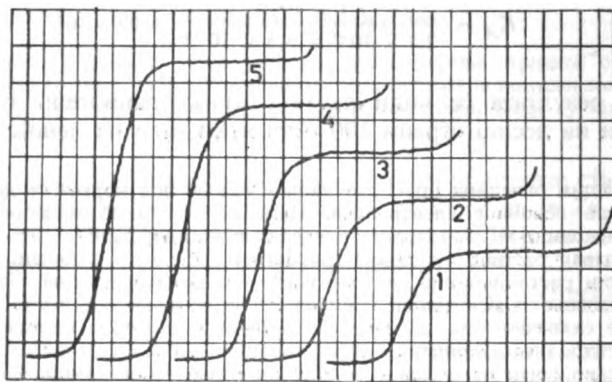
$$K_A = \frac{7,1 \times 10^{-17}}{2,3 \times 10^{-9} \times 3,5 \times 10^{-10}} = 0,9 \times 10^2.$$

Из резултата се види да је у стању равнотеже производ супстанци на десној страни 100 пута већи него на левој.

У нашим огледима прво смо нашли услове под којима се добија погодан састав основног електролита. Прво је у суд за поларографисање стављено неколико ml стандардног неутралног раствора Zn^{2+} ($10^{-3} - 10^{-4} M$) и томе додаван раствор амонијака да раствор буде јако алкалан. Затим је у амонијачни раствор цинка додаван раствор комплексона и на поларографу праћено опадање таласа цинка. Комплексон је додаван све дотле док талас цинка није смањен на око 20 mm ($S = 100-200$). Тиме је припремање основног електролита завршено. Готово сав цинк налази се у форми комплексоната, а само један мали део у облику Zn -амонијачног комплекса и то онолико колико показује висина таласа. $E^{1/2} = 1.45 V$ према ZKE . Равнотежа између Zn -амонијачног комплекса и Zn -комплексоната успостављена је тако да сваки даљи додатак неког земноалкалног метала истискује цинк из комплексоната и помера равнотежу у правцу стварања Zn -амонијачног комплекса, а то значи повећање таласа цинка. Концентрација Zn -комплексоната у нашем случају била је $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4} M$ у 4 N амонијаку. Од концентрације комплексоната зависи „капацитет“ основног електролита односно област концентрација земноалкалних метала које се могу одређивати.

Одређивање Sr вршили смо на следећи начин: 5 ml основног електролита + неколико капи 0,6% -ног желатина разблажено је водом до 10 ml и стављено у судић за поларографска мерења. Затим је прво добијена поларографска крива основног електролита са јасно дефинисаним малим таласом Zn . Даље је у раствор додавано по 0,2 ml стандардног раствора стронцијума ($C = 0,96 \times 10^{-3} M$) и за сваки додатак добијана је поларографска крива. Добијене криве показане су на сл. 1. Са слике се види да сваки додатак стандарда стронцијума изазива повећање таласа цинка. Пораст таласа цинка за сваки додатак стронцијума показује однос дифузионе струје цинка према концентрацији додатог стронцијума (сл. 4, права 1). Види се да је $i_d/C = K$. Права $i_d/C = K$ не почиње из координатног почетка већ са оног места на ординати где је концентрација $Sr = 0$. Та вредност ординате представља висину таласа основног електролита.

зује и вредност константе равнотеже реакције измене за случај баријума, која се добија на већ описан начин, а чија је вредност $K_A = 1,2 \times 10^4$. Поларографске криве одређивања баријума на сл. 2 показују пораст дифузионе струје цинка са додатком стандардног раствора баријума ($C = 0,99 \times 10^{-2} M$). Крива 1 је талас основног електролита, а криве 2—5 таласи цинка после додатка 0,2 0,4, 0,6, 0,8 ml баријума у 10 ml основног електролита припремљеног као код стронцијума. Однос $i_d/C=K$, као што показује сл. 4, права 2. Као и код стронцијума права почиње са оне вредности ординате која претставља дифузиону струју основног електролита при концентрацији $Va = 0$. На описани начин врло лако се одређује и калцијум.

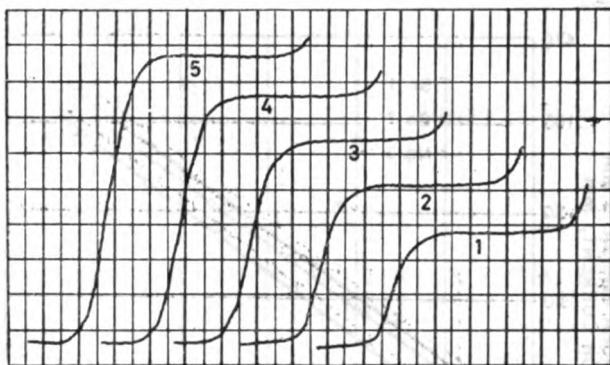


Слика 1 Figure
Пораст таласа цинка додавањем стронцијума
Increase of the zinc wave with addition of strontium

Одређивање магнезијума. Магнезијум се не може одређивати под истим условима као стронцијум и баријум, јер се таложи као хидроксид услед тога што је производ растворљивости $Mg(OH)_2$ мањи од константе дисоцијације Mg -комплексоната. Зато је основни електролит за магнезијум нешто измењен додатком NH_4Cl , који сузбија дисоцијацију NH_4OH и спречава таложење магнезијума. Из познате концентрације магнезијума у стандардном раствору, производа растворљивости $Mg(OH)_2$, константе дисоцијације NH_4OH и познате концентрације амонијака у раствору израчунали смо колико треба додати амонијумхлорида да се спречи таложење магнезијума.

Тако добијени основни електролит садржао је у 10 ml 5 m цинк-амонијачног комплексоната, 3 ml 6,2 M NH_4Cl и неколико капи 0,6%-ног желатина. Раствор је анализиран поларографски и добијена поларографска крива са јасно дефинисаним таласом основног електролита. Даље је у тај раствор sukcesивно додавано

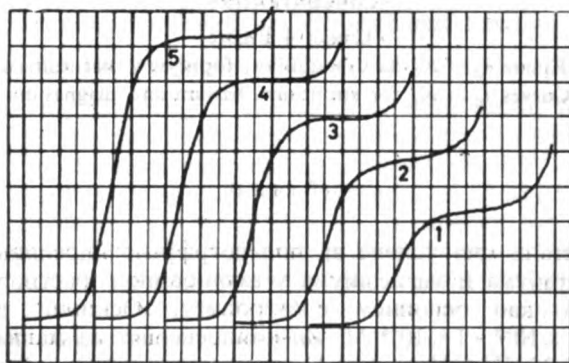
Добивени су поларографски таласи приказани на сл. 3. Из слике се види да се сваки додаток стандардног раствора магнезијума резултује у повећању таласа цинка у основном електролиту. Мерење пораста таласа цинка за сваки додаток магнезијума показује да је ово повећање линеарно и да сваки додаток магнезијума еквивалентно повећава талас цинка. Однос $i_d/C = K$ показује сл. 4. Прва сече ординату при концентрацији $Mg^{2+} = 0$, односно на вредности i_d за основни електролит без присуства магнезијума.



Слика 2 Figure

Пораст таласа цинка додавањем баријума
Increase of the zinc wave with addition of barium

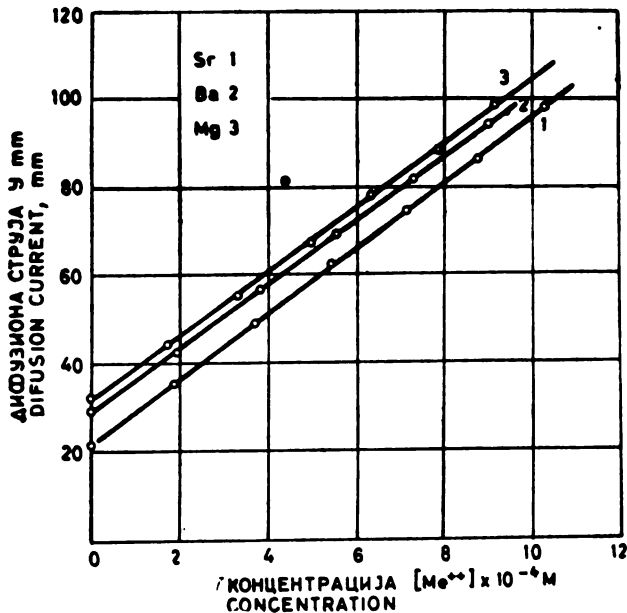
Из теориских разматрања која су показана у случају *Zn*-комплексоната у амонијаку закључује се да као основни електролит може бити употребљен *Zn*- и *Pb*-комплексонат у раствору кали-



Слика 3 Figure

Пораст таласа цинка додавањем магнезијума
Increase of the zinc wave with addition of magnesium

плекса су такве да додаток земноалкалног метала у сваком случају помера равнотежу у правцу стварања цинката, плумбата или амонијачног комплекса, еквивалентно додатом количини земноалкалних метала. Ми смо ово експериментално испитали па се показало да се ови електролити, припремљени као што је описано код *Zn*-комплексоната, могу употребити за горња поларографска одређивања.



Слика 4 Figure

Криве $i_d = K_c$ за стронцијум, баријум и магнезијум
Curves $i_d = K_c$ for strontium, barium and magnesium

И з в о д

Испитали смо услове за поларографско одређивање стронцијума, баријума и магнезијума у амонијачном раствору *Zn*-комплексоната као основном електролиту. Основни електролит садржи $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4} M$ *Zn*-комплексонат са малим вишком цинка и $4 N NH_4OH$ за одређивање стронцијума и баријума. За одређивање магнезијума основни електролит садржи још и $0,9 N NH_4Cl$ да би се спречило таложење магнезијума као хидроксида.

три испитана земноалкална метала истискују еквивалентну количину цинка из комплекса, па је повећање таласа цинка линеарно у односу на концентрације земноалкалних метала, односно $i_d/C = K$. На исти начин одређује се и калцијум. Као основни електролит може се поред *Zn*-комплексоната употребити *Cd*-комплексонат у амонијачној средини или *Pb*-комплексонат у натријум-или калцијумхидроксида. Полуталасни потенцијал $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ је — 1,45 V према *ZKE*.

Природно-математички факултет
Физичко-хемијски завод
Београд

Примљено 27 новембра 1958

S U M M A R Y

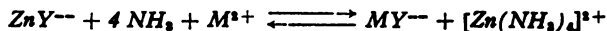
POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ALKALINE EARTH METALS

by

MILENKO V. ŠUŠIĆ and MIHAILO MARKOVIĆ

Conditions for the polarographic determination of Sr, Ba and Mg in ammoniacal medium, employing Zn-complexonate II as the supporting electrolyte are described. The supporting electrolyte was $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$ M Zn-complexonate and 4 N NH_4OH for the determination of Sr and Ba while for the determination of Mg, the supporting electrolyte contains 0,9 N NH_4Cl besides the above electrolyte, to avoid the precipitation of Mg.

The procedure is based on the exchange reaction:



where the concentration of the alkaline earth metal, M^{2+} , is measured by the increase in the wave height of the Zn which has been brought in by the exchange reaction between the M^{2+} and the supporting electrolyte. The half-wave potential of $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ion is — 1,45 V, measured against SCE. i_d/C is constant for all the three elements. Ca is determined by the procedure prescribed. Cd-complexonate in ammoniacal medium and Pb-complexonate in either sodium or potassium hydroxide solution can also be used in place of Zn-complexonate.

Faculty of Sciences
Institute of Physical Chemistry
Београд

Received November 27, 1958

ОДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА, ТЕЛУРА И АРСЕНА НА ЈОНОИЗМЕЊИВАЧИМА

од

МИЛЕНКА В. ШУШИЋА И ДЕСАНКЕ Ж. БУРЂЕВИЋ

Неки аутори (1) показали су да се As (III) и As (V) могу међусобно одвојити на Dowex-1 из хлороводоничног раствора. Према $Sasaki$ -у Se (IV) и Te (IV) се јако адсорбују на Dowex-1 из хлороводоничног раствора (2). Међутим, ми смо раније (3) показали да се Te (IV) јако адсорбује из алкалних раствора на Dowex-1 и лако се спира разблаженом хлороводоничном киселином. У процесу одвајања телура из смеше физионих продуката (4) показано је понашање телура на катјонском измењивачу Amberlite IR-120 у хлороводоничним растворима.

Обзиром на нека неслагања у литератури покушали смо да испитамо понашање ових елемената и израдимо методу за њихово међусобно одвајање.

Експериментални део

Апарати и реагенси. Стандардни раствори телура, селена и арсена припремани су растварањем њихових алкалних соли у води. Чистоћа употребљених соли као и других реагенаса била је квалитета „Merck“. Катјонски измењивач Amberlite IR-120 и анјонски измењивач Dowex-1 били су производи фирме „Fluka“, Швајцарска. У току рада употребљени су апарати: pH -метар — Radiometer и поларограф PO 4e — Radiometer.

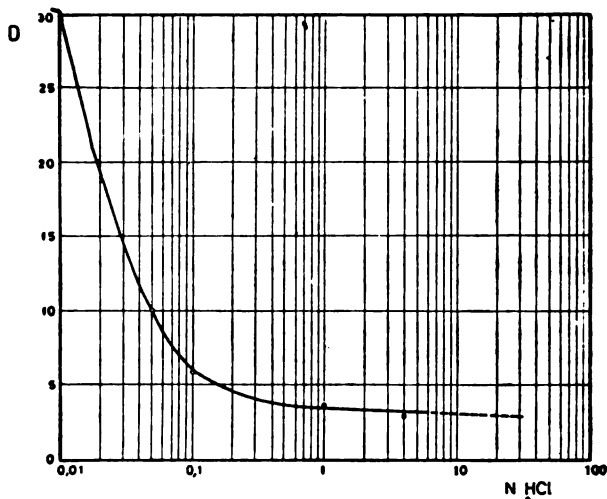
Раздвајање елемената вршено је техником колона, док је одређивање дистрибуционог коефицијента вршено методом равнотеже. Колоне су припремане на уобичајени начин, тј. после класификације зрна смоле (60—200 меша) и бубрења извршено је пуњење колона, затим испирање растворима хлороводоничне киселине, натријумхлорида, водом итд.

Резултати и дискусија. Se (IV). — Понашање селена на Dowex-1 у разним концентрацијама хлороводоничне киселине испитано је одређивањем дистрибуционог коефицијента методом равнотеже:

$$D = \frac{C \text{ смола} \cdot ml \text{ раств.}}{C \text{ раств.} \cdot g \text{ смоле}}$$

где је C концентрација у смоли, односно у раствору. Испитано

од 6 N несигурни су, пошто се у таквој средини $Se(IV)$ стајањем редукује до елементарног стања. Ово се нарочито односи на рад са колонама. Зависност атсорпције селенасте киселине (SeO_3^{--}) од концентрације хлороводоничне киселине показана је на сл. 1.



Слика 1 Figure

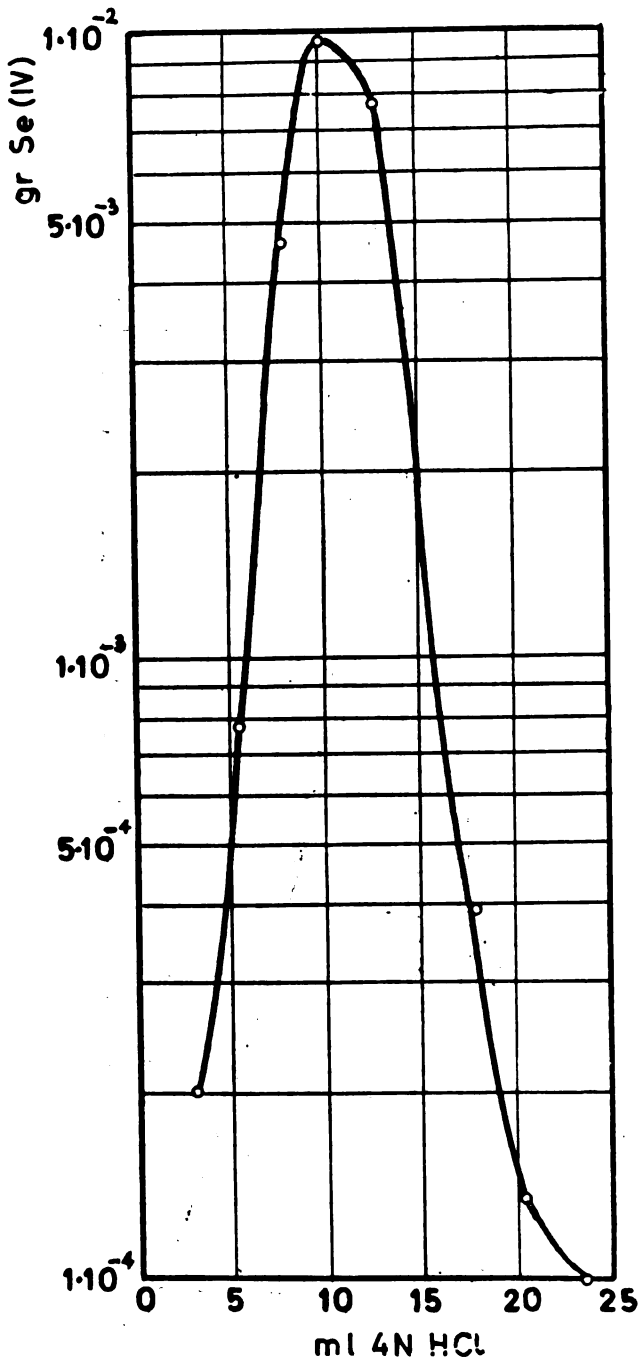
Утицај концентрације хлороводоничне киселине на дистрибуциони коефицијент $Se(IV)$.

Influence of concentration of hydrochloric acid on distribution coefficient of $Se(IV)$.

Види се да атсорпцију треба вршити из слабо киселих раствора а спирање хлороводоничном киселином веће концентрације од 0,1 N. Из алкалних раствора $Se(IV)$ се такође квантитативно атсорбује, што се према резултатима са сл. 1 и очекује. Сл. 2 показује криву спирања $Se(IV)$ са Dowex-1 са 4 N HCl. Атсорпција је вршена на Cl облику смоле из раствора 0,01 N HCl.

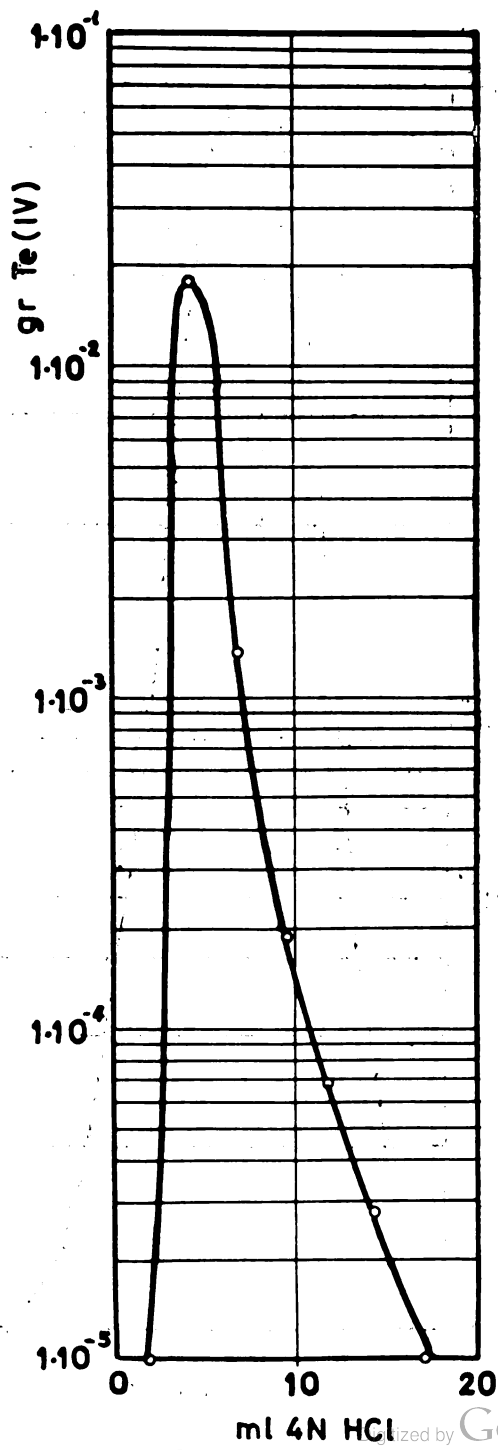
На Amberlite IR-120 $Se(IV)$ се не атсорбује ни из киселих ни из алкалних раствора.

$Te(IV)$. Наши експерименти са телуrom односили су се на испитивање атсорпције $Te(IV)$ на анјонском измењивачу Dowex-1 у зависности од концентрације хлороводоничне киселине, пошто је понашање телура на Amberlite IR-120 већ раније испитано (4). Експерименти изведени на колонама показују да атсорпција телура зависи много од концентрације хлороводоничне киселине, јер од тога зависи облик у коме се телур налази у раствору. Наиме, показано је да се $Te(IV)$ атсорбује врло јако из концентрованих раствора хлороводоничне киселине док са опадањем концентрације киселине опада атсорпција и тек на $pH > 7$ почиње поново да расте и бива квантитативна у алкалној средини. Раствор $Te(IV)$ у $HCl > 6 N$ обојен је жуто, тако да се из оваквог раствора атсорбовани комплекс телура задржава на врху колоне која се услед тога обоји жуто.



Слика 2 Figure

Крива спирања Se (IV) са 4 N HCl



Слика 3 Figure

Крива спирова Te(IV)

ml 4N HCl ized by Google

водоничним растворима $> 6 N$ већи је од 10^3 . При даљем повећавању концентрације киселине дистрибуциони коефицијент се не мења битно, пошто се тада сав телур налази у облику жутог комплекса. Због тога што под овим условима селен не гради сличан комплекс, атсорпција $Se(IV)$ је доста мала. Ми смо изоловали а м о н и ј у м о в у со жутог телуровог комплекса. Показало се да се овај комплекс са амонијумхлоридом у $9 N HCl$ таложи као жути кристални талог. Таложење и изоловање извели смо на следећи начин. Телурдиоксид растворен је у $9 N HCl$, томе раствору додат је чврст амонијумхлорид. После краћег стајања уз мешање амонијумхлорид се раствара а гради се жути кристалан талог. Квантитативна и квалитативна анализа овог талога показује да је то амонијачно једињење телура и хлора које има формулу $(NH_4)_2[TeCl_6]$, што значи да се у раствору налазе јони $[TeCl_6]^-$ обојени жуто који се јако атсорбују на Dowex-1. $[TeCl_6]^-$ не гради талог са калијумовим и натријумовим јонима. Ова амонијачна со идентична је са једињењем телура које је у прошлом веку синтезисовао и идентификовао *Berzelius* (5). Спирање атсорбованог телура са колоне вршили смо разблаженом хлороводоничном киселином. Већ раније изведени експерименти показују да се $Te(IV)$ атсорбује на Amberlite IR-120 само из раствора $HCl < 0,3 N$. Крива спирања телура са колоне Amberlite IR-120 са $4 N$ хлороводоничном киселином приказана је на сл. 3.

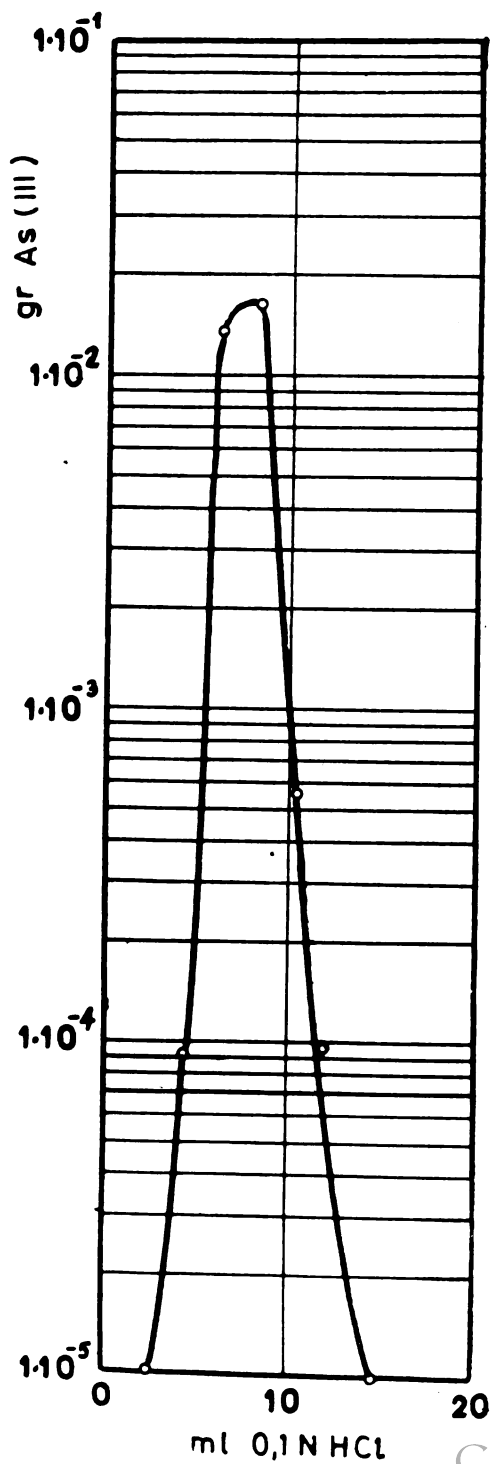
$As(III)$ и $As(V)$. Сагласно резултатима *Kraus*-а и *Nelson*-а, наши резултати су показали да се, иако са неједнаким дистрибуционим коефицијентима, на Dowex-1 атсорбује како $As(III)$, тако и $As(V)$ из концентрованих хлороводоничних раствора. Дистрибуциони коефицијент $As(III)$ је под тим условима већи него у случају $As(V)$. Са опадањем концентрације киселине опада атсорпција оба валентна стања арсена све до врло ниских концентрација хлороводоника. Тада атсорпција $As(V)$ почиње поново да расте и у алкалној средини постаје квантитативна, док атсорпција $As(III)$ и даље опада. $As(III)$ се не атсорбује из алкалне средине. Ово показује да се $As(III)$ и $As(V)$ могу раздвојити атсорпцијом $As(V)$ из алкалних раствора.

На измењивачу Amberlite IR-120 се не атсорбује ни $As(III)$ ни $As(V)$.

Анализом напред изложених резултата ми смо могли да подесимо такве експерименталне услове у комбинацији катјонског и анјонског измењивача под којима је могуће лако одвајање телура, селена и арсена, и то смо извршили на два начина.

1. Смеша $Se(IV)$, $Te(IV)$ и $As(III)$ у $0,01 N HCl$ пропуштена је кроз колону напуњену са Dowex-1 у Cl облику. На колони се атсорбује $Se(IV)$, а пролазе $Te(IV)$ и $As(III)$. Сада се $Te(IV)$ и $As(III)$ у $0,01 HCl$ пропушта кроз колону напуњену са Amberlite IR-120 у H облику. Атсорбује се $Te(IV)$ а $As(III)$ пролази. $Se(IV)$ са анјонске колоне спира се са $4 N HCl$ брзином $1,2 ml/min/cm^2$ (сл. 2.), а $Te(IV)$ са катјонског измењивача спира се са $4 N HCl$ брзином $1,5 ml/min/cm^2$ (сл. 3).

2. Смеша $Se(IV)$, $Te(IV)$ и $As(III)$ у $0,1 N HCl$ пропушта се кроз колону Amberlite IR-120. Атсорбује се $Te(IV)$, а пролази $Se(IV)$ и $As(III)$. Раствор $Se(IV)$ и $As(III)$ у $0,1 N HCl$ учини се да буде $9 N$ према



Слика 4 Figure

Крива спирања As (III) са 0,1 N хлороводоничном киселином

а пролази *Se* (IV). Са колоне Amberlite IR-120 *Te* се спира као у првом случају, а *As* (III) са 0,1 *N HCl* брзином око 0,5 — 0,8 *ml/min/cm²* (сл. 4).

Поступак 1 бољи је од поступка 2, јер се у њему увек ради са разблаженим хлороводоничким растворима. У току описаних испитивања телур смо одређивали поларографски из амонијум-амонијум-хлоридног основног електролита, а селен и арсен потенциометриском титрацијом (6).

И з в о д

Испитивање понашања *Se* (IV), *Te* (IV) и *As* (III и V) на катјонском измењивачу Amberlite IR-120 и на анијонском измењивачу Dowex-1 из алкалних и хлороводоничних раствора показује да се ови елементи различито понашају у зависности од концентрације хлороводоничне киселине, па се због тога погодним избором описаних експерименталних услова могу међусобно раздвојити. Телур се квантитативно атсорбује на анијонском измењивачу из алкалне средине и јако киселе средине. У јако киселој средини телур се налази у облику анијона ($TeCl_6$)²⁻. На катјонском измењивачу атсорбује се само из слабо киселих раствора, < 0,3 *NHCl*. *Se* (IV) се атсорбује из слабо киселих и алкалних раствора на анијонском измењивачу, а на катјонском измењивачу се не атсорбује. *As* (III) атсорбује се само на анијонском измењивачу и то из јако киселих хлороводоничних раствора, а *As* (V) се атсорбује из алкалних и слабо киселих раствора. На основу ових података израдили смо два поступка за међусобно раздвајање ових компонената.

Природно-математички факултет
Физичко-хемијски завод
Београд

Примљено 27 новембра 1958

S U M M A R Y

SEPARATION OF Se, Te AND As ON THE IONEXCHANGERS

by

MILENKO V. ŠUŠIĆ and DESANKA Ž. DJURDJEVIĆ

The behaviour of *Se* (IV), *Te* (IV), *As* (III) and *As* (V) on cation exchange resin Amberlite IR-120 as well as on anion exchange resin Dowex-1 from alkaline and hydrochloric acid solutions, indicate that these elements behave differently on these resins depending on the concentration of *HCl* with which some of the above elements form highly adsorptive complexes (e.g. anion complex of *Te* (IV) and as a result of which at suitable, prescribed experimental conditions these can be separated individually. *Te* is quantitatively

tions on anion exchangers while it is unadsorbed on cation exchangers. As (III) is adsorbed only on the anion exchanger from highly concentrated HCl solutions while As (V) is adsorbed from highly diluted HCl solutions as well as from alkaline solutions. On the basis of these results two methods for the individual separation of these components are proposed.

Faculty of Sciences
Institute of Physical Chemistry
Beograd

Received November 27, 1958

Литература

- 1) *Nelson, F., Kraus, K.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4508 (1955)
- 2) *Kraus, K., Nelson, F.*, Proc. Internat. Conference, Geneva 1955, **7**, 113 (1955)
- 3) *Šušić, M.*, Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“, Belgrade, **7**, 39 (1957)
- 4) *Šušić, M., Selenić, T.*, II Internat. Conference, Geneva 1958, A/Conf. 15/P/1799
- 5) *Mellor, I. W.*, A Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry Vol. XI, 102. London, Longmans, Green and Co., 1931
- 6) *Шушић, М., Буђевић, Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23—24**, 297, (1958—59)

НАЧИН ЗА БРЗО ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА И АНТИМОНА У МЕТАЛНОМ АНТИМОНУ

од

ВИЛИМА ВАЈГАНДА и ДИВНЕ КОМАРЧЕВИЋ-ЈЕВТИЋ

За одређивање макроколичина антимона постоји низ различитих метода. Електрогравиметриска метода *С. Љ. Јовановића* (1) тачношћу и простотом извођења превазилази све остале методе за одређивање антимона из раствора чистих антимонових соли. Ова метода је с успехом примењена и на одређивање антимона у сулфидним рудама, али је код оксидних руда већ недовољно тачна.

М. С. Јовановић (2) је вршио одвајање и одређивање олова поред антимона, али му није пошло за руком да одвоји антимон од олова, које често прати антимон у рудама и легурама. Он налази да се при електролизи олово издваја делом заједно с антимоном на катоди, а делом као оловодиоксид на аноди.

Само одвајање олова од антимона електрогравиметриским путем није још решено с потребном тачношћу.

Одређивање олова и антимона у металном антимоноу своди се на одређивање микроколичина (до 0,5 %) олова поред велике количине антимона (преко 99 %). За тачно извођење анализе оваквог материјала раније је требало извршити више одвајања што, поред осталог, захтева много времена. Стога је било потребно наћи методу за брзо и довољно тачно одређивање малих количина олова, односно великих количина антимона у металном антимоноу, што је од посебне важности за практичну примену.

Као што је речено, електрогравиметриска метода *С. Љ. Јовановића* омогућава директно одређивање металног антимона, а ми смо разрадили електрогравиметриску методу која се заснива на непосредном одређивању оба састојка у металу под таквим условима да остали елементи који су присутни у раствору не сметају (трагови арсена, гвожђа и сумпора). Из друге пробе олово се одређива директно поларографским путем. Количина антимона

Када се одређује напон разлагања и катодни потенцијал у присуству овог деполаризатора, добива се анодни потенцијал (екстраполисан на $I=0$ без антимонових јонова) $0,73 V$, а у њиховом присуству $0,72 V$, што доказује да на анодни процес утиче само оксидација хидразинсулфата. Из слике 1 се такође види да је хидразинсулфат енергично деполаризационо средство, јер смањује анодни потенцијал.

Упоредњујући катодне потенцијале при електролизи различитих система, нашли смо да се водоник издваја на $-0,4 V$ у присуству хидразинсулфата.

Оптималне услове при електролизи у присуству овог деполаризатора извели смо из добивених вредности напона разлагања и катодног потенцијала. На почетку електролизе напон на електродама треба да износи $1,4-1,2 V$, док се јачина струје постепено смањује од 3 до $0,2 A$. Приликом електролизе раствора металног антимоноа у присуству хидразинсулфата време трајања електролизе износи 40 минута (за 1 грам антимоноа). Талог је, све до пред крај електролизе, отвореносиве боје, а постаје црн на крају. Ово *Sand* (3) објашњава постајањем хидрида (SbH_3) који се лако разлаже. Ова појава, међутим, не утиче на тачност анализе, јер талог не опада с електроде, чак ни при енергичном мешању раствора. Талог после електролизе испира се врућом водом да би се елиминисао хидразинсулфат.

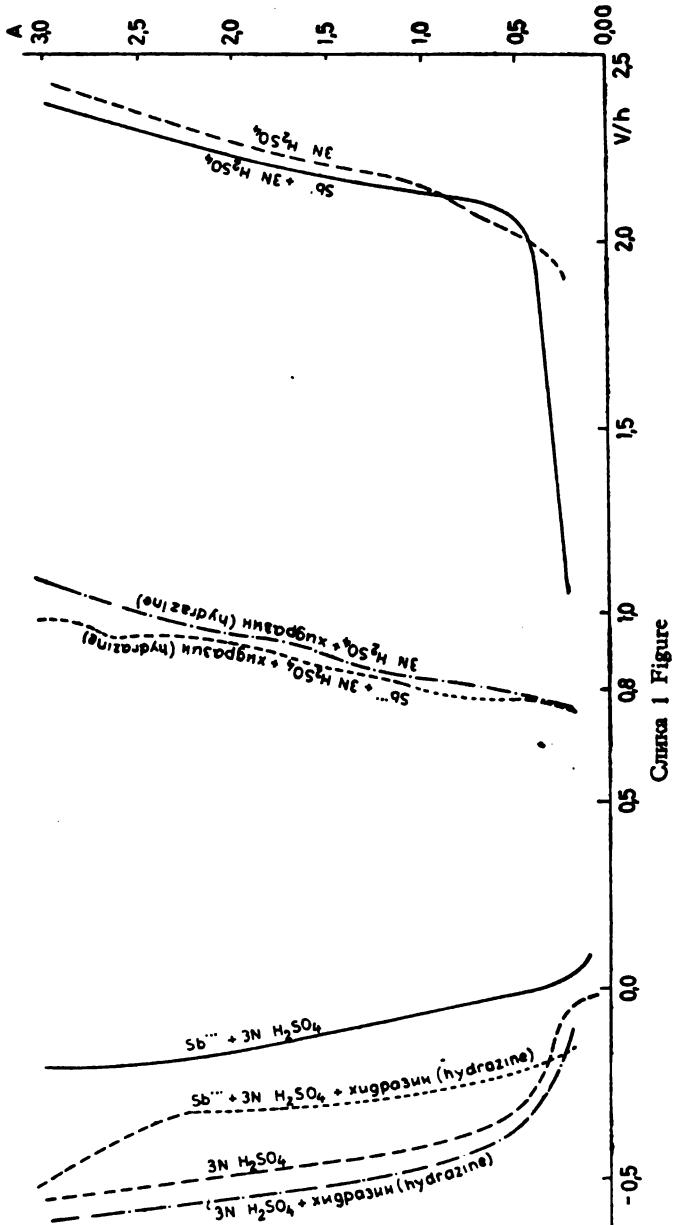
Таблица 1 Table

Одмерено металног антимоноа „BDH“ у g Weight of metal Antimony B. D. H. in g	Нађено Sb + Pb у g Found Sb+Pb in g	Разлика у mg Diference in mg	% Sb+Pb Sb+Pb in %	% Sb* Sb in %
0,7962	0,7950	-1,2	99,84	99,14
0,5050	0,5054	0,4	100,07	99,37
0,9992	0,9990	-0,2	99,96	99,26
0,8001	0,8008	0,7	100,08	99,38
0,9122	0,9120	-0,2	99,96	99,26
0,8954	0,8949	-0,5	99,94	99,24

Средња вредност: 99,26
Average value:

*) Процент олова одређен је поларографским путем и износи 0,70. Процент антимоноа израчунат је из разлике.

Позната је чињеница да су компактнији они талози који се издвајају из раствора комплексних јонова, јер се кристална решетка метала ствара равномерније кад се метал спорије издваја. Стога смо покушали да таложимо антимоно и олово у присуству комплексне,



Слика 1 Figure

четка електролизе додаје се 5 g хидразинсулфата, па се даље ради као при електролизи у присуству самог хидразинсулфата.

Таблица 2 Table

Одмерено металног антимоно рудника „Зајача“ у g Weight of metal antimony from mine „Zajača“ in g	Нађено Sb + Pb у g Found Sb + Pb in g	% Sb + Pb Sb + Pb in %	% Sb Sb in %
0,9664	0,9632	99,66	99,50
0,8434	0,8404	99,64	99,48
0,7456	0,7434	99,70	99,54
0,8238	0,8218	99,75	99,59
0,9654	0,9632	99,77	99,61
0,9036	0,9002	99,62	99,46

Средња вредност: 99,53 %
Average value:

У металном антимуно рудника „Зајача“ одредили смо антимон и његове примесе на следећи начин. За једну пробу узето је 5 g металног антимоно из кога је одређен проценат олова и гвожђа. Затим су узете две пробе, свака од по 2 грама металног антимоно, па је у њима одређен арсен из једне пробе, а из друге сумпор¹⁾. Тако је нађено да узорак садржи:

As	0,10 %
Pb	0,18
Fe	0,19
S	0,01

Збир добивених проц.: 0,48 %

Према томе, количина антимоно износи 99,52 %.

Таблица 3 Table

Одмерено металног антимоно „BDH“ у g Weight of metal antimony (B. D. H.) in g	Нађено Sb + Pb у g Found Sb + Pb in g	Разлика у мг Difference in mg	% Sb + Pb Sb + Pb in %	% Sb Sb in %
0,9540	0,9535	— 0,5	99,94	99,24
0,9152	0,9150	— 0,2	99,97	99,27
0,8924	0,8912	— 1,2	99,86	99,16
0,9040	0,9042	0,2	100,02	99,32

Средња вредност: 99,24 %
Average value:

Таблица 4 Table

Одмерено металног антимона рудника „Зајача“ у g Weight of metal antimony from mine „Zajača“ m g	Нађено Sb + Pb у g Found Sb + P b in g	% Sb + Pb Sb + Pb in %	% Sb Sb in %
1,2442	1,2420	99,79	99,63
0,9932	0,9913	99,88	99,72
0,9032	0,8996	99,61	99,45
0,7320	0,7300	99,79	99,63
0,9411	0,9380	99,66	99,50
0,9750	0,9716	99,54	99,43

Средња вредност: 99,56 %
Average value:

Из овога се види да се средња вредност добивена за антимон електрогравиметрским путем, слаже с вредношћу која се добива по уобичајеној методи, а при томе је електрогравиметрски начин одређивања много бржи, јер се антимон таложи директно из руде у облику метала.

Олово се поларографским путем може одредити из различитих основних електролита. При поларографском одређивању олова у металном антимуноу најбоље је употребити за основни електролит натријумхидроксид, при чему се прво издваја олово, па затим антимон који се налази у много већој количини.

Одмерена количина металног антимоноа (до 110 mg) растворена је у 5 ml конц. сумпорне киселине; охлађени раствор сулфата антимоноа и олова је неутралисан, па је растворен у 1 N раствору натријумхидроксида. Овај раствор је затим пренет у нормални суд од 100 ml и допуњен до црте.

Квантитативно одређивање олова вршено је на принципу „стандардног додатка“. Од горњег раствора одмеравано је по 20 ml, додата 1 кап 1%-ног желатина, истеран кисеоник уводећи азот и раствор је поларографисан. Затим је истом раствору додато 0,5 ml $4 \cdot 10^{-3}$ M раствора оловонитрата и поново је поларографисано. Полуталасни потенцијал антимоноа у 1 N натријумхидроксиду износи — 1,26 V, а олова — 0,76 V према ZKE (4).

Поларографским одређивањем по горе наведеном поступку нашли смо у металном антимуноу „BDH“ 0,70 %, а у металном антимуноу „Зајача“ 0,16 % олова. У овом последњем узорку нађено је гравиметрски по сулфатној методи 0,18 % олова.

И з в о д

Разрађена је брза метода за одређивање олова и антимона у металном антимуону. Она се састоји у једновременом квантитативном таложењу антимона и олова на катоди из раствора у сумпорној киселини, која садржи још хидразинсулфат као деполаризатор или смесу хидразинсулфата и винске киселине. Напон на половима износи 1,4 до 1,2 V, а јачина струје опада од 3 A на 0,2 A. Олово се из посебне пробе, пошто се узорак раствори у конц. сумпорној киселини па затим неутрализује, одређује поларографским путем, при чему се као основни електролит употребљава 1 N натријумхидроксид.

Својим професорима Ђ. Сидефановићу и В. Мићовићу захваљујемо и овим путем на интересовању и помоћи у току овог рада.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 30 априла 1958

S U M M A R Y

QUANTITATIVE ELECTROANALYTICAL
DETERMINATION OF ANTIMONY AND LEAD
IN METALLIC ANTIMONY

by

VILIM VAJGAND and DIVNA KOMARČEVIĆ-JEVTIĆ

A method for rapid determination of antimony and lead in metallic antimony is described. Antimony and lead are simultaneously precipitated on the cathode from solution in sulphuric acid which in addition contains either hydrazinesulphate or a mixture of hydrazinesulphate and tartaric acid as anodic depolarizers. The operating voltage is 1,4—1,2 V and the current decreases from 3 A to 0,2 A. Lead from an other sample, after being dissolved in sulphuric acid and the solution neutralized, was determined polarographically using 1 N NaOH as supporting electrolyte.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Received April 30, 1958

Литература

ОДРЕЂИВАЊЕ ПАЛАДИЈУМА БРЗОМ ЕЛЕКТРОЛИЗОМ И МЕТОДА ЗА БРЗУ АНАЛИЗУ ПАЛАДОРА

од

ВИЛИМА ВАЈГАНДА и МИЛКЕ ЖИВКОВИЋ-ЧОБАНОВИЋ

Проучавајући електролитичке методе за одређивање паладијума испитивали смо услове под којима се не само овај метал може брзо и тачно електрогравиметриски одредити већ у исто време и квантитативно одвојити од бакра, кадмијума и цинка као и других састојака у њиховим легурама, а нарочито у паладору.

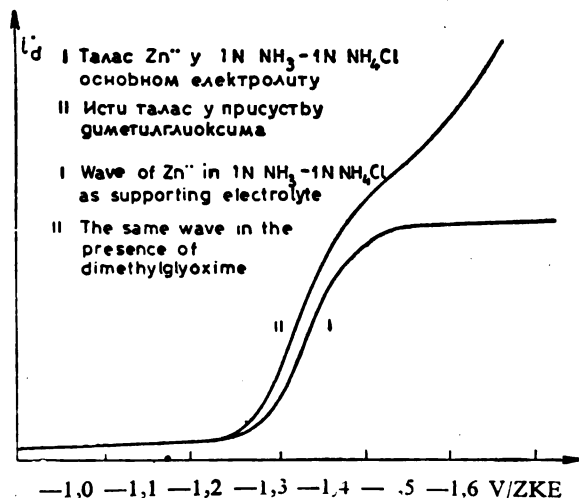
Анализа паладора је од посебног значаја, јер се ова легура данас врло често употребљава као замена злата у зубној техници за прављење мостова, круна и другог. Састав ове легуре варира према намени; тако, лим од нашег паладора садржи 5% злата, 25% паладијума и 70% сребра; изливак од паладора („гус“), мека и тврда жица за лемљење („лот“) 5—6% злата, 45—70% сребра, 22—25% паладијума, 4—16% бакра, 1—3% цинка и до 12% кадмијума.

Као и за многе индустријске производе и легуре, важно је имати брзе и довољно тачне методе за одређивање састава појединих материјала, а у овом случају самог паладора. У досадашњим гравиметриским методама било је потребно при анализама узимати велике количине легуре, а саме анализе су дуго трајале. Ми смо израдили методу за брзу квантитативну анализу малих количина самог паладијума, као и методу за одређивање не само паладијума у паладору, већ и осталих састојака ове легуре.

Растварање паладора обично се врши у азотној киселини, при чему злато заостаје нерастворено. Затим се сребро таложи као среброхлорид, а из преосталог раствора паладијум се издваја диметилглиоксимом. Сва се та три састојка одређују гравиметриски. Пошто се у филтрату налази и диметилглиоксим, једновремено одређивање бакра, кадмијума и цинка поларографским путем не полази за руком из амонијачног регулатора као основног електролита ($1\text{ N NH}_3 + 1\text{ N NH}_4\text{Cl}$). Као што се види из приказаног поларограма, таласи цинка и диметилглиоксима се

растворан, те се раствор мора неутралисати. Зато су поменуте методе неупотребљиве у присуству бабра, кадмијума и цинка. Сигурно одвајање паладијума од бабра постиже се ацетилидном (6) и диметилглиоксимном (2, 3) методом. Одређивање паладијума по ацетилидној методи ограничено је стварањем ацеталдехида у раствору при увођењу ацетилена као и постајањем једног недефинисаног оксидног једињења на повишеној температури, услед чега се талог мора загревати у струји водоника. Диметилглиоксимна метода је веома добра и тачна, али се примењује само за мале количине паладијума (до 0,1 g), јер је талог веома волуминозан и споро се цеди. Да би се избегли недостаци ових метода, ми смо применили електрогравиметриски начин одвајања и одређивања паладијума.

Познато је да се племенити метали у растворима могу лако редуковати било хемиским, било електрохемиским путем. Електрохемиски начин има преимућство над хемиским, што се не уводе нове супстанце у раствор, које у даљем току анализе могу сметати. Паладијум је много позитивнији од бабра, те је могућно



Слика 1 Figure

њихово квантитативно одвајање с ограниченим катодним потенцијалом. Познато је такође да се електролитичким путем добијају најчистији талози и да електрогравиметриске методе за одређивање племенитих метала спадају у најтачније аналитичке методе (*Cu, Ag, Au, Pt*). Ово важи и за паладијум јер је одређивање његове атомске тежине три пута вршено електролитичким путем (7—9), па се та тежина још и данас — после проверавања — употребљава као најтачнија (9). Али и поред свега тога одре-

обрт./мин.) при чему се потенцијал аноде снижава у толикој мери да на њој не долази до издвајања оксида. Електролизу је изводио у 30-процентној сумпорној киселини да би смањено отпор електролита, чиме је и смањено трајање електролизе на 4 часа (за 0,3 g износило је код споре електролизе 10—12 часова). За веће количине потребно му је и дуже време. Електролизу изводи с малом густином струје (0,3—0,5 A/dm^2), јер би се при већим густинама издвајао талог који слабо пријања за подлогу. Талог који аутор добива врло доброг је квалитета, отворено сиве боје и на основу ових података добио је веома тачне атомске тежине.

Одређивање паладијума вршено је и у другим електролитима. У фосфорној киселини добива се веома лош талог, а исто тако у погледу квалитета не задовољавају ни други електролити. *J. Langness* (10) издваја из амонијачне средине 0,2 g паладијума спором електролизом за 12—14 часова. Тек под екстремним условима електролизе (10—20 A , 15—17 V) полази јој за руком да таложене сведе на неколико минута, али добива сунђераст, за аналитичке циљеве неупотребљив талог. *Treadwell* (11) талочи 0,05 g паладијумхлорида из ацетатног регулатора на повишеној температури за 140—220 минута.

Из досада изложеног види се да су постојеће електролитичке методе и сувише дуготрајне, те не могу доћи у обзир за брзе анализе.

Као полазне супстанце узимани су хлориди ($PdCl_2$, $(NH_4)_2PdCl_6$), при чему се није довољно водило рачуна о стварању комплекса, јер се из таквог комплекса метал теже талочи на катоди, а на аноди се овај комплекс оксидује при релативно ниском анодном потенцијалу према једначини:



На овај начин се при електролизи ствара редокс-регулатор што знатно успорава издвајање на катоди. Исто тако у току саме електролизе може се анода и пасивизовати стварањем оксида, као код платине. Пасивизовање се одиграва и у хлоридном раствору с анодом од паладијума (13).

Познато је да се употребом деполаризатора анодни потенцијал може снижити чиме се пружа могућност да се горе поменуте тешкоће елиминују.

У досад описаним методама нигде се не помиње употреба деполаризатора. Међутим, примењујући погодни анодни деполаризатор и одређујући услове електролизе, нама је пошло за руком да време издвајања паладијума знатно смањимо и да тиме решимо проблем брзог одређивања паладијума како за себе тако и у паладору.

Експериментални део

Одређивање паладијума електрогравиметриским путем

За разлику од других аутора (8, 9) ми смо у нашим радовима употре-

вршином (150 cm^3) и малим растојањем електрода што омогућава веће густине струје, а исту напонску разлику. Ипак, употребом ових електрода, при проваравању *Amberg*-ове методе, за таложење 0,1078 g паладијума било је потребно 240 минута.

Претпоставили смо да овако дуго трајање електролизе потиче од специфичног анодног понашања паладијума: грађења комплекса с хлоридом и оксидација тога комплекса на аноди, као и пасивизовања електроде.

Пошто нисмо наишли на друге податке у литератури, приступили смо систематском испитивању ових појава. Стога смо вршили одређивање напона разлагања, анодног и катодног потенцијала при разним густинама струје. Као електролите употребљавали смо разне киселине: 2 *N* сумпорну, 2 *N* хлороводоничну и 2 *N* азотну киселину у присуству 0,05 g паладијума енергично мешајући раствор. Том приликом смо запазили да се, електролизом паладосулфата, на аноди при неком потенцијалу појављује црвеномрк оксид паладијума, који се моментано раствара у присуству анодних деполаризатора (алкохола, оксалне киселине, водоникпероксида и хидразинсулфата). Али раствор се ускоро замути и издваја се мркоцрн талог који потиче од редукованог метала. Очигледно, електролиза под тим условима не може бити квантитативна и зато смо више пажње посветили растворима који су садржавали хлориде.

Одређујући напон разлагања паладохлорида у хлороводоничној киселини запазили смо да се после извесног анодног потенцијала јавља нестабилност напона и велики скокови потенцијала, што указује на пасивизацију аноде. Додатком анодних деполаризатора та појава се уопште не дешава, нема је чак ни при већим густинама струје, а отклања се и мућење раствора, те се паладијум брзо таложи, што се познаје по ишчезавању црвенкастомрке боје првобитног раствора. Ово се може тумачити тиме што се комплекс паладијума и хлорида не редукује лако у присуству јачих редуccionих средстава. Ово се јасно види из приказаних кривих, јер се и код једних и код других помера потенцијал према негативним потенцијалима за око 200 *mV*, у случају када раствор садржи и хлоридне јонове. Занимљива слика добива се у анодним процесима. Тако, у 2 *N* хлороводоничној киселини анодни напон се не мења додатком алкохола, што значи да се паладијум пре оксидује од алкохола. Ако се пак раствору паладосулфата додаје алкохол, анодни потенцијал се смањује, на аноди се врши оксидација алкохола и због тога се не може створити оксид паладијума.

Пошто померање како анодних тако и катодних потенцијала зависи од концентрације супстанци што граде комплекс (хлорид), ми можемо регулисањем концентрације добити и такве вредности потенцијала, да се на аноди претежно оксидује алкохол, а да концентрација хлорида буде ипак довољна за одржавање паладијумових јонова у комплексу, те да се редуција до метала не врши. Слична интерпретација може се дати и за друге деполаризаторе. Од свих употребљених деполаризатора алкохол даје најбоље резултате.

Криву катодног потенцијала за хлоридни раствор који садржи и алкохол нисмо могли тачно одредити, јер се услед таложења паладојонова, катодни потенцијал брзо помера према негативним вредностима, те одговарајућа крива има само оријентациони карактер. Из добивених кривих може се закључити да се паладијум, у присуству хлорида као супстанце што гради комплекс и алкохола као деполаризатора, може одредити. Било је важно наћи најповољнији електролит и радити са што мањом концентрацијом хлорида да се електролиза не би сувише продужила.

Ми смо стога наградили нормалан раствор паладијума растварајући паладохлорид у води (р.а. фирме *Erba*) и раствор слабо закиселили хлороводоничном киселином да би се спречила хидролиза талоба. Концентрацију раствора смо одредили помоћу диметилглиоксима, а електролиза је вршена с апаратуром по *Fischer*-у.

У табеларном прегледу је дато неколико карактеристичних анализа и при томе се показало да су резултати у 2 *N* H_2SO_4 тачнији него у 30% -ној киселини. Раствори могу садржавати и извесну количину азотне киселине што је од посебног значаја, јер при анализи паладога

При свим овим радовима температура раствора била је 65° , јачина струје $0,2-0,4 A$ и одржавана је константном, напон на почетку електролизе $0,8-0,9 V$, а електролиза траје свега $20-30$ минута. Ако се раствор загрева електролиза се продужава и при већим густинама струје. Најбољи се резултати добивају ако се на повишеној температури у присуству алкохола катодни потенцијал ограничи на $0,39 V/H$ јер при томе не долази до издвајања водоника.

Ако се повећава јачина струје добивају се веома добри резултати и поред погоршавања квалитета талога. Испитивали смо и дужину трајања електролизе према количини одмерене супстанце и успели смо да скоро $0,5 g$ паладијума таложимо за 1 час с грешком од $0,3 mg$ што процентуално износи $0,06\%$.

Таблица 1 Table

Одмерено $g Pd$ Weight of Pd (Sample) in g	Електролит Electrolyte	Јачина струје у A Current streight in A	Трајање у минут. Duration in minutes	Издвојени Pd у g Precipitated Pd in g	Грешка у mg Error in mg	Примедба Remarks
0,1078	30% H_2SO_4	0,2	240	0,1086	0,8	Рађено без депол. Рађ. с огр. кат. потенц. ($0,39 V/H$)
0,1274	2 N H_2SO_4	0,4—0,0	20	0,1275	0,1	
0,1444	"	0,3	20	0,1444	0,0	
0,1444	"	0,3	20	0,1450	0,6	
0,1444	"	0,4	20	0,1444	0,0	
0,1193	1,65 N H_2SO_4	0,3	20	0,1194	0,1	
0,1193	"	0,3	20	0,1193	0,0	
0,1193	2 N HNO_3	0,3	20	0,1192	-0,1	
0,1193	"	0,3	20	0,1192	-0,1	
0,1193	2 N HCl	0,3	20	0,1194	0,1	
0,1193	"	0,3	20	0,1192	-0,1	Сивкастоцрни талог Црн талог Накн. додато још 15 ml алкохола
0,0688	2 N H_2SO_4	0,3	15	0,0687	-0,1	
0,1193	"	0,5	15	0,1194	0,1	
0,1193	"	0,8	10	0,1194	0,1	
0,4586	"	0,3—0,5	60	0,4583	-0,3	
0,4693	"	0,5	25	0,4690	-0,3	
0,0250	2 N H_2SO_4 + 2 капи сс HCl	0,4	20	0,0250	0,0	
0,0250	2 N H_2SO_4	0,4	20	0,0246	-0,4	
0,0513	$PdSO_4$ + 2N HCl + оксална кис.	0,3	15	0,0509	-0,4	
0,1444	$PdCl_2$ + 2N H_2SO_4 + оксална кис.	0,3	20	0,1445	0,1	
0,1444	"	0,3	20	0,1444	0,0	

Анализе 2—18 садржавале су као деполаризатор $15 ml$ 96% -ног алкохола.

Укупна запремина раствора износила је $220 ml$, температура 65° , напон на почетку електролизе $0,8-0,9 V$. Отступање од ових услова наведено је у колони „Примедба“.

Ови резултати показују да се одређивање паладијума у присуству алкохола може извршити у 2 N сумпорној, азотној и хлор-

Присуство деполаризатора и хлорида неопходно је као што смо већ раније истакли. Ако нема хлорида, раствор се под утицајем деполаризатора замути и резултати су нижи, као што се то види из таблице 1. При анализама се не добивају добри резултати ни онда, ако се као деполаризатор узима оксална киселина и ради са сулфатом. Али чим се раствору дода хлороводонична киселина или се пође од паладохлорида, резултати су добри. Према томе осим алкохола може се употребити и оксална киселина као анодни деполаризатор, али само онда када раствор садржи и хлориде.

На основу ових резултата, за разлику од података наведених у литератури, јасно је да се употребом погодног анодног деполаризатора (алкохол, оксална киселина, хидразинсулфат) и хлорида могу извршити тачна одређивања из разних електролита при разним густинама струје и то за веома кратко време, при чему треба избегавати претеране количине хлорида и веће густине струје, јер се тиме добива црн талог.

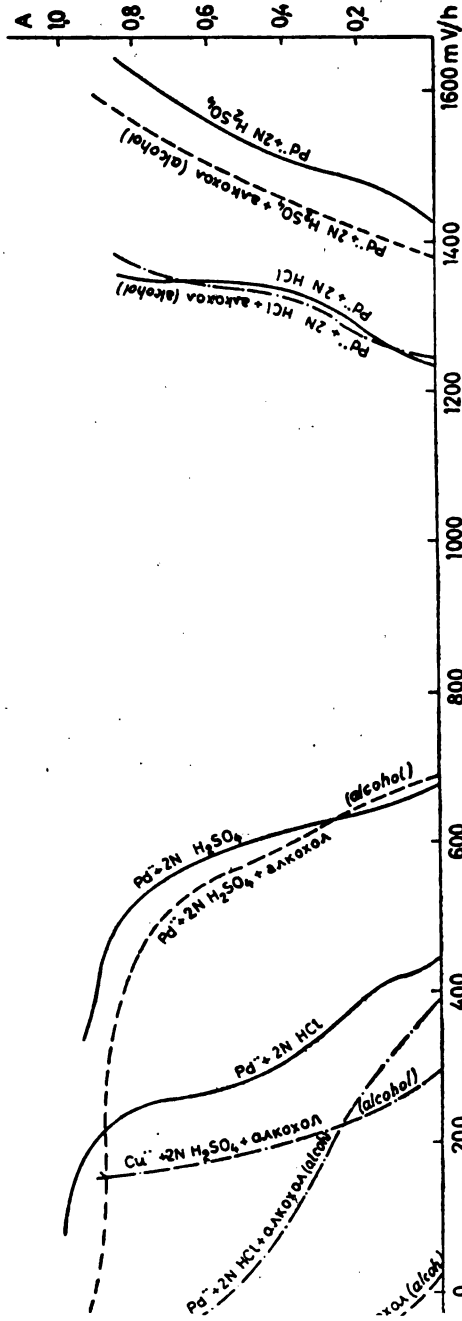
Ограничавањем катодног потенцијала на 380, односно 430 mV/H , ми смо добили ефекат искоришћења струје (укључивањем сребрног кулометра у коло) 73, одн. 86 %, а *Amberg* је својом методом, под најбољим условима, добио 40 до 70 %.

Одвајање паладијума од бакра

По подацима из литературе (14) одвајање паладијума од бакра, сребра и живе може се извршити електрограмметријским путем само у калијумцијанидном раствору у коме се не таложи паладијум за разлику од других метала. Овај начин одвајања није могао доћи у обзир, стога смо горњу методу за одређивање паладијума применили и за одвајање од бакра. Разлика у нормалним потенцијалима између паладијума и бакра довољно је велика (0,5 V), те би се према томе паладијум први таложио. Међутим додатком хлорида потенцијал паладијума постаје негативнији и приближава се потенцијалу издвајања бакра. Ово се види из слике 2, где испрекидана линија претставља потенцијале издва-

јања бакра на катоди, а узајамни положај кривих показује да се у 2 N хлороводоничној киселини бакар и паладијум морају заједно таложити. Али, ако концентрацију хлорида у раствору смањимо, потенцијал издвајања паладијумових јона постаје позитивнији и онда постоји могућност да се ограничавањем катодног потенцијала одвоји паладијум од бакра.

После неколико неуспешних покушаја с деполаризаторима, с хидразинном или алкохолом, утврдили смо да је одвајање могућно, ако се катодни потенцијал ограничава на око 0,4 V/H . Даље снижење катодног потенцијала није се могло извршити, јер се при томе таложи и бакар. Као што се из таблице 1 види на том ограниченом катодном потенцијалу се паладијум може квантитативно одредити, па и одвојити од бакра (табл. 2), независно од тога



Слика 2. Figure

у разблаженијој киселини бољи. При томе је додата скоро иста количина бакра колико је било и паладијума, дакле много већа но што се обично налази у паладору. Одвајање се врши брзо, за 20—30 минута, при чему се јачина струје постепено смањује од 0,4 до 0,0 *A*.

Таблица 2 Table

Одмерено g Pd Weight of Pd in g	Електролит Electrolyte	Огр. кат. пот./H Restricted cathode potential/H	Издвојени Pd у g Precipitated Pd in g	Грешка у mg Error in mg
0,1444- 0,15 g Cu	2 N H ₂ SO ₄	0,35	0,1450	0,6
0,1274- 0,15 g Cu	"	0,40	0,1279	0,5
0,1135- 0,1 g Cu	30% H ₂ SO ₄	0,39	0,1142	0,7
"	"	0,44	0,1138	0,3
"	"	0,44	0,1140	0,5
0,1444- 0,1 g Cu	2 N H ₂ SO ₄	0,39	0,1441	—0,3
"	"	0,39	0,1448	0,4
"	"	0,39	0,1444	0,0
"	"	0,39	0,1445	0,1
"	"	0,39	0,1443	—0,1

Као што се из ових резултата види, на овај начин је реализовано и квантитативно одвајање паладијума од бакра и дата могућност за брзо одређивање и анализу паладора.

Анализа паладора

На основу свега досад изложенога анализа паладора може се извршити на следећи начин:

Одмери се 0,2 g легуре, раствори у 10—15 ml конц. азотне киселине, највећи део киселине се даљим загревањем испари, разблажи се водом до 150 ml и декантацијом се одвоји нерастворно злато. Из филтрата се таложу сребро помоћу 0,2 N хлороводоничне киселине, при чему се хлорид не сме додати у великом вишку (око 8 ml). Таложње се врши на температури до 70°, остави да се охлади на обичној температури и цеди се на стакленом гучу (G-4). Филтрату се дода око 12 ml конц. сумпорне киселине, 15 ml алкохола и толико воде да запремина буде 220 ml. Раствор се загреје на 65° и паладијум електролитички одвоји од осталих елемената. При томе се потенцијал ограничава на 0,39 V према водониковој електроди (спрезањем катоде с меркуросулфатном електродом). Реакција је завршена кад жућкастомрка боја раствора ишчезне и струја опадне на нулу. Електрода се суши неколико минута на 105° и после хлађења се мери.

Заостали електролит се скоро потпуно неутралише натријумхидрокси-дом, пренесе у нормални суд од 250 ml и из аликвотног дела (10—15 ml) поларографски одређују бакар, кадмијум и цинк. Као основни електролит употребљава се 1 N NH₃ - 1 N NH₄Cl у који се додаје натријумсулфит, да се веже кисеоник, и 3—4 капи 1%-ног раствора желатина да би се сузбило максимум

Поларографска одређивања вршена су на поларографу Radiometer PO-3 и резултати анализа неких паладора дати су у табlici 3.

Таблица 3 Table

Назив легуре The alloy	Одмерено супст. у g Weight of sample in g	Au у Au in %	Ag %	Pd %	Cu %	Cd %	Zn %	Збир % Total in %
Pd-лим	0,2950	5,10	69,88	24,92				99,90
"	0,2021	4,99	69,61	24,89				99,70
"	0,2468	5,02	70,09	24,47				99,58
лот - тврди	0,2008	5,67	54,04	22,01	9,41	7,27	0,79	99,20
лот - меки	0,2010	5,77	45,65	21,49	11,92	12,83	1,87	99,53
паладор	0,2230	4,93	53,46	25,15	15,44	—	0,99	99,99

Тачност поларографског одређивања може се повећати, ако се раствор после електролизе концентрује на малу запремину и узме већи део за анализу. Када легура садржи веће проценте бакра, тачност се може повећати тиме што се после одвајања паладијума и бакар електрогравиметриски одређује с ограниченим катодним потенцијалом (14, 16). За одвајање бакра од кадмијума у електрогравиметрији не постоје никакве тешкоће, јер се њихови нормални потенцијали разликују за 740 mV, а тако исто ни за водоник, јер се он ослобођава на баку с доста великом супертензијом (0,3—0,35 V), па се ограничавањем катодног потенцијала на $-0,25 V/H$ његово издавајање може потпуно спречити. Сама анализа траје врло кратко време, јер легуре садрже мале количине бакра.

И з в о д

Приказано је одређивање паладијума брзом електролизом као и његово одвајање од бакра и дата је метода за брзу анализу паладора.

Одређивање паладијума брзом електролизом врши се из раствора паладохлорида у присуству 2 N сумпорне, хлороводоничне или азотне киселине и 7—8 запр. процената алкохола. Електролиза се изводи на температури од 65° уз мешање раствора, с напонском разликом од 0,8—0,9 V и јачином струје од 0,2—0,5 A. При томе се количине од 0,1—0,15 g паладијума могу сталожити за 20 до 30 минута, за разлику од других електрогравиметриских метода, описаних у литератури, код којих се исте количине паладијума одређују према условима за 2 до 14 часова.

Одвајање паладијума од бакра врши се ограничавањем

Примењујући описане методе паладијум се у паладору (легура паладијума, сребра, злата, евент. бакара, кадмијума и цинка) одређује много брже него диметилглиоксимном методом, која је спора због цеђења и сушења талога. На овај начин је гравиметриска замењена много бржом електрогравиметриском методом, при чему се три преостала елемента (бакар, кадмијум и цинк) могу одједном одредити поларографским путем.

Нашим професорима *Б. Стефановићу* и *В. М. Мићовићу* захваљујемо и овим путем на помоћи и интересовању за овај рад. Такође изражавамо захвалност Управи Фабрике фармацеутских и хемиских производа „Галеника“ на пруженој материјалној помоћи.

Природно-математички факултет

Хемиски институт

Београд

Примљено 9 маја 1958

Фабрика фармацеутских и хемиских производа

„Галеника“

Београд

S U M M A R Y

RAPID ELECTROGRAVIMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM AND A NEW METHOD FOR RAPID ANALYSIS OF PALLADOR

by

VILIM VAJGAND and MILKA ŽIVKOVIĆ-ČOBANOVIĆ

Rapid electrogravimetric determination of palladium, its separation from copper, as well as the method for rapid analysis of pallador (alloy which contain 5—6 % Au, 45—70 % Ag, 22—25 % Pd, possibly 4—16 % Cu, 0—12 % Cd and 1—3 % Zn) have been described in the present work.

1) Rapid electrogravimetric determination of palladium has been effected from solutions which contain palladium chloride, 2 N sulphuric (or hydrochloric or nitric) acid and 7—8 % ethyl alcohol. The determinations were carried out while stirring the solutions at temperature of 65°, the operating voltage being 0,8—0,9 V and the current strength 0,2—0,5 A. By this method quantities ranging from 0,1 to 0,15 g of palladium have been precipitated for 20—30 minutes, contrary to other electrogravimetric methods described so far, in which the same amounts of palladium were determined for 2—14 hours depending on experimental conditions.

3) By applying the methods described under 1) and 2), the determination of palladium in pallador could be effected in much shorter time than by dimethylglyxime method. Thus, the latter method which is slow due to the filtrating and drying of the precipitate, is replaced by a much quicker electrogravimetric method, and from the filtrate obtained after the separation of palladium, the three remaining elements (Cu, Cd, Zn) can be determined simultaneously, by the polarographic method.

Experimental procedure: 0,2 g of palladium were dissolved in 10—15 ml of nitric acid, most part of the acid was evaporated, the residue diluted with water and the undissolved gold separated by decantation. From the filtrate silver was precipitated by addition of 0,2 N hydrochloric acid in a small excess. Precipitated silver chloride was filtrated and 12 ml of conc. sulphuric acid and 15 ml of ethyl alcohol were added to the filtrate and then the solution diluted to about 220 ml. The solution obtained was heated to 65° and palladium precipitated electrolytically. The operating cathode voltage was restricted to 0,39 V compared with the normal hydrogen electrode by junction of cathode with mercury sulphate electrode. The end of the reaction was noticed by the deappearance of yellow-brown colour and the decrease of current to zero. The electrode was dried for some minutes at 105°, cooled and weighted.

The remaining solution was almost completely neutralised by addition of sodium hydroxide, poured into a normal volumetric flask of 250 ml and copper, cadmium and zinc were determined polarographically, from 1 N NH_3 - 1 N NH_4Cl as supporting electrolyte after the addition of sodium sulphate and some drops of 1% gelatine.

Faculty of Sciences
Institute of Chemistry
Beograd

Recuved Mai 9, 1958

Pharmaceutical-chemical Products Manufactures
„Galenika“
Beograd

Литература

- 1) *Tredvel, F. P.*, Kvantitativna hemiska analiza, 1952, Beograd, str. 196
- 2) *Scott, W. W.*, Standard Methods of Chem. Analysis, 1939, Technical Press Ltd. London, p. 724
- 3) *Vogel, A. J.*, Quantitative Inorganic Analysis, 1951, London, Longmans Green and Co., p. 444
- 4) *Berl, E., Lunge, E.*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin, 1932, J. Springer, Vol. II, S. 1186
- 5) *Passel...* 1932 Paris Masson et Cie. Vol

- 13) Müller, E., Z. Elektrochem., **34**, 177, 178, 745 (1928); **36**, 181 (1930)
- 14) Fischer, A., Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart, F. Enke Verlag, 1908, S. 210, 207
- 15) Kolthoff, I. M., Lingane J. J., Polarography, 1952, New York, Interscience Publishers, Vol. II
- 16) Schleicher, A., Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart, F. Enke Verlag, 1947, S. 135.

СПЕКТРОХЕМИСКА АНАЛИЗА ПЕПЕЛА ЈЕДНЕ БИЉКЕ ИЗ ОХРИДСКОГ ЈЕЗЕРА

од

СЛОБОДАНА РИСТИЋА и ДАМЈАНЕ ВУКАНОВИЋ

У неким приобалним деловима Охридског Језера расте у знатним количинама једна биљка, нека врста језерске траве — *Rotamogeton patans* (породица *Helobiae*), која се састоји из дугих сочних стабљика, чији сплетови у облику струкова израслих са језерског дна и дугих по неколико метара залазе покаткад и даље од обале. За време бура на језеру ови струкови бивају кидани и избацивани таласима на обалу, тако да се местимично налази на велике гомиле ове језерске траве, која у многоме потсећа на сличне морске корове („sea weed“). У Енглеској и Француској је поодавна позната права индустрија у вези са коришћењем ових необичних природних сировина са покаткад драгоценим микро-елементима као споредним састојцима. Руковођени аналогijом са овим познатим случајевима морских алги — корова, у којима се нарочито садржај халогена показао као научно и практично важан, пришли смо проучавању микроелемената у овој биљци, обраћајући пажњу нарочито на присуство алкалних метала, које би за овакве слатководне биљке могло бити из више разлога интересантно. За ову сврху се спектрохемиска метода природно наметнула као најподеснија, како по својој високој осетљивости и брзини рада, тако и по поузданости и специфичности.

Флора, као и фауна Охридског Језера показује извесне одлике, покаткад скоро јединствене у свету, о којима је код нас доста писано. У радовима *С. Сijanковића* који се одавно бави проблематиком овог језера (1) о овоме се може наћи више. Узорке охридског *Rotamogeton*-а прикупио је један од коаутора (*С. Р.*) приликом једног летњег бављења на Охриду. Овде треба, можда, поменути као интересантно још и то, да се према исказима мештана, чак ни у свежем стању, врло сочне стабљике ове биљке не могу употребити као сточна храна. Имајући у виду са друге стране, да биљка расте у знатним количинама на неким местима, тако да се чак и пристанишна подручја морају с времена на време од ње очистити, морало је бити интересантно и са економске практичне

Припрема проба и одређивање њејела. — Што чистији узорци горњих делова стабљика са лишћем биљке прикупљени су што даље од обале, јер су иначе биљке непосредно уз обалу осетно зашрпане споља, покаткад и дебљим инкрустацијама кречњачког материјала који се не може отстранити ни темељним испирањем водом. Биљни материјал са таквим инкрустацијама мора дати, очигледно, знатно већу количину пепела приликом калциновања (види податке под II, табл. 1). Осушена на сунцу, биљка је претстављала

Таблица I Tableau

Преглед извршених одређивања пепела Potamogeton natans-a из Охридског Језера
Les résultats des determinations des cendres du Potamogeton natans du Lac d'Ohrid

Ознака пробе Numéro d'échantillon	Одмерено супстанце у g Quantité de substance pesée en g	Добивено пепела у g Quantité obtenue des cendres en g	Садржај пепела у % Taux des cendres %	Средња вредност садржаја пепела у % Le taux moyen des cendres %	
I	1	0,8422	0,0987	11,72	12,18
	2	1,1960	0,1416	11,84	
	3	0,7793	0,0972	12,47	
	4	0,7729	0,0974	12,60	
II	5	11,1002	2,0059	18,07	19,64
	6	2,7636	0,5540	20,03	
	7	8,6002	1,7908	20,83	

основни полазни материјал, који се, чуван у стакленом суду, одржавао годинама непромењен. У овако осушеном стању, биљка показује пријатан мирис који донекле потсећа на мирис чаја. — За одређивање пепела, овако осушени материјал је још сушен 10—15 минута у сушници до 110°, измрвљен у стакленом авану у фини прах, одмерен у теглице и спаљен на температури испод 500° (дужим загревањем у електричној пећи). Добивени пепео био је бео и растресит, па је само приликом неопрезнијег загревања показивао тенденцију ка агломерацији („синтеровану“), добијајући том приликом и слабо, мрко-црвенкасто обојење. У табл. 1 дат је преглед извршених одређивања пепела за неколико посебно рађених проба, при чему пробе из групе I претстављају нарочито брижљиво одабрани материјал, док су оне из групе II рађене са материјалом без готово икаквог одабирања.

Спектрохемишко испитивање њејела лучном и варничном ексцитацијом између угљених електрода. — Пепео биљке, добивен на описани начин, и то првенствено из узорак групе I, стављен у релативно плитак кратер угљене електроде, ексцитиран је једносмисленим луком (220 V, 5—10 A), и кондензованом варницом (8—10 kV; 0,005 μ F и 2—6 mH), па је после већег броја проба, лучна ексцитација између угљених електрода одабрана као најпогоднија за даљи рад.

Снимања извршена на тај начин у области од 2000—9000 Å, користећи углавном Pford-ов фотоматеријал — осим у области блиског инфрацрвеног са. 7800—8700 Å, где је коришћена и Gevaert-ова плоча Scientia 52 A 86, — доказала су присуство знатног броја елемената, међу којима је, већ и по броју линија, доминирало гвожђе. На спектрограмима 1—3 виде се неки

тивна процењивања присутних концентрација, izvršena na osnovu *Harvey-Hasler*-ove metode (2) и методом *Spex*-стандарда (3). Овде су потпуности ради унети и резултати пламенофотометриског одређивања за литијум, натријум, калијум и калцијум.

Таблица 2 *Tableau*Спектрохемијска анализа пепела *Potamogeton natans*-а из Охридског Језера(Преглед резултата — *Résumé des résultats*)L'analyse spectrochimique des cendres de *Potamogeton natans* du Lac d'Ohrid

Одређивани елементи Elements déterminés	Хаслер—Харвеј Hasler—Harvey %	Spex-стандард Spex-standard %	Пламено-фотомет. Photometric à flamme %	Усвојена средња вредност Valeur moyenne adoptée %
<i>Li</i>	0,1—1,0	>0,1	0,21	0,21
<i>Na</i>	3—30	≥0,1	7,0	7,0
<i>K</i>	3—30	≥0,1	18,0	18,0
<i>Rb</i>	0,001—0,01	0,01		0,005
<i>Cs</i>	—	—		—
<i>Be</i>	—	—		—
<i>Mg</i>	1—10	≥0,1		~2
<i>Ca</i>	1—10	≥0,1	2,5	2,5
<i>Sr</i>	0,1—1	0,1		0,1
<i>Ba</i>	0,03—0,3	0,05		0,05
<i>Al</i>	0,3—3	≥0,1		~1
<i>Fe</i>	0,1—1	>0,1		~0,5
<i>P</i>	0,03—0,3			~0,2
<i>Si</i>	1—10	≥0,1		~2
<i>Mn</i>	0,1—1	>0,1		~0,5
<i>Cu</i>	0,003—0,03	0,1		0,01
<i>Ni</i>	0,003—0,03	0,01		0,01
<i>Ag</i>	0,001—0,01	0,005		0,005
<i>B</i>	—	—		—

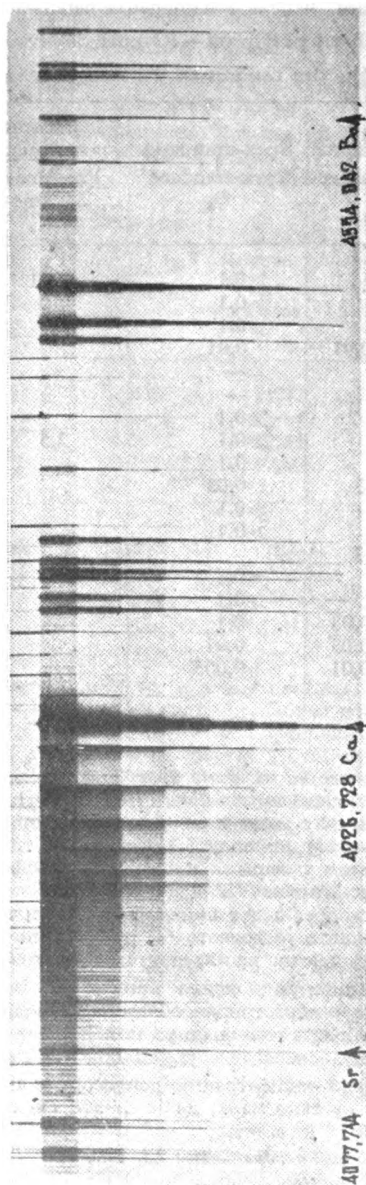
Хемиско испитивање на важније присутне анијоне извршено је растварајући пепео у разблаженим киселинама (HCl , HNO_3), где се овај растварао скоро потпуно, остављајући мање количине нерастворне силицијумове киселине (SiO_2) и алуминијумтриоксида (Al_2O_3). Осим трагова сулфата констатовани су хлориди, затим у осетним количинама фосфати и, наравно, карбонати. Ово хемиско испитивање је послужило као контрола за могућност пламенофотометриског одређивања алкалија и калцијума, који су овде били од посебног значаја, пошто је познато (4) да извесни анијони могу имати покаткад сасвим осетно дејство на интензитете пламенофотометриске емисије.

Одређивање силицијумдиоксида вршено је из пепела превођењем силицијумове киселине у нерастворан облик на уобичајен начин и жарењем, док је одређивање карбоната извршено уз помоћ једне модификације *Bunsen*-овог апарата, на основу ослобађања угљендиоксида дејством јаче киселине.

Овде констатоване концентрације депресорски активних анијона, сулфата и фосфата, биле су тако мале, да је њихов евентуални интерферентни утицај био занемарљив.

Пламенофотометриско одређивање *Li*, *Na*, *K* и *Ca*. — За ова одређивања коришћен је основни раствор добивен на следећи начин: пепео биљке растворен је у разблаженој хлороводоничкој киселини, отфильтрован, па

Од овог основног раствора узимане су појединачне пробе, евентуално још концентрационо прилагођене оптималној области за непосредно пламенофотометрисање на нашем EEL-овом пламеном фотометру (Evans Electro-selenium Limited). Коректуре за евентуалне интерферентне утицаје присутних количина фосфатног и сулфатног јона нисмо вршили с обзиром да су хемиска испитивања показала да су ове концентрације толико мале, да

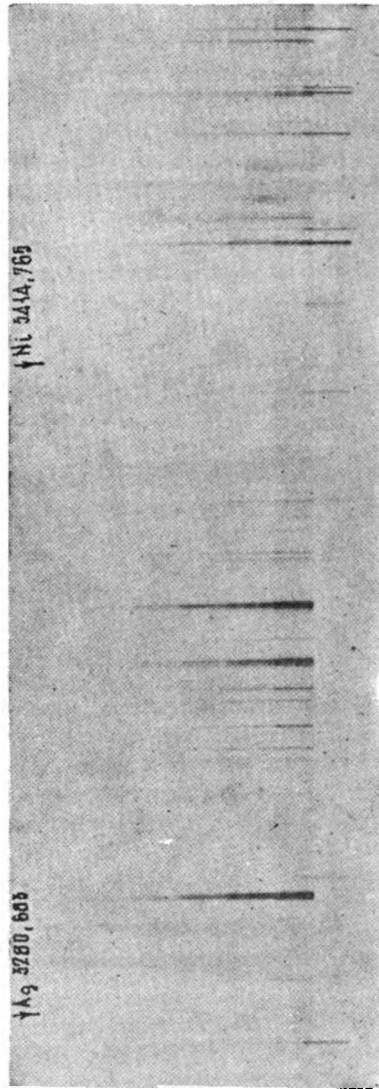


Слика 1 Figure

извесно леже изван области могућих осетних утицаја на овде одређиване елементе.

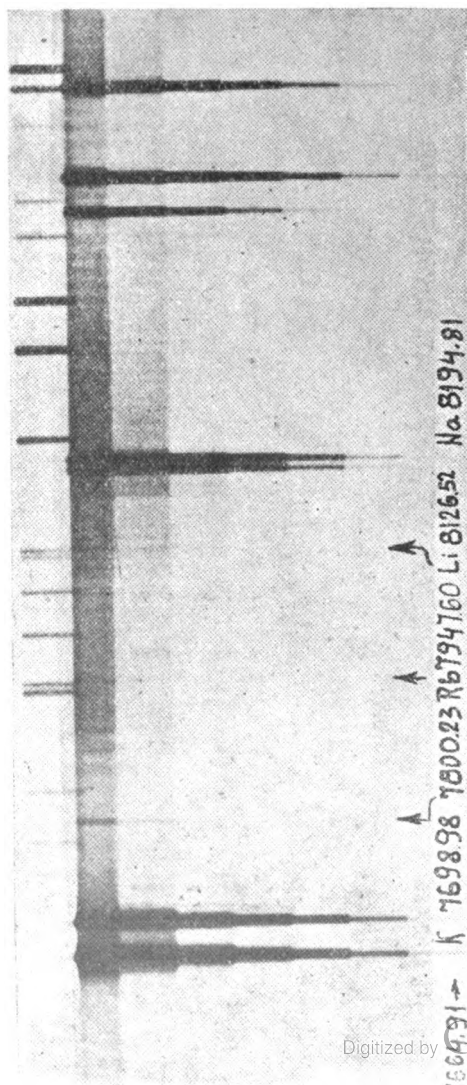
Резултати пламенофотометриског одређивања *Li*, *Na*, *K* и *Ca*, овако извршеног, скупљени су у таблци 2.

Резултати и њихова дискусија. — Као што се из података види, садржај пепела ове језерске биљке, ма колико она у живом стању изгледала лишена неког упадљивог минералног супстрата (с



обзиром на врло високи проценат воде у њеном веома сочном материјалу), не отступа нарочито много од садржаја типичних копнених биљака, када се обрачуна на суву супстанцу (5).

Спектрохемиска анализа пепела открива ипак релативно богатство разних микроелемената, што је с обзиром на не нарочито изразиту минерализацију воде Охридског Језера, важан податак. Очигледно је да биљка у оквиру свог нормалног метаболизма врши неко селективно скуљачко дејство, јер су констатоване



концентрације неких елемената превисоке за обичне садржаје у језерској води. Акумулирање гвожђа, литијума, калијума, натријума и фосфата у овом смислу је несумњиво карактеристично, јер је од неколико стотина укупно посматраних линија око 60 % линија гвожђа, док су, са друге стране, линије фосфора, иначе не нарочито осетљиве (по својој основној, базичној осетљивости), ипак доста јасно видљиве на спектрограмима. У коликој мери је количина овде присутног литијума неуобичајена, може се проценити из података о садржају литијума у пепелу дувана јапанског и америчког порекла, где је напр. *Yamagata* (1950) (6) нашао просечно само $1,8 \cdot 10^{-4} \% Li$.

Присуство свих алкалија (осим цезијума) и свих земноалкалија (осим берилијума и радијума), као и доказани трагови, нарочито сребра, бакра и никла, свакако претстављају посебан интерес, јер се нарочито алкалије у оваквим концентрацијама тешко могу да јаве као „спољашње нечистоће“, задрљања, док су они други елементи из прелазних серија метала, доста неуобичајени као спољашње нечистоће. У вези са присутном количином рубидијума, нац налаз је у сагласности са опсежним истраживањем тог елемента у биљкама од стране *Боровик-Романове* (7) и *G. и D. Bertrand*-а (8). Што се тиче отсуства цезијума, који упркос бржљивог испитивања нисмо могли доказати, ово се не слаже са тврђењем *G. и D. Bertrand*-а (9), али се може можда схватити на основу *Bosmer*-ове констатације (10) скоро тоталног отсуства цезијума код свих изразито површинских вода (11).

Засад је тешко рећи са више одређености, да ли се овде може помишљати и на нека практична искоришћавања с обзиром да нема података ни процена о тоталним количинама и годишњим приносима овог материјала. У овом смислу овде би могао бити нарочито интересантан необични проценат литијума (0,2 %) поред иначе мање необичног процента калијума (18,0 %). Не може се са сигурношћу извести закључак ни о томе, да ли овде постоји можда неки изразито неуобичајен случај метаболизма код ове биљке, пошто се не располаже још компаративним подацима из других локалности. Овде је ипак довољно, ако је овим саопштењем макар само и наглашен практичан и научни интерес оваквих проблема. Боље могућности за узимање узорака, као и детаљнија испитивања моћи ће, после овог, лакше да допринесу решењу овде само егзактно постављеног проблема.

Пламенофотометријска одређивања су дала задовољавајуће резултате за *Li*, *Na*, *K* и *Ca*, који извесно спадају у редовне и важније састојке биљних материјала. Интерферентни утицаји нису овде дубље проучавани, пре свега што је однос присутних елемената такав, да се једва може говорити о неком специфичном посебном ефекту одређених елемената. Пламенофотометријски одређене вредности за наведене елементе стоје у релативно доброј сагласности са вредностима како су дефинисане *Hasler-Harvey*-евом методом и методом *Spex*-стандарда. Може се без много резерви-

главна метода за масован, рутински рад, јер се после једном добро дефинисаних услова рада и савесно одређених аналитичких критеријума врло велики број проба може урадити сасвим егзактно, репродуктивно и брзо.

И з в о д

1) Извршено је одређивање пепела и његово спектрохемишко испитивање за биљку *Potamogeton pectinatus* из Охридског Језера, која тамо расте у већим количинама као језерски коров.

2) Између петнаестак спектрохемишких (у једносмерном луку) детектованих елемената, нарочито се својим неуобичајеним процентом истичу *Fe*, *P*, *Rb* и *Li*.

3) Пламенофотометриски је одређен садржај *Li*, *Na*, *K* и *Ca* па је утврђено да је проценат *K*, *Na* и *Li* знатан.

4) Већ на основу ових података може се тврдити да биљка дејствује као селективан скупиљач алкалија, фосфора и гвожђа, чиме учествује како у економици расположивих биохемијских важних елемената овог језера, тако и у геохемији читавог уједно подручја захваћеног Охридским Језером.

Природно-математички факултет
Физичкохемишки завод
Београд

Примљено 5 децембра 1958

Институт за нуклеарне науке
„Борис Кидрић“
Београд-Винча

R É S U M É

L'ANALYSE SPECTROCHIMIQUE D'UNE PLANTE AQUATIQUE DU LAC D'OHRID

par

SLOBODAN RISTIĆ et DAMJANA VUKANOVIĆ

Les cendres d'une plante aquatique qui se trouve en abondance dans les eaux avoisinantes la côte du lac d'Ohrid ont été soumises à une analyse spectrochimique. L'incinération étant faite à une basse température $< 500^{\circ}$ pour éviter les pertes en éléments volatils, la méthode était en état de détecter toute une série d'éléments. par-

Romanova, étant donné le caractère spécial du milieu où la plante a pri son développement. Les aspects et les possibilités en vue d'une utilisation possible de cet intéressant matériel végétal ont été esquissés grossièrement.

Faculté des Sciences
Institut de Chimie Physique
Beograd

Reçu le 5 Decembre 1958

Institut des Sciences nucleaires
„Boris Kidrič“
Beograd—Vinča

Литература

- 1) *Сїтанковић, С.*, Охридско Језеро и његов живи свет, Скопље, Култура, 1957
- 2) *Harvey, C. N.*, Spectrochemical Procedures, Glendale (Calif.), 1950
- 3) *Mitteldorf, A. J., Landon, D. O.*, Appl. Spectroscopy, **10**, 124 (1956)
- 4) *Herrmann, R.*, Flammenphotometrie, Berlin, Springer, 1956
Burriel-Marti, F., Ramirez-Munoz, J., Flame Photometry, Amsterdam, Elsevier, 1957
- 5) *Mitchell, R. L.*, Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials Technical Communication № 44, Commonw. Bur. Soil Sci., 1948
Scharrer, K., Biochemie der Spurenelemente, Berlin, P. Parey, 1944
Боровик-Романова, Т. Ф., Спектрално-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов, Издательство А. Н. СССР, 1956
- 6) *Yamagata, N.*, J. Chem. Soc. (Japan), Pure Chem. Sect., **71**, 288 (1950)
Cf. josh: *Tate, F. G. H., Whalley, H. K.*, Analyst, **65**, 587 (1940)
- 7) *Borovik-Romanova, T. F.*, CR URSS **42**, 216 (1944); **42**, 221 (1944); **43**, 163 (1944); **43**, 168 (1944); **44**, 285 (1944); **44**, 313 (1944)
- 8) *Bertrand, G. et D.*, CR. **219**, 325 (1944); **230**, 343 (1950); **230**, 598, 1553 (1950)
- 9) *Bertrand, G. et D.*, CR. **229**, 453 (1949)
- 10) *Bossuet, R.*, CR (Paris) **200**, 1094 (1935)
- 11) *Русићкић, С., Арсенијевић, С., Милутиновић, В.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 283 (1956)

СПЕКТРОХЕМИСКА И ПЛАМЕНОФОТОМЕТРИСКА АНАЛИЗА НЕКИХ УЗОРАКА СИРОВЕ СОЛИ ИЗ УЛЦИЊСКЕ СОЛАНЕ

од

СЛОБОДАНА РИСТИЋА и ДАМЈАНЕ ВУКАНОВИЋ

Приликом једног свог летњег бављења у улцињској солани, један од коаутора овог саопштења (С.Р.) узео је на лицу места пробе сирове морске соли, добивене током соних берби 1946 и 1947 године (пробе у даљем излагању означене са US-46 и US-47). Спектрохемиско испитивање ових узорака учинило нам се интересантним из два разлога: 1) спектрохемиско контролисање омогућује брз квалитативни преглед и већег броја нечистоћа — микроелемената у продукту, које могу имати и практичног значаја за продукцију и квалитет соли; 2) комбинована, сукцесивна примена лучног и пламеног ексцитирања, која бар код нас није досад у сличним случајевима коришћена, може да послужи за узајамно контролисање ометајућих утицаја појединих елемената једних на друге, пошто се ради о узорцима са релативно простим основним материјалом. Задатак овог саопштења био би, дакле, колико да пружи што подробније податке о квалитативном и квантитативном саставу узорака који ће моћи да буду од користи заинтересованим круговима наше привреде, толико да нам омогући проверавање и контролисање интерферентних утицаја при доста често употребљаваном пламенофотометриском одређивању неких овде важнијих елемената (*Na, K, Li, Ca*).

Географски положај улцињске солане, Солана „Бајо Секулић, (1) на сусрету према северозападу све изразитијих карстних манифестација, а према југоистоку и еруптивних појава, осим извесних локалних специфичности, не искључује могућност и за неке особености у расподели и иначе прилично често проучаваних и доста многобројних састојака морске воде, односно сирове морске соли овде из ње произведене.

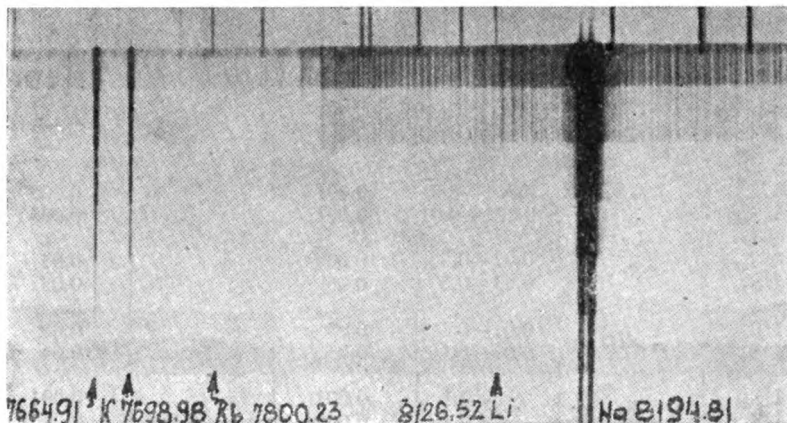
Познато је да морска вода нормалне сланости од 3,5 Ве (1,025) садржи око 3,0 % $NaCl$, око 0,5% $MgCl_2$ — $MgSO_4$,

земноалкалних катјонава извесно важни, пре свега, магнезијум и калцијум. Технолошки је већ поодавно у извесним случајевима (на пример *Giraud* — ушће Роне, у Француској) (3) коришћено и добивање калијумових и магнезијумових соли из соних оцедина, после кристализације сировог натријумхлорида, али је нарочито током Другог светског рата у Сједињеним Државама (за потребе ратне привреде — војне индустрије) било веома успешно разрађено експлоатисање напр. магнезијума из морске воде чак и независно од солана (4). Новија и најновија испитивања свих састојака морских, односно океанских вода, која су покаткад вршена и спектрохемиским методама (5), само показују да је још увек необично жив интерес чак и за неке технолошки врло мало сигурне и још увек слабо проучене проблеме (6) које је инаугурисао још доста давно немачки хемичар *F. Haber* (7), желећи да истакне значај мора као специјалног и готово неисцрпног извора важних индустријских сировина. Не превиђајући и не потцењујући овај значај, на коме би код нас увек требало више инсистирати, у овом раду нас је присуство неких важнијих састојака морских соли интересовало ипак нарочито због могућих ометајућих утицаја при рутинској спектрохемиској анализи. Оваква би се могла разрадити као брза, специфична, релативно проста и поуздана контролна метода за анализу главног продукта наших солана.

Ремећећи утицај основе на друге елементе присутне у спектрохемиски анализираном узорку као и њихови узајамни ремећећи утицаји, различити су приликом разних облика ексцитације. У сваком случају они су или интерелементарни или инструментални. *Приликом лучне ексцитације* (једносмисленим напоном) између угљених електрода ови утицаји могу бити сложени и упркос врло живог истраживања нису још увек сасвим добро проучени (8). Зна се тако, на пример, да је у натријумхлориду као основи тешко доказати и 0,01% *Pb*, док се у металном цинку као основи лако и рутинском анализом одређује и 0,001% *Pb*. На основу досадашњег резултата истраживања, може се, међутим, извршити бар јасно и реално *класификација ремећећих утицаја*: 1) промоторски (интензификаторски) ефекат једног елемента на други; 2) депресорски (ослабљивачки) ефекти једног елемента на други у сличној концентрацији; 3) повлачивачки ефекти извесних уједначивача симултаним депресорским дејством на основу и промоторским дејством на друге елементе. За случајеве који нас овде интересују могућа су једино два прва ефекта, који су уосталом и нешто боље проучени. Познато је, наиме, на основу сагласности већег броја разних истраживача (9), да *алкалне соли* (нарочито халогениди) дејствују пре свега *депресорски уопште*, тојест на највећи број других елемената, путем снижавања ефективне температуре електричног лука. Изгледа, међутим, као утврђено да се у специјалним случајевима, не може порицати постојање и промоторског (10) па и

живања *Fukushime* и др. (12). И не залазећи у специјални механизам ових утицаја, ова истраживања су доказала да се при практичном пламенофотометрирању сви реметећи утицаји могу сврстати у *две групе*: адитивни утицај, када се њихово дејство може кориговати константним, простим фактором, и мултипликативни утицај, када је корекциони поступак сложенији, због неконстантности корекционог фактора у разним концентрационим областима и при другим условима рада. Могло би се претпоставити да реална *класификација реметећих утицаја*, како је наведена код лучне експитације, можда бар донекле, важи и овде, али је извесно да овде допунски реметећи утицаји могу потицати и од релативно рђаве хроматичне селективности употребљених светлосних филтара, односно коришћеног дисперзионог система, као и од специфичних особености рецепторског система. Укратко, они могу бити инструменталног карактера у раније наведеном смислу. Осим тога, извесне сасвим карактеристичне околности, својствене баш пламенофотометриској методи — например, природа употребљеног растварача као и конструкција распршивача — могу имати велики значај, покаткад чак и одлучујућу реч у дефинисању тих утицаја, како је то иначе истакнуто у ранијем раду једног од коаутора овог саопштења (Д. В.) (13).

Да бисмо имали што бољи увид у могуће међусобне утицаје разних елемената у нашим узорцима US-46 и US-47, како код квалитативног тако и код квантитативног одређивања, извршили смо најпре снимања проба



Слика 1 Figure

Спектралне линије алкалија у области од 7600 до 8500 Å (спектар US₄₆)
Spectral lines of alkaline metals in the range of 7600—8500 Å (sample US₄₆)

у једносмисленом луку (220 V; 11 A), према *Harvey*-евој методи, користећи осим тога и познате *Sprex*-стандарде за семиквантитативни рад. Као материјал за електроде коришћен је спектрохемиски чист угљеник одн. графит (*Matthey & Johnson, London*), оригиналних димензија по *Harvey*-у, док је као апарат коришћен *Hilger*-ов спектрограф E 478.

На основу проучавања већег броја добивених спектрограма, снимљених

осим берилијума (и радијума), затим још трагова гвожђа, силицијума, алуминијума и мангана (укупно 12 елемената). Примењујући *Hasler-Harvey*-ев поступак и користећи референтне спектре *Spex*-стандарда, узетих непосредно на истој плочи са узорцима, одредили смо семиквантитативно концентрације важнијих састојака у испитиваним узорцима. Таблица 1 даје прегледно добивене резултате.

Таб.ица 1 Table

Спектрометриска анализа улцињске соли
Spectrochemical analysis of the salt from Ulcinj

Узорци Samples	Одређивани елементи Determined elements	Хаслер- Харвеј Hasler- Harvey ‰	Spex- стандард Spex- standard ‰	Пламено- фотометр. Flame- photometry ‰	Усвојена вредност Adopted value ‰
US ₄₆ US ₄₇	<i>Li</i>	<0,01 <0,01	<0,1 <0,1	0,007 0,004	0,007 0,004
US ₄₆ US ₄₇	<i>Na</i>	10—100 10—100	≥0,1 ≥0,1	37,28 38,50	37,28 38,50
US ₄₆ US ₄₇	<i>K</i>	<0,2 <0,2	<0,1 <0,1	0,091 0,059	0,091 0,059
US ₄₆ US ₄₇	<i>Ca</i>	0,03—0,3 0,03—0,3	0,1 0,1	0,094 0,157	0,094 0,157
US ₄₆ US ₄₇	<i>Rb</i>	<0,01 <0,01	0,0001 0,0001		0,0001 0,0001
US ₄₆ US ₄₇	<i>Cs</i>	— —	— —		— —
US ₄₆ US ₄₇	<i>Mg</i>	0,001—0,01 0,001—0,01	0,001 0,001		0,005 0,005
US ₄₆ US ₄₇	<i>Sr</i>	0,03—0,3 0,03—0,3	0,05 0,05		0,05 0,05
US ₄₆ US ₄₇	<i>Al</i>	0,01—0,1 0,01—0,1	0,05 0,05		0,05 0,05
US ₄₆ US ₄₇	<i>Fe</i>	<0,1 <0,1	0,001 0,0001		0,001 0,0001

У циљу квантитативног одређивања главних састојака извршили смо таложење укупних хлорида. С друге стране, водени раствор проба је испитиван пламенофотометриски, користећи пламени фотометар EEL (Evans Electro Selenium Limited) (14), са оригиналним оптичким светлосним филтрима за *Na*, *Li*, *K*, *Ca*. Притом је пламенофотометрирање вршено на два начина: а) *непосредно* за све поменуте елементе у односу на аналитичке криве извучене помоћу стандардних раствора са спектрохемијски чистим хемикалијама, и б) *кориговано*, код одређивања литијума, калијума, калцијума уз додатак оне количине натријумхлорида у стандардне растворе за извлачење аналитичких кривих, каква је стварно одговарала у непосредно испитиваним пробама

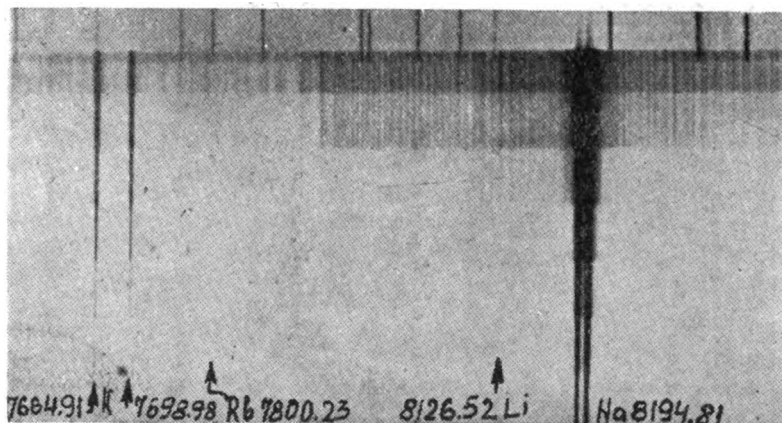
уз потребне корекције, и где су потпуности ради, наведени и проценти природне влаге у узорцима, одређени сушењем на уобичајен начин до 110°, као и проценти укупних хлорида. Знатност ових потребних корекција може се видети из табл. 3 за случај литијума, калијума и калцијума.

Таблица 2 Table

Резултати пламенофотометриских мерења, одређивања укупних хлорида и влаге
Results of flame-photometric measurements. determination of total chlorides and moisture

	US ₄₆ %	US ₄₇ %
Li	0,007	0,004
Na	37,18	38,50
K	0,091	0,059
Ca	0,094	0,157
Cl	57,76	59,01
H ₂ O	3,54	1,43

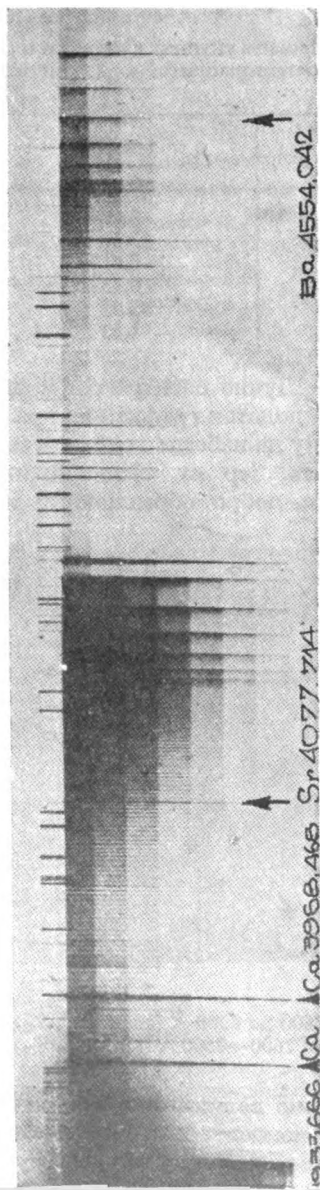
Резултати и њихова дискусија. — Лучно спектрографирање узорака на угљеним електродама, уз додатак графитног праха, било је управо у најповољнијем положају да избегне веће ремећење утицаје између детектованих елемената, јер су уједначивачко дејство графитног додатка већ раније добро образложили на-



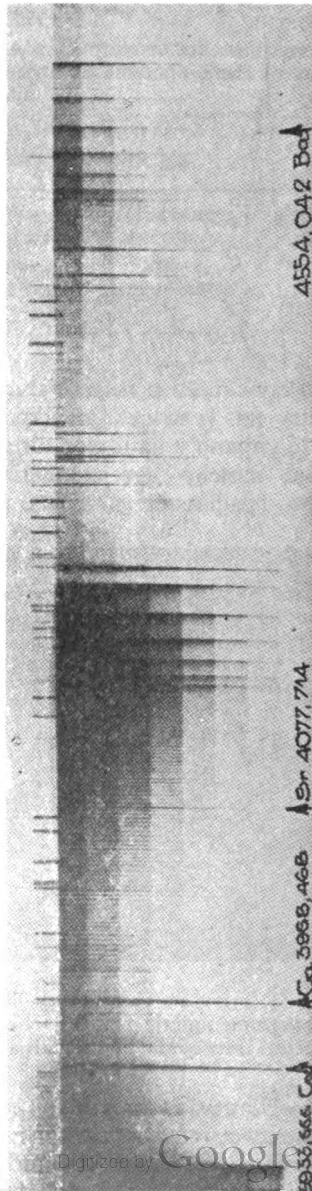
Слика 2 Figure

Спектралне линије алкалија у области од 7600 до 8500 Å (спектар US₄₇)
Spectral lines of alkaline metals in the range of 7600—8500 Å (sample US₄₇)

рочито *Harvey* (15) и *Ahrens* (16). Релативно велики број детектованих елемената и без икаквог претходног концентровања као и добра сагласност података добивених по *Hasler-Harvey*-евој и *Spex*-стандардној методи, може се сматрати да ово добро потврђују. Диферентни утицаји нису могли

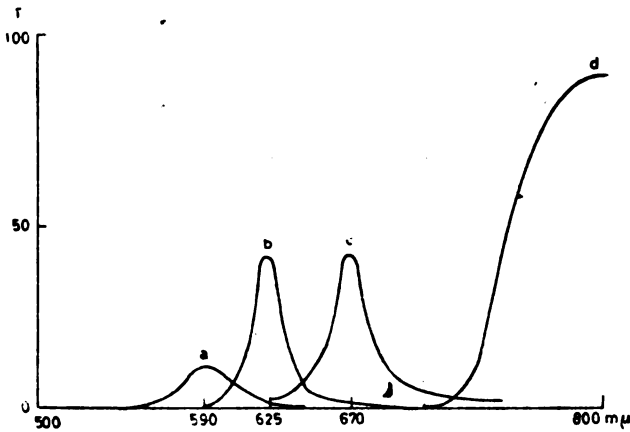


Слика 3 Figure
 Спектралне линије земноалкалија у области од 3900 до 5000 Å (спектар US₄₆) — Spectral lines of alkaline earth in the range of 3900—5000 Å (sample US₄₆)



Слика 4 Figure
 Спектралне линије земноалкалија у области од 3900 до 5000 Å (спектар US₄₇) — Spectral lines of alkaline earth in the range of 3900—5000 Å (sample US₄₇)

корекција квантитативно аналитичко одређивање било немогуће. Показало се да су ови интерферентни утицаји били претежно адитивне природе (у смислу *Fukushima*-ове класификације.) Један од могућих узрока интерферентних ефеката код наших пламено-фотометриских одређивања могао би да потиче и од релативно



Слика 5 Figure

Апсорпциони спектри оптичких филтара са пламеног фотометра Evans Electro-selenium Limited у области од 500—800 мμ; а-филтар за Na; б-филтар за Ca; с-филтар за Li; d-филтар за K

Absorption spectra of the light filters from the flame photometer Evans Electro-selenium Limited in the range of 500—800 mμ; a-filter for Na; b-filter for Ca; c-filter for Li; d-filter for K

ограничене селективности светлосних филтара који иду уз EEL-ов пламени фотометар којим смо вршили мерења. Спектрофотометриске криве тих филтара, измерене уз помоћ спектрофотометра Unicam S. P. 500 дате су на сл. 5. Као што се, међутим, одавде види,

Таблица 3 Table

Поређење пламенотометриских одређивања пре и после корекције због присуства NaCl; q је „вишак основе“ у односу на 1 гр екв. одређиваног елемента
Comparison of flame-photometric determinations without correction and with it, because of the presence of NaCl; q is the „excess“ of the matrix in proportion to 1 gr. equivalent. of the determined element

	Li			K			Ca		
	% кориг. % corr.	% некориг. % uncorr.	q	% кориг. % corr.	% некориг. % uncorr.	q	% кориг. % corr.	% некориг. % uncorr.	q
US ₄₆	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$10,5 \cdot$				
US ₄₇	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^{-2}$					

овај узрок може играти само релативно малу практичну улогу. При нашим условима рада ситуација за одређивање литијума, калцијума и калијума у узорцима US_{46} и US_{47} била је доста неповољна, с обзиром на велики вишак присутног натријумхлорида. Ако се обрачунају количине q у грамеквивалентима натријума које долазе на један грамеквивалент пламенофотометриски одређиваног елемента у US_{46} и US_{47} (табл. 3), онда се уочава да је у нашем случају овај сувишак основе већи код одређивања литијума, а мањи код калцијума. — Ипак, могуће је на начин, како смо напред изложили, вршити задовољавајуће пламенофотометриско одређивање литијума, калијума и калцијума чак и у присуству оваквих количина присутног натријумхлорида какве смо ми имали у испитиваним узорцима.

И з в о д

1) Извршена је комбинована спектрохемиска анализа, лучна и пламенофотометриска, двеју одабраних проба сирове морске соли из улцињске солане, допуњена и неким хемиским одређивањима (укупни хлориди, влага). На основу тога се квалитет соли ове солане може проценити као сасвим задовољавајући и упоредив са бољим адекватним страним продуктима.

2) Спектрохемиским одређивањима утврђено је и присуство знатног броја микроелемената — нечистоћа у основном материјалу. Детектоване нечистоће одговарају, углавном, подацима који су објављени од стране других истраживача за случај морских соли.

3) Интерферентни утицаји појединих елемената између себе и са основом нису запажени као нарочито изразити при лучном екситовању, али су они зато при пламенофотометриским одређивањима уочљиви.

4) Карактер интерферентних утицаја при пламенофотометриским одређивањима је одређен при нашим условима рада као претежно адитиван за случајеве одређивања литијума, калијума и калцијума у присуству великог вишка натријумхлорида и у области посматраних концентрација одређиваних елемената.

5) С обзиром на овде констатовани формални карактер интерферентних утицаја код литијума, калијума и калцијума могуће је извршити корекциона израчунавања, тако да се и читава анализа оваквих узорака може извршити лако, брзо, специфично и поуздано.

S U M M A R Y

SPECTROCHEMICAL AND FLAME PHOTOMETRIC
ANALYSIS OF SOME SAMPLES OF CRUDE SALT FROM
THE SALT FACTORY IN ULCINJ

by

SLOBODAN RISTIĆ and DAMJANA VUKANOVIĆ

The chemical composition of some crude salt samples from the Ulcinj salt factory (Montenegro) was analysed by a DC-arc spectrochemical method (large quartz and glass Hilger E478 spectrograph), as well as by a flame photometric method (EEL-flame photometer).

The major constituents were roughly defined by a normal gravimetric procedure, while the minor and trace constituents in the analysed samples were expressed in a semiquantitative spectrographic and quantitative flame photometric manner.

The interference effects due to the presence of the excess of some constituents, as well as the effect of the monochromatizing efficiency of the used light filters were studied and eliminated by an appropriate procedure.

Faculty of Sciences
Institute for Physical Chemistry
Beograd

Received December 5, 1958

Литература

- 1) *Grizogono, G.*, Tehnički izvještaj o osnovi za podizanje solane u Ulcinju Ulcinj, 1929
- 2) *Landolt-Börnstein*, (6te Aufl.), Bd. III, 1952
Geoch. et Cosm. Acta, **10**, 241 (1956)
Bloomberg, A., Ladenburg, K., J. Electrochem. Soc., **106**, 54 (1959)
- 3) *Осић-Ракоџ*: Уџбеник хемиске технологије, 1952, Београд
- 4) *Ranschaw, G. S.*, New Scientific Achievements, London
O. S. R. D., Science in the World War II, *Chemistry*, Boston, Edited by W. A. Noyes, 1948
- 5) *Bardet, J. et al.*, CR (Paris) **206**, 450 (1938)
Bossuet, R., CR (Paris) **199**, 131 (1934)
Starr, W. L., Appl. Spectroscopy **8**, 5 (1954)
- 6) *Putnam, G. L.*, J. Chem. Ed., **30**, 576 (1953)
- 7) *Haber, F.*, Z. angew. Chem., **40**, 303 (1927)
- 8) *Ристић, С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 243 (1953)
- 9) *Keenan, R. G., White, C. E.*, Anal. Chem., **25**, 887 (1953)
Ристић, С., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **19**, 397 (1954)
- 10) *Webb, D. A.* Nature, **139**, 248 (1937)
- 11) *Вукановић, В.*, Саопштење на VII Саветовању хемичара НР Србије, 1958
- 12) *Fukushima, S. et al.*, Microchim. Acta, **35**, (1957)
- 13) *Vukanović, D.*, Bull. Inst. of Nuclear Sciences „Boris Kidrič“, **8**, 43 (1958)
- 14) *Collins, G. C., Polkinhorne, H.*, Analyst, **77**, 430 (1952)
- 15) *Harvey, C. E.*, Spectrochemical Procedures, Glendale, Calif., 1950

МИНЕРАЛНИ САСТАВ И СТРУКТУРА ПОРЦЕЛАНА ФАБРИКЕ „ЕЛЕКТРОПОРЦЕЛАН“ НОВИ САД

СА НАРОЧИТИМ ОСВРТОМ НА РАСПОРЕД
МУЛИТСКИХ НАГОМИЛАЊА*)

од

СОФИЈЕ ВУКОВИЋ

Поред већ уобичајених техничких метода испитивања порцелана у новије време употребљавају се и минералошко-петрографске методе, а међу њима првенствено оптичке. За разлику од техничких метода чији је циљ испитивање квалитета производа, овим методама се првенствено испитује узрок различитог квалитета и могућност његовог побољшања.

У овом раду испитани су производи фабрике „Електропорцелан“ Нови Сад као и неки експериментални узорци. Такође су испитиване и сировине употребљене за њихову израду.

Узорци порцелана испитивани су микроскопом у пропуштеној поларисаној светлости у виду петрографских и прах препарата. Ова испитивања допуњена су рендгенографским и хемиским анализама, као и подацима добијеним из фабрике.

Сировине су испитане микроскопски — методом праха, гранулометриским и хемиским анализама, а делом и термичком диференцијалном анализом.

Крајњак њреглед сировина

Почетне порцеланске масе од којих су направљени испитивани узорци порцелана претстављају следеће мешавине:

1. Основна сировинска маса која је састављена од глине, каолина, фелдспата и кварца. Назива се још и маса „Врбица“.

2. Маса „Карачево“ која претставља потпуно каолинисану стену (гранит) са макроскопски видљивим кварцом.

3. Основна сировинска маса којој је у различитој сразмери додата маса „Карачево“.

Основна сировинска маса добијена је додавањем глини из лежишта „Врбица“ (Арапџевци) извесне количине кварцног песка, фелдспата и

Према добијеним подацима *кварцитни њесак* је пореклом из пулских лежишта. Употребљавају се само зрна која су прошла кроз 9 отв./*см*² односно чија је величина испод 0,2 *мм*. Гранулометриским испитивањем добила сам следеће резултате (таблица 1).

Таблица 1 *Tabelle*

Гранулометриски састав кварцног песка
Der granulometrische Bestand des Quarzsandes

Фракција зрна већих од 0,100 <i>мм</i>	27,85 %
Фракција зрна од 0,100 <i>мм</i> до 0,090 <i>мм</i>	10,80 %
Фракција зрна од 0,090 <i>мм</i> до 0,075 <i>мм</i>	12,50 %
Фракција зрна од 0,075 <i>мм</i> до 0,066 <i>мм</i>	7,80 %
Фракција зрна од 0,066 <i>мм</i> до 0,060 <i>мм</i>	8,40 %
Фракција зрна мањих од 0,060 <i>мм</i>	32,65 %
	100,00

☞

Микроскопским испитивањем добијених фракција нађени су поред зрна кварца, у незнатној количини, фелдспат, калцит и ситне лиске безбојног лискуна. Примећено је да у крупнијим фракцијама има релативно више калцита, док у ситнијим његово присуство нагло опада. Количина фелдспата, који је иначе релативно највише заступљен међу овим споредним састојцима кварцног песка, у најситнијој фракцији је нешто већа него у крупнијим, што се може објаснити тим да је то уствари глина настала распадањем фелдспата са незнатним његовим остацима. У свим фракцијама фелдспат је распаднут у глиновиту супстанцу вероватно каолин. Међусобна заступљеност споредних састојака је у опадајућем низу: фелдспат, калцит, лискун.

Зрна кварца су бистра и потпуно чиста, али се међу њима, мада врло ретко, нађу зрна превучена скрамом мркожутог хидроксида гвожђа (лимонита) који некад потпуно обавија зрно, чешће само делимично.

У крупнијим фракцијама запажено је неколико неправилних тамно мрких непровидних зрна хидроксида гвожђа.

Хемиском анализом нађено је да овај песак садржи гвожђа 0,13 % $Fe_2O_3^*$, а од тога растворног (кувањем у конц. *HCl*) гвожђа 0,07 % Fe_2O_3 . Према томе 0,06 % Fe_2O_3 налази се у нерастворном облику односно у силикатима (фелдспат, лискун), а растворно је вероватно у облику хидроксида гвожђа и делимично можда скривено у карбонату.

Узорке *фелдспата*, *глине* и *каолина* нисам имала на расположењу већ сам их испитивала у већ самлевој мешавини *основне сировинске масе*. У овој маси констатовани су поред глиновите супстанце, кварцних зрна и фелдспата, још и лискуни, како у облику ситних безбојних лиски тако и у облику хлоритисаних биотита. У релативно знатној количини нађена су зрна и тамно мрка (превучена хидроксидом) зрна магнетита. Као ређи састојци нађени су: амфибол, пироксен, гранат, турмалин, циркон, рутил и калцит.

Фелдспат се обично јавља у облику каолинизованих зрна, али се налазе и свежа релативно бистра зрна. Код неких се запажа микроклинско ближењење, мада су обично без близанаца. Индекс преламања код свих мерених зрна фелдспата лежи испод вредности 1,541 што указује на алкалне фелдспате.

Површине распаднутих зрна фелдспата су често жућкасто обојене и та зрна се каткад привлаче обичним магнетом.

Од осталих рачије поменутих минерала значајно је само присуство

Таблица 2 Tabelle

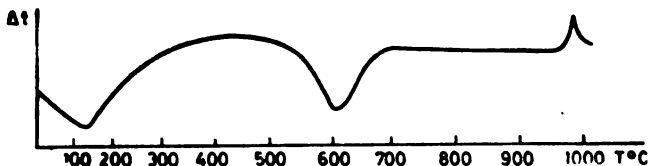
Гранулација основне сировинске масе
Granulation der Grund - Rohstoffmasse

Фракција зрна већих од	0,100 mm	1,70 %
Фракција зрна од	0,100 mm до 0,090 mm	0,75 %
Фракција зрна од	0,090 mm до 0,075 mm	1,15 %
Фракција зрна од	0,075 mm до 0,066 mm	6,90 %
Фракција зрна од	0,066 mm до 0,060 mm	5,40 %
Фракција зрна мањих од	0,060 mm	84,10 %
		100,00 %

Заступљеност по фракцијама је нормална. У најкрупнијој преовлађује фелдспат, а у најситнијој глиновита супстанца, мада и ту има фелдспата, кварца и лискуна. Састојци кварц и безбојни лискун налазе се у релативно непромењеном односу у свим фракцијама. Такође се и зрна магнетита јављају у свим фракцијама. Силикати биотит, амфибол, пироксен, турмалин, гранат итд. констатовани су у крупнијим фракцијама концентрацијом помоћу електромагнета, док је у најситнијим присуство глине ометало одредбу.

Маса „Карачево“ састоји се од крупних зрна кварца, потпуно каолинованих фелдспата као и нешто мало безбојног лискуна. Издвојена глиновита супстанца испитивана је диференцијалном термичком анализом и добијена крива (сл. 1) одговара каолиниту. Макроскопски изглед ове масе указује на једну потпуно каолиновану стену са крупним зрнима кварца (гранит).

Хемиском анализом је нађено да маса „Карачево“ садржи (у испитиваном узорку) гвожђа 0,57 % Fe_2O_3 , а од тога растворног (кувањем у конц. HCl) 0,09 % Fe_2O_3 . Према томе 0,48 % гвожђа је у нерастворном облику у силикатима, док се растворно јавља у оптички неприметним количинама оксида и хидроксида гвожђа.



Слика 1 Abbildung

Термичка диференцијална крива: каолинит. Глиновита компонента масе „Карачево“. (Први ендотермни ефекат представља хигроскопну воду, јер супстанца није сушена пре анализе)

Thermische Differentialkurve: Kaolinit. Ton-Komponente der Masse „Karachevo“. (Der erste endothermale Effekt stellt hygroskopisches Wasser dar, denn die Substanz wurde vor der Analyse nicht getrocknet)

Сируктура и састав порцелана

Према минералном саставу уочене су разлике између бисквитно печених узорака порцелана. Све остале разлике у технолошком процесу нису се показале од утицаја на структуру и њихов минерални састав.

узорака израђених од основне сировинске масе и

састојака и хемиском саставу порцелана и излазе из оквира овог рада. Њихов минерални састав и структура су идентични и мање промене у квантитативном саставу сирове масе нису утицале квалитативно на минерални састав, односно на промене приликом печења.

Промене у бисквитно печеним узорцима

Према подацима добијеним од фабрике бисквитно печење је вршено око 900°. Подаци о трајању печења нису дати.

Микроскопским испитивањем петрографских препарата бисквитно печених узорака констатовано је да су кварц, фелдспат и лискуни (биотит) остали непромењени. Код фелдспата се јасно виде бистра зрна са микроклинском структуром. Лискуни показују јасну бледомрку боју и полихронизам, који је код појединих лиски до те мере интензиван да се јасно види да је то биотит. Глиновити састојци су претворени у стакло са великом варијабилношћу у индексу преламања, тако да су делимично сачуване контуре појединих глиновитих честица. У тој маси налазе

Таблица 3 Tabelle

Резултати рендгенотриске анализе бисквитно печених узорака
Ergebnisse röntgenometrischer Analysen bisquittierter Proben

Бисквитно печени узорак основне сировинске масе Bisquitierte Probe der Grund-Rohstoffmasse				Бисквитно печени узорак масе „Карачево“ Bisquitierte Probe der Masse „Karatschevo“			
I	$\frac{d\alpha}{n}$	№	Индекс минерала Mineral-Index	I	$\frac{d\alpha}{n}$	№	Индекс минерала Mineral-Index
9	4,217	1	Q, Or, Mr	6	4,235	1	Q, Or, Mr
1	3,744	2	Mr, B	10	3,324	2	Q, Or, Mr, B
10	3,331	3	Q, Or, Mr, B	3	3,199	3	Or, Mr
3	3,222	4	Or, Mr	1/2d	2,900	4	Or, Mr
2d	2,958	5	Or, Mr	5	2,446	5	Q, Or, B
1	2,5875	6	Or, Mr, B	5	2,2622	6	Q, Or
1	2,4435	7	Q, Or, B	4	2,116	7	Q, Or, Mr
2	2,260	8	Q, Or, B	2	1,971	8	Q, Or, Mr
3	2,1305	9	Q, Or, Mr, B	1/2	1,8907	9	Or, Mr
3	1,9742	10	Q, Or, Mr	8	1,814	10	Q, Or, Mr
8	1,8048	11	Q, Or, Mr	6	1,665	11	Q, Or, Mr, B
4	1,659	12	Q, Or, Mr, B	7	1,540	12	Q, Or, Mr, B
7	1,5378	13	Q, Or, Mr, B	1	1,4522	13	Q, Or, Mr
3	1,450	14	Q, Or, Mr	9	1,375	14	Q, Or, Mr, B
			Q, Or, Mr, B	1/2	1,3228	15	Or, B
						16	Q, Or

се доста често и лиске које показују анизотропију и изгледа да су то врло ситне честице кварца љуспастог облика.

Поре, о којима ће бити више говора касније, имају исте облике као и у печеним продуктима, али се ретко налазе, јер су, пошто су бисквитно печени узорци трошни, приликом прављења препарата обично уништене.

Рендгенотриско испитивање (*Debay-Scherrer*-ова метода праха) је због присуства великог броја минерала у смеши чије се линије прекривају било отежано. Интензитет линија веома је варијабилан због различитог процента минерала у смеши и због међусобног прекривања појединих линија чиме се њихов интензитет повећава изнад нормалног. Упркос тих тешкоћа било је могуће констатовати присуство линија кварца и ортокласа, а на основу повећаног интензитета појединих линија и присуство микроклина и биотита. Ови налази се потпуно слажу са резултатима микроскопских испитивања (таблица 3).

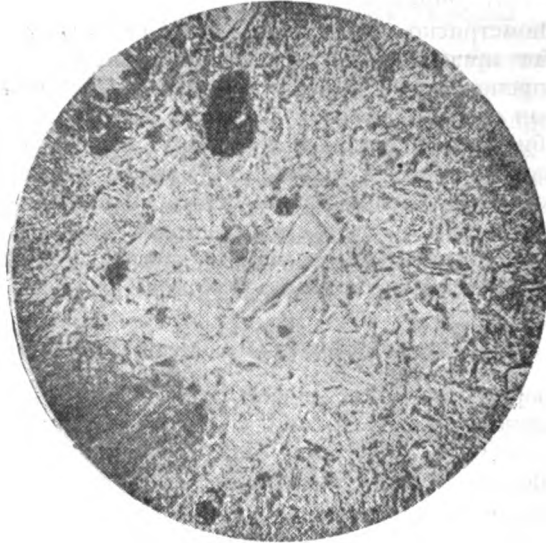
Структура и састав печених узорака

Ови узорци порцелана печени су на $1380^{\circ} \pm 20^{\circ}$. Не запажају се никакве приметне разлике у саставу и структури између оних узорака који су претходно бисквитно печени и оних код којих је та фаза у процесу производње изостала.

Микроскопским испитивањем констатовано је да су главни саставни делови ових узорака кварц, стакло и мулит, а као структурне јединице учествују још поре и контуре бивших фелдспата. Као ређи, али ипак важан састојак, јавља се лискун односно његове реликтне форме. Од акцесорних састојака нађено је само зрно циркона које је остало потпуно очувано без реакције са околном стакластом масом.

Кварц се јавља у одломцима неправилног облика и мање-више уједначених димензија. Пречник његових зрна има вредности углавном око 0,036 до око 0,027 *mm*. Ово је несумњиво последица млевења сирове порцеланске масе до одређене гранулације. По *Geller*-у, *Evans*-у и *Creamer*-у (8) честице кварца величине испод 20 μ на температури од 1350° потпуно се асимилирају у околној маси те се примарна зрна овог реда величине не могу ни очекивати у порцелану. По ободу зрна кварца су стопљена (сл. 2) и између њих и стакла створен је „реакциони руб“. Овај „реакциони руб“ је зона стакла потпуно бистра и нижег индекса преламања од стакла порцеланске масе. То је стакло богато силицијумом, а настало реакцијом између зрна кварца и стакла насталог од глиновитих састојака. Овај „реакциони руб“ није равномеран око целог зрна, а некад и недостаје са једне стране, што се може објаснити различитом ресорпционом моћи појединих делова стакла, као и хемиском анизотропијом кварца.

(8), као и *Thompson*-у (8) време печења порцелана је недовољно да кварц пређе у своје високотемпературне форме. У случају дужег печења ствара се кристобалит у знатним количинама и услед тога зрна кварца постају мутна. По *Insley*-у (8) зрна кварца



Слика 2 Abbildung

Зрна кварца са „реакционим рубом“. Около нехомогена стакласта маса. Петрографски препарат, увећање око 1000 × без анализатора
 Quarzkörner mit „Reaktions-Rand“, von nicht homogener Glasmasse umgeben. Dünnschliff. Vergr. cca 1000 × ohne Analysator

прелазе у високотемпературни кварц на 575°, али се касније хлађењем враћају у нискотемпературну модификацију, но ове промене не остављају никакве трагове који би се могли запазити микроскопом.

Стакло. Поред кварца као битан састојак јавља се стакло. Оно што је најкарактеристичније код њега, то је изванредна нехомогеност у саставу која се одражава као разлика у индексу преламања између различитих делића стакла. *Веке*-ове линије које се јављају између партија стакла различитог индекса преламања одражавају реликтну структуру порцеланске масе пре печења. Поред реликтних контура различитих глиновитих честица запажају се и реликтне контуре фелдспата и лискуна. У њима се поред стакла јавља и мулит. Стакло настало од глиновите супстанце увек је више или мање интензивно обојено. Ова обојеност је интензивнија код примерака израђених од основне сировинске

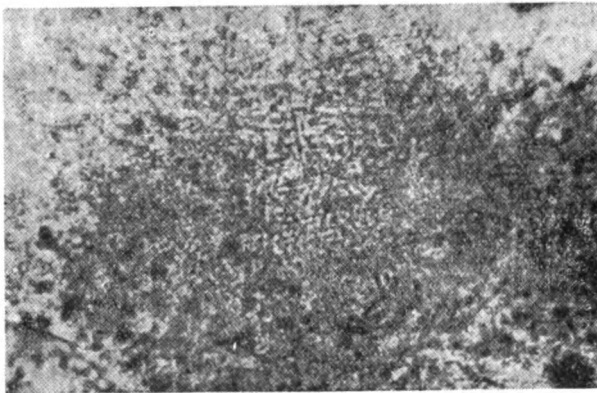
Мулит. У стаклу се јавља као један од битних састојака и минерал мулит. У петрографским препаратима ових порцелана он је углавном могао да буде испитиван само помоћу највећег увећања микроскопа (имерзиони објектив), јер се овде јавља у врло ситним игличастим формама. Пошто су му димензије врло мале (највећа запажена дужина игличастог кристала је 45 μ), то се врло ретко могла запазити његова анизотропија. Никада није било могуће посматрати усамљено зрно мулита, већ су то увек били његови агрегати са више или мање кристала.

Према локацији можемо разликовати следеће случајеве појављивања мулита:

агрегати мулита у стаклу,
агрегати мулита у остацима лискуна,
агрегати мулита у контурама фелдспата,
агрегати мулита образовани око пора.

Агрегати мулита у стаклу

Можемо углавном разликовати две врсте агрегата мулита у стаклу. Једна врста је низ скоро субмикроскопских игличастих кристала. Овај облик појављивања мулита је врло ретко констатован, а то би вероватно били реликти врло ситних лискунских лиски које су потпуно ресорбоване у стаклу, те су као једини њихов траг остале ове иглице мулита.



Слика 3 Abbildung

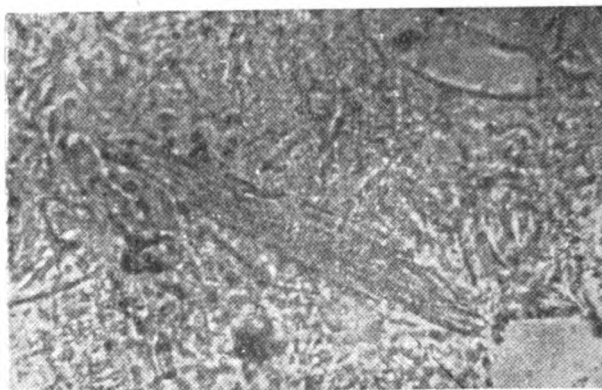
Мулитски агрегат са троугластом мрежом, нејасним ивицама и кружним обликом. Вероватно постао на месту зрна каолинита. Петрографски препарат, увећање око 1000 \times без анализатора

Kreisförmiges Mullit-Aggregat mit dreieckiger Netzbildung und undeutlichen Rändern. Wahrscheinlich an Stelle eines Kaolinit-Kornes entstanden. Dünnschliff, Vergr. ca 1000 \times ohne Analysator

једна на другу у три димензије, те у равни под погодним пресеком дају изглед троугластог ткања (сл. 3). По ободу ови агрегати постају ређи и нису оштро ограничени према стаклу. Сматра се да су настали на местима ранијих зрна каолинита.

Агрегати мулића у контурама лискуна

Контуре лискуна (сл. 4) одликују се једном јасном „флуидалношћу“, односно сличним изгледом онога што се запажа код вулканског стакла. То се огледа као низ трака различитог индекса



Слика 4 Abbildung

Реликтна контура лискуна. Петрографски препарат, увећање око 1000 × без анализатора

Relikte Umrisslinie des Glimmers. Dünnschliff. Vergr. cca 1000 × ohne Analysator

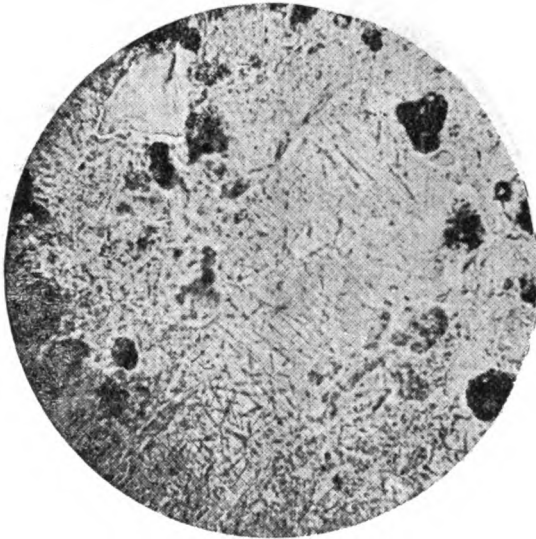
преламања светлости које су у већој или мањој мери анизотропне. Паралелно њима јављају се низови ситних црних тачкица распоређених између ових трака. По *Roy*-у (6) приликом термичког распадања биотита ствара се и „високогвожђевити магнетитски спинел“, те би ове тачкице могле одговарати овом минералу. Рендгенметриским анализама није било могуће констатовати овај спинел у испитиваним узорцима, што је вероватно последица његовог врло малог садржаја у материјалу.

Врло често су ове траке различитог индекса преламања светлости обојене жуто до мрко и јасно се разликују од околног стакла. У правцу пружања трака контуре лискуна се исклињавају и постепено расплињавају у околном стаклу. Границе контура у правцу управном на пружање трака су оштре. Пружање трака се поклапа са ранијом цепљивошћу лискуна.

Пажљивим испитивањем некад се може запазити да су оне састављене од низа врло ситних иглица мулита чија се ориен-

Агрегати мулита у конширама фелдспата

Ови агрегати се налазе у угластим формама, које су углавном одређени геометриски облици добијени равнима цепљивости фелдспата. Иглице мулита леже готово увек правилно кристалографски распоређене према ивицама зрна фелдспата (сл. 5). Ме-



Слика 5 Abbildung

Реликтна контура фелдспата претворена у агрегат мулита. Петрографски препарат, увећање око 1000 × без анализатора

Relikte Umrisslinie des Feldspats, der in ein Mullit-Aggregat umgewandelt wurde. Dünnschliff. Vergr. cca 1000 × ohne Analysator

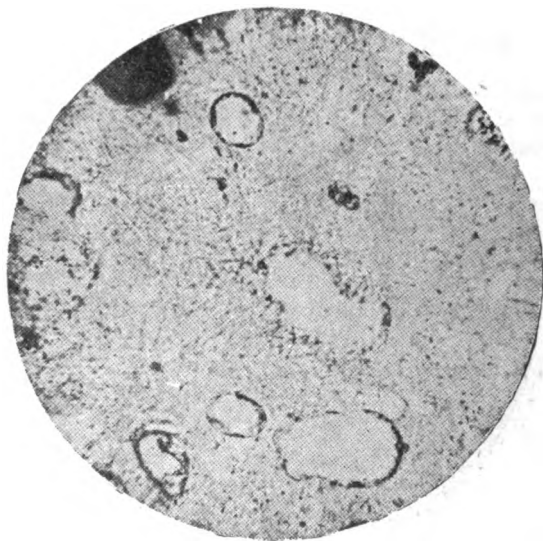
ђусобно оне су, као и на местима ранијих зрна каолинита, укрштене и само зависи од пресека да ли ће се видети као један низ међусобно паралелних иглица, укрштено ткање или троугласта мрежа. По својим димензијама дужина мулитских иглица износи обично до 10 μ . Између ових агрегата и околног стакла постоји јасна граница, односно контуре фелдспата су добро очуване.

Агрегати мулита образовани око пора

Најлепше изражени кристали мулита и уједно највећих димензија јављају се око пора. Иглице мулита су увек распоређене управно једна на другу и у пресеку граде мрежу.

Распоред мулита око пора није равномеран већ је на неком боку боље развијен и дубље залази у стакласту масу, а на другој страни је ужи. Примећено је такође да су око већих пора иглице мулита боље развијене него око пора мањих димензија. Дужине мулитских иглица око већих пора износе просечно од 25—40 μ ,
— 15—20 "

Саме поре су овалне шупљине чији су бокови мање или више зупчати (сл. 6). Уколико је нека пора већа утолико је њен облик неправилнији и разлика између највећег и најмањег пречника већа, а уколико је мања облик јој је ближи кругу. Ди-



Слика 6 Abbildung

Пора у порцеланској маси са венцем од мулита. Петрографски препарат, увећање око 1000 × без анализатора

Eine Pore in der Porzellanmasse mit Mullit-Kranz. Dünnschliff. Verggr. ca 1000 × ohne Analysator

мензије највећих пора крећу се око $100 \times 55 \mu$, код најмањих пречници су око 20μ , док су средње и најчешће вредности пречника пора око 30μ .

Рендгенометриском анализом констатован је поред минерала кварца и мулита и кристобалит. Овај минерал није могао бити запажен микроскопским испитивањем, те се може претпоставити да се налази фино излучен у стаклу. Ово потврђује и дифузност линије $\frac{d\alpha}{n} = 4,000-4,044$ (таблица 4), која одговара кристалографској равни 101 кристобалита. На основу њене дифузности може се закључити да се кристална решетка кристо-

Таблица 4 Tabelle

Резултати рендгенотрипске анализе печених узорака
Ergebnisse röntgenometrischer Analysen gebrannter Proben

Печени узорак основне сировинске масе Gebrannte Probe der Grund-Rohstoffmasse				Печени узорак масе „Карачево“ Gebrannte Probe der Masse „Karatschevo“			
I	$\frac{d\alpha}{n}$	№	Индекс минерала Mineral-Index	I	$\frac{d\alpha}{n}$	№	Индекс минерала Mineral-Index
6	5,367	1	Mu	3	5,400	1	Mu
6 ^d	4,044	2	Cr	4 ^d	4,000	2	Cr
10	3,362	3	Q, Mu	10	3,367	3	Q, Mu
1	2,847	4	Mu, Cr	1	2,8781	4	Mu, Cr
3	2,6847	5	Mu	2	2,6847	5	Mu
4	2,525	6	Mu	9	2,555	6	Mu
1	2,4557	7	Q, Mu, Cr	1	2,381	7	Mu
3	2,2757	8	Q, Mu	1	2,294	8	Q, Mu
9	1,1975	9	Q, Mu	8	2,209	9	Q, Mu
5	2,117	10	Q, Mu, Cr	2	2,136	10	Q, Mu, Cr
2	1,979	11	Q, Mu, Cr	2	2,086	11	Mu, Cr
4	1,8202	12	Q, Mu, Cr	1	1,7423	12	Mu, Cr
4	1,698	13	Q, Mu, Cr	1	1,7095	13	Q, Mu, Cr
4	1,5999	14	Mu, Cr	7	1,6028	14	Q, Mu, Cr
8	1,5199	15	Q, Mu, Cr	6	1,5266	15	Q, Mu, Cr
5	1,4435	16	Q, Mu, Cr	3	1,451	16	Q, Mu, Cr
5	1,3728	17	Q, Mu, Cr	5	1,4047	17	Q, Mu, Cr
4	1,328	18	Mu, Cr	6	1,3749	18	Q, Mu, Cr
3	1,2785	19	Q, Mu, Cr	1	1,3349	19	Mu, Cr
3	1,264	20	Q, Mu, Cr	2	1,2722	20	Q, Mu, Cr
1 ^d	1,1876	21	Q, Mu, Cr	1	1,238	21	Q, Mu, Cr
				2 ^d	1,189	22	Q, Mu, Cr

Q = кварц, Mu = мулит, Cr = кристобалит

Ушцај воде и других „минерализатора“ на стварање мулита

У изложеним резултатима микроскопског испитивања петрографских препарата порцелана запажено је да се појављивање мулита локализује на зидове пора, контуре бивших зрна фелдспата и зрна каолинита, као и на местима остатака лискуна. Узрок ове локализације појављивања мулита треба везати за присуство различитих минерализационих агенаса сконцентрисаних на тим местима. У том погледу нарочито је инструктивно појављивање мулита на ободима пора.

Ао (5) је утврдио да вода има минерализационо дејство на стварање мулита у ватросталном материјалу, што се може приметити нарочито у оним случајевима када се мулит није развио само по целој маси, већ је ограничен само на поједина

турама од температура стварања мулита, ипак и минималне количине воде које се задржавају у порама и њиховој непосредној околини у облику прегрејане водене паре, довољне су да утичу на стварање мулита. *Badger* (5) је указао на апсорпцију воде од стране истопљеног стакла, где она делује као минерализатор повећавајући његову вискозност. Код пора у којима се налазило уље, а не вода, вероватно су феномени били исти, јер се приликом сагоревања уља поред других састојака ослобађа и вода.

Код стварања мулита на местима каолинских зрна, кристална вода која се после распадања кристалне решетке каолина ослободила, није у потпуности отишла већ се у мањој мери, у облику прегрејане паре, задржала и деловала као минерализатор.

У постанку мулита на местима бивших фелдспата могуће је да су истовремено учествовали различити фактори. Према дијаграму *Bowen*-а и *Schairer*-а (13, 1, 5) система ортоклас-албит при загревању калијумовог алкалног фелдспата мулит се не образује, већ почевши од 1180° фелдспат се постепено распада на леуцит и растоп. Међутим у порцеланима се јавља мулит што је по *Лайн-у* (1) резултат узајамног дејства фелдспата са продукцима распадања каолина. *Червинскиј* (1) је испитивао размере кристала мулита и кварца у порцеланима у зависности од дужине печења на температури од 1300°. Примећено је да се са смањивањем зрна кварца топљењем, повећава величина кристала мулита. Другим испитивањима *Дудеров* (1) при којима су уместо кварца стављени корунд или андалузит, који су приликом печења остали инертни, показало се да између напред поменутих феномена нема физичко-хемијске везе, већ је у питању термичка подударност. По *Par-melee*-у и *Rodriguez*-у (5) поред других агенаса и алкалије (K, Na, Li) делују као минерализатори при стварању мулита. Несумњиво да је поред калијума и натријума као минерализатор при ства-

Таблица 5 Tabelle

Садржај гвожђа у сировинама и узорцима порцелана
Eisengehalt der Rohstoffe und der Porzellan-Proben

Узорак Пробе	Растворно гвожђе ¹⁾ Lösbares Eisen	Нерастворно гвожђе ¹⁾ Unlösbares Eisen	Укупно гвожђе Insgesamt Eisen
Кварцини песак	0,07 %	0,06 %	0,13 %
Основна сировин. маса	0,39 %	0,64 %	1,03 %
Маса „Карачево“	0,09 %	0,48 %	0,57 %
Порцелан од основне сировинске масе	0,06 %	1,73 %	1,79 %
Порцелан од масе „Карачево“	0,07 %	0,62 %	0,69 %

¹⁾ Гвожђе је дато као Fe₂O₃

рању мулита на местима бивших фелдспата деловала и вода, коју је апсорбовало фелдспатско стакло из околине (*Badger*, 5). Наравно, при овом не треба занемарити и фактор међусобне размене алуминијума и силицијума између фелдспата и глиновите масе.

Постанак мулита у остацима лискуна такође се може објаснити присуством воде односно *ОН* групе у кристалној решетки лискуна, као и калијума који се у мањој или већој мери јавља у лискуну.

Главни носилац гвожђа у овим порцеланима је основна сировинска маса. Карактеристично је да више од једне трећине гвожђа у сировој основној сировинској маси чини растворно гвожђе. Ако овај податак упоредимо са растворним гвожђем у порцелану основне сировинске масе видимо да је скоро потпуно прешло у нерастворан облик односно делом се растворило у стаклу, а делом се налази као чврст раствор у мулиту.

И з в о д

Испитивање порцелана фабрике „Електропорцелан“ Нови Сад показало је да сви узорци имају у квалитативном погледу исти састав без обзира на мање варијације квантитативног састава употребљене сирове порцеланске масе.

Приликом бисквитног печења порцеланске масе на температури од око 900° глиновити део прелази у стакло док кварц, фелдспат и биотит остају непромењени.

Печењем сирове порцеланске масе на температури $1380 \pm 20^{\circ}$ долази до скоро потпуне промене њеног минералног састава. Од ранијих минерала донекле се задржао само кварц док остали прелазе у стакло, мулит и кристобалит. Микроскопским испитивањем запажа се да су се најситније честице кварца ресорбовале у стаклу насталом од глиновите компоненте сирове масе. Крупнија зрна кварца имају заобљене углове и „реакциони руб“, што указује да је између њих и околне стаклене масе дошло до реакције. Сам кварц не показује никакве видљиве промене које би указивале на температурне трансформације. Остали минерали су потпуно претворени у мулит и стакло, али су њихове контуре остале очуване. Поред ових контура фелдспата и лискуна као структурни елементи се запажају и поре различите величине и облика.

Новостворени минерал мулит јавља се у облику врло ситних иглица концентрисаних у агрегате укрштене структуре. Сем ретких изузетака увек се налазе било на местима бивших зрна фелдспата и каолина или као венац око пора. Ова њихова локализација може се објаснити минерализационим дејством воде и алкалија (*K, Na*).

Реликтни трагови лискуна, односно контуре њихових лиски, увек показују анизотропију и мрку обојеност различитог интензитета а у себи садрже низове ситних и других честица које

слевица правилне оријентације ситних мулитских иглица насталих трансформацијом лискуна. Правилна оријентација мулита у трансформисаним лискунима је условљена њиховом ранијом кристалном структуром.

Стакло у порцеланима показује нехомогеност изражену као разлике у индексу преламања светлости појединих делића стакла, што одражава реликтну структуру порцеланске масе пре печења. Боја стакла варира код различитих узорака у зависности од садржаја гвожђа.

Микроскопским испитивањем није запажен кристобалит који је рендгенометриским анализама утврђен. Његов постанак се везује за девитрификацију стакла богатог силицијумом и кристализацију силицијумдиоксида ослобођеног приликом претварања каолина у мулит. Сматра се да је фино излучен у стаклу са још непотпуно стабилизovanом кристалном решетком.

Захваљујем професору *д-р С. Павловићу* шефу Катедре минералогije и петрографије Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, на саветима и подршци коју ми је пружио приликом овог рада.

Такође захваљујем *ing. Љ. Баковићу* на добивеним подацима и материјалу, као и асистентима *Вери Николић* на помоћи при изради хемиских анализа, *Гордани Радукић* на помоћи при изради диференцијалне термичке анализе и колеги *Сивану Бурићу* на помоћи при снимању рендгенограма.

Природно-математички факултет
Минералoшко-петрографски завод
Београд

Примљено 4 маја 1959

Z U S A M M E N F A S S U N G

MINERALISCHER BESTAND UND STRUKTUR DES PORZELLANS DER FABRIK „ELEKTROPORCELAN“ NOVI SAD MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER ANORDNUNG VON MULLIT-ANHÄUFUNGEN

von

SOFIJA VUKOVIĆ

Porzellanproben, hergestellt in der erwähnten Porzellanfabrik, wurden einer mineralogisch-petrographischen Untersuchung, zwecks Feststellung deren mineralogischen Bestandes und Struktur, unterworfen. Die untersuchten Proben wurden aus dem Vorbereitungs-material, der „Grund-Rohstoffmasse“ und dem Material „Karačevo“, sowie deren Mischung hergestellt. Ausser den biskuitierten und gebrannten Proben wurde auch der Rohstoff selbst, der zur Herstellung dient, untersucht.

Im Rohstoff wurden, neben der Tonsubstanz, als Hauptbestandteile Quarz und Alkali-Feldspate festgestellt. Als Nebenbestandteile

Pyroxen, Granat, Turmalin, Zirkon, Rutil und Karbonate. Die Ton-Komponente der Masse „Karačevo“ wird durch das Mineral Kaolinit vertreten.

In den biskuitierten Proben (bei ungefähr 900° gebrannt) bleiben Quarz, Alkali-Feldspate (Orthoklas, Mikroklin) und Biotit unverändert, dagegen wird die Tonsubstanz und ein Grossteil der Nebenbestandteile in Glas, das optisch nicht homogen ist, umgewandelt.

Gebrannte Proben (Brandtemperatur $1380^{\circ} \pm 20^{\circ}$) weisen einen fast vollkommen veränderten Mineralbestand auf. Die größeren Quarzkörner haben ihre scharfkantige Form verloren und sind mit einem „Reaktions-Rand“ umgeben. Die kleineren Körner wurden von dem aus der Tonsubstanz entstandenen Glas resorbiert. Die Feldspate und Glimmer wurden vollständig in Glas und Mullit umgewandelt, jedoch blieben deren Konturen erhalten. In der Struktur des Porzellans treten Poren auf, die immer von einem Mullit-Kranz umgeben sind.

Neubildungen im Porzellan sind die Minerale Mullit und Cristobalit. Cristobalit konnte nicht mikroskopisch, sondern nur röntgenometrisch festgestellt werden. Mullit kommt in Form von winzigen (10—40 μ) Nadeln vor, die immer Aggregate von sich kreuzenden Nadeln bilden. Nur an Stellen, an denen umgewandelter Glimmer besteht, bilden die Nadeln parallele Reihen.

Das Auftreten des Mullit ist auf die Porenränder beschränkt, ferner auf Stellen des ehemaligen Feldspats und Kaolinit, sowie an Stellen des umgewandelten Glimmer. Eine solche Anordnung der Mullit-Aggregate wird durch die Einwirkung von Mineralisatoren (Wasser, Kalium und Natrium) erklärt.

Auch in den gebrannten Proben ist die Glassubstanz optisch nicht homogen. Die Farbe des Glases hängt von der Menge des in demselben gelösten Eisens ab.

Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät
Mineralogisch-petrographisches Institut
Beograd

Eingegangen den 4. Mai 1959

Литература

- 1) *Бельянкин, Д. С., Иванов, Б. В., Лайин, В. В.*, Петрография технического камня, Москва, Издательство Академии Наук СССР, 1952
- 2) *Brindley, G. W.*, Index to the X-Ray Powder Data File, Spec. Tech. Public. 48-F. Amer. Soc. for Test. Mater., Philadelphia, 1957
- 3) *Drozdov, N. G., Chatin Yan, Yu, S.*, Elastic modulus of high voltage porcelain as a characteristic of the mechanical strenght, *Elektrichestvo*, 1955, N° 4; p 53; Abst. J. Am. Ceram. Soc., 39, N° 9 (1956)

- 7) *Hütte*, инжењерски приручник II део, „Грађевинска књига“, Београд, 1953
- 8) *Insley H., Fréchetle, V. D.*, *Microscopy of Ceramics and Cements*, New York, Academic Press Inc., 1955
- 9) *Ковельман, Г. А.*, Остеклование полевого шпата при обжиге керамических масс — Стекольная керамическая промышленность (7—8)
- 10) *Larsen, E. S., Berman H.*, *The Microscopic Determination of the Nonopaque Minerals*, Sec. Edition, Geol. Surv. Bull. 848, Washington, 1934
- 11) *Мухеев, В. И.*, Рентгенометрически определитель минералов, Москва, Госгеолтехиздат, 1957
- 12) *Rigby, G. R.*, *The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materials*, 2nd Edition, The British Ceramic Research Association, Hanley, 1953
- 13) *Schairer, J. F.*, Melting Relations of the Common Rock-Forming Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 7 (1957)
- 14) *Winchell A. N.*, *The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1931

Подаци о радовима аутора чија се дела не налазе у списку литературе, односе се на дела других аутора, према редном броју наведеном иза имена.

„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.

SOMMAIRE — ИЗВОДИ

	Strana
<i>Velimir D. Canić and Radmila Dj. Djordjević</i> : Ionization Constants of Hydrazides of <i>o</i> -, <i>m</i> - and <i>p</i> -aminobenzoic Acids	228
<i>Paula S. Putanov</i> : Contribution to the Investigation of Liquid Junction Potentials. II.	236
<i>Sreten Šljivo</i> : Fluoreszenz von Methylchinolinen in sauren Lösungen und ihre Verwendbarkeit als Fluoreszenzindikatoren	243
<i>Živojin V. Knežević and Slobodan V. Ribnikar</i> : Solubility of boron trifluoride in concentrated and fuming sulfuric acids	251
<i>Gjorgje Stefanović and Vera Vandjel</i> : Reactions of bisamides. XIV. Condensations of N,N'-benzylidenebisacetamide with ketones and diketones	258
<i>Ksenija Sirotanović</i> : Synthesis of the mixed bis-compounds of the aldehydes and ketones. III. <i>o</i> -, <i>m</i> - and <i>p</i> -Aryliden thiourethanes	268
<i>Aleksandar F. Damanski and Milan O. Mirić</i> : Une nouvelle méthode d'obtention de l'acide isopropylidène-L-ascorbique	273
<i>Miodrag Cvetković</i> : L'étude de l'action de l'hydrate de chloral sur les solutions de l'hémoglobine	284
<i>Ivan Vavra and Ankica Vavra</i> : Polarimetrische Bestimmung von nativem Dextran nach der Methode der teilweisen Depolymerisation	295
<i>Milenko V. Šušić and Desanka Ž. Djurdjević</i> : Potentiometric and conductometric determination of selenium and arsenic	304
<i>Milenko V. Šušić and Mihailo Marković</i> : Polarographic determination of alkaline earth metals	311
<i>Milenko V. Šušić and Desanka Ž. Djurdjević</i> : Separation of Se, Te and As on the ionexchangers	319
<i>Vilim Vajgand and Divna Komarčević-Jevtić</i> : Quantitative Electroanalytical Determination of Antimony and Lead in Metallic Antimony	326
<i>Vilim Vajgand and Milka Živković-Čobanović</i> : Rapid Electrogravimetric Determination of Palladium and a New Method for Rapid Analysis of Pallador	336
<i>Slobodan Ristić et Danjana Vukanović</i> : L'analyse spectrochimique d'une plante aquatique du lac d'Ohrid	346
<i>Slobodan Ristić and Danjana Vukanović</i> : Spectrochemical and flame photometric analysis of some samples of crude salt from the salt factory in Ulcinj	357
<i>Sofija Vuković</i> : Mineralischer Bestand und Struktur des Porzellans der Fabrik „Elektroporcelan“ Novi Sad mit besonderer Berücksichtigung der Anordnung von Mullit-Anhäufungen	372

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.

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,
Карнегијева ул. 4, 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 испити засебно машином нашим и страним језиком.

Заглавља и таблица треба да буду написана нашим и страним језиком.

Сваки рад мора имати на крају: *извод* на нашем језику и *извод* на руском, француском, енглеском или немачком језику.

Аутори добијају бесплатно до 40 *посебних отисака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних отисака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак отисака плаћају аутори по рачуну штампарije.

Годишња претплата на

ГЛАСНИК ХЕМИСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

за годину 1958—1959 за ФНРЈ за нечланове је

3.000 динара,

а за иностранство, за нечланове, 10 долара САД, односно еквивалент у старој валути.

Цена једној свесци за ФНРЈ и за иностранство је 300 динара. Могу се добити и свеске ранијих година, почев од 1930 г., изузев неколико свезака. За цену упитати Српско хемиско друштво, Београд. Уплату треба вршити преко чековног рачуна Српског хемиског друштва Београд код Комуналне банке бр. 101-708-3-109.

За сва обавештења обраћати се на адресу: Српско хемиско друштво, Београд, Карнегијева ул. 4; пошт. факс 494, телефон 29-284.

540.51
2
Књига 23—24 Volume

1958—1959

Свеска 7-8-9-10 No.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД

THE JOHN CHEMAN LIBRARY
AUG 23 1961

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD

Уредник:
П. С. ТУТУНѢИЋ

Уредништво:
Карнегијева ул. 4
Београд

Rédacteur en chef:
P. S. TUTUNDŽIĆ

Rédaction:
4, Rue Carnegie
Beograd

1959

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

Страна

<i>Panta S. Tutundžić und Paula S. Putanov: Ein Beitrag zur Untersuchung des Potentials der Wasserstoffelektrode</i>	375
<i>Илија И. Риковски и Димитрије Хаџије: Индекс преламања дистилацетала виших п-алдехида на разним температурама и његов температурни коефицијент. IV.</i>	387
<i>Панче Кирков: Добијање монокристала цинка, антимона, кадмијума и калаја</i>	393
<i>М. Лаџан, Tihomil Marković et A. Čubranić: Courant de corrosion — les diagrammes pH pour le plomb dans les acides organiques</i>	401
<i>Сава Г. Сијанимировић и Даринка Л. Ибрајџер: Оксидационе и деградационе реакције L-аскорбинске киселине. I. Дејство калијумперманганата на водене растворе аскорбинске киселине и објашњење механизма ове реакције</i>	409
<i>Сава Г. Сијанимировић и Даринка Л. Ибрајџер: Оксидационе и деградационе реакције L-аскорбинске киселине. II. Идентификација оксидационих и деградационих једињења која настају дејством калијумперманганата на водени раствор L-аскорбинске киселине, методом хроматографије на хартији</i>	415
<i>Ђорђе Сићефановић и Јован С. Ђурић: О реакцији глицид-арилетара с моноетаноламином и диетаноламином</i>	421
<i>Милинка Љ. Месаровић и Јован С. Ђурић: Синтеза диалкил-цијанофосфата и С-алкил-Р,Р-диалкилестара фосфономравље киселине</i>	427
<i>Ђорђе Сићефановић и Јован С. Ђурић: Нитровање фенолетара. I. Нитровање неких метилен- и етилен-гликол-моно- и диарил-етара</i>	431
<i>Ђорђе Сићефановић и Јован С. Ђурић: Нитровање фенолетара. II. Нитровање неких глицерин-моно и диарил-етара</i>	447
<i>Ђорђе Сићефановић и Јован С. Ђурић: О механизму постајања етара из халогенхидрина</i>	463
<i>Panta S. Tutundžić und Vera Č. Šćepanović: Mikroelemente in einheimischen Naturprodukten und in Aschen und Schlacken. I. Qualitative spektrographische Analyse der Aschen einiger einheimischer Kohlen</i>	473
<i>Panta S. Tutundžić and Vera Č. Šćepanović: Minor constituents in native natural products, ashes and slags. II. Vanadium content in the coal ash from the Rasha coal mines</i>	481
<i>Panta S. Tutundžić and Vera Č. Šćepanović: Minor constituents in native natural products, ashes and slags. III. Trace elements in ashes of native coals of various age</i>	487
<i>Драгомир К. Вићоровић, Милица В. Буричић и Љубинка Б. Ђорђевић: О дејству ацетонског раствора калијумперманганата на дикарбонске киселине</i>	495
<i>Живојша М. Радивојевић: Пирогалол као реагенс у неорганској хроматографији</i>	501
<i>Момир С. Јовановић, Драгослав В. Појовић и Јелена И. Вукашиновић: Хидразинометриско одређивање мангандиоксида</i>	507
<i>Момир С. Јовановић, Бранко М. Јовановић и Радмила М. Сиојилковић: Брза електрогравиметриска одвајања Winkler-овим електродама. II.</i>	511
<i>Срејџен Н. Младеновић: Аутоматска потенциометриска титрација цинка калијумфероцијанидом</i>	519
<i>Срејџен Н. Младеновић: Поларографско одређивање цинка у кадмијуму</i>	529
<i>Срејџен Н. Младеновић: Поларографско одређивање кадмијума поред већих количина бакра</i>	535
<i>Драгиша Н. Ђурковић и Брајимир Б. Ђурковић: Поступак за концент-</i>	

EIN BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG
DES POTENTIALS DER WASSERSTOFFELEKTRODE

von

PANTA S. TUTUNDŽIĆ und PAULA S. PUTANOV

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

(Eingegangen den 2. Juli 1959)

Zur Untersuchung der Möglichkeit genauer Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in reinen Lösungsmitteln, sowie der Anwendungsart der gemessenen Werte für Untersuchungen unter anderen Bedingungen, wurden Potentialmessungen der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Ameisen-, Essig- und Propionsäure, im Konzentrationsintervall von 60—100 Mol% der Säure, ausgeführt.

Die Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode in diesen Lösungen von äusseren Einflüssen, sowie die Reproduzierbarkeit der gemessenen Potentiale, wurden durch Vergleich der Potentiale mehrerer Elektroden, ausgesetzt verschiedenen Einflüssen während der Vorbereitung und während der Messung, eingehend untersucht.

In reiner Ameisensäure konnte das Potential der Wasserstoffelektrode mit guter Reproduzierbarkeit in Grenzen von einigen Millivolt gemessen werden.

In reiner Essigsäure können die gemessenen Potentialwerte der Wasserstoffelektrode schlechter reproduziert werden, aber das Potential konnte durch Extrapolation mittels der Kurve, erhalten durch Potentialmessung in wässrigen Lösungen, bestimmt werden.

In reiner Propionsäure sind die Messungen unzuverlässig und eine Extrapolation der Kurve, erhalten durch Potentialmessung in wässrigen Lösungen, machen grosse Abweichungen der Potentialwerte in stark konzentrierten Lösungen fast unmöglich.

Die Anwendung der gemessenen Potentialwerte bei anderen potentiometrischen Untersuchungen ist unter Korrektion, durch Berücksichtigung der experimentell bestimmten Unterschiede der Diffusionspotentiale, die in verschiedenen Ketten in Erscheinung treten, möglich.

Bei Anwendung der Wasserstoffelektrode zur potentiometrischen Untersuchung flüssiger nichtwässriger Systeme (9—11) konnten wir bestimmte allgemeine Regelmässigkeiten in Bezug auf die Potentialänderung dieser Elektrode in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

allgemeine Verschiedenheiten der Arbeitsbedingungen in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen und durch spezifische Eigenschaften der Wasserstoffelektrode, auffinden. Dabei erscheinen, neben einigen experimentellen Problemen, auch einige theoretische Fragen in bezug auf die Prozesse im Schwarzplatinüberzug in verschiedenen Medien und bei der Einstellung der gemessenen Potentiale. Zu ähnlichen Fragen führen auch die Resultate früher ausgeführter Untersuchungen des Potentials der Wasserstoffelektrode in ungepufferten wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. Phänomenologische Beobachtungen über die träge und langsame Einstellung des Potentials der Wasserstoffelektrode, über die beschränkte Reproduktibilität und über das Erscheinen vorübergehender Maxima bei einzelnen *pH*-Bestimmungen in einer Reihe wässriger Kaliumchloridlösungen (5), sowie die Art und Weise der Einstellung des Potentials der Wasserstoffelektrode und unerwartet hohe Werte dieser Potentiale in ausserordentlich sauren Lösungen (13), ergänzen sich in bestimmter Weise mit den Resultaten unserer Untersuchungen über die Möglichkeit der Anwendung der Wasserstoffelektrode in nichtwässrigen Systemen und in reinen organischen Lösungsmitteln. Das Erscheinen maximaler Werte von *pH*, beobachtet in ungepufferten wässrigen Lösungen ist nicht nur dem Phänomen vorübergehender Maxima negativer Werte des Potentials der Wasserstoffelektrode, die wir bei der Untersuchung nichtwässriger Systeme (9, 10) beobachtet haben, analog, sondern auch den ähnlichen Maxima der Potentiale der Glaselektrode, die wir bei längerer Untersuchung der Glaselektrode in reinen organischen Lösungsmitteln festgestellt haben (12). Vom Standpunkte der theoretischen Interpretation dieser Ähnlichkeiten ist die Deutung des Verhaltens der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen des Kaliumchlorids, die *Kolthoff* und *Kameda* (5) gegeben haben, interessant, nach der die Tätigkeit der Wasserstoffelektrode, infolge des Umtausches der Wasserstoff- und der Alkaliionen in der Platinschicht, geändert wird. Diese Deutung, begründet auf den Arbeiten von *Dande* und *Frumkin* über die hydrolytische Adsorption (2) ist sehr nahe der Theorie von *Nikolski* über die gemischten Kationenfunktionen der Glaselektrode in alkalischen Lösungen höherer Konzentrationen (6). Von diesem Aspekt aus könnten die Probleme, entstanden bei der Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in ungepufferten Lösungen, verallgemeinert formuliert werden als eine Frage der Grenze des regelrechten elektromotorischen Verhaltens der Wasserstoffelektrode (8), was neben der theoretischen Bedeutung auch einen bestimmten praktischen Sinn hat, in bezug auf die übliche Eichung anderer Elektroden, besonders der Glaselektrode, mittels der Wasserstoffelektrode, als einer Standardelektrode. Die Bestimmung und der Vergleich der Bereiche des regelrechten elektromotorischen Verhaltens der Wasserstoff- und der Glaselektrode wird wohl unter den Bedingungen wo keine von ihnen mehr als Standardelektrode benutzt wird, schwieriger, besonders wenn man

gen Lösungen ziemlich beschränkt sind. Solche Messungen können, aber, in Gebieten, in denen, wie die bisherige Erfahrung lehrt, es nicht möglich ist ohne Reserve die gemessenen Potentialwerte der Wasserstoffelektrode aufzunehmen, doch nicht vermieden werden.

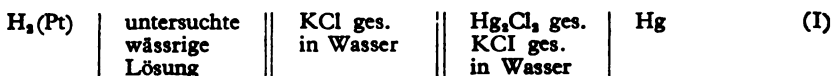
Zur Untersuchung der Möglichkeit genauer Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in reinen organischen Lösungsmitteln und der Anwendungsweise der gemessenen Werte beim Arbeiten mit nichtwässrigen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, haben wir eine Reihe von Messungen der Potentiale der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Ameisen-, Essig- und Propionsäure, deren Konzentrationen von 60% bis zu 100% erhöht wurden, ausgeführt. Niedere Fettsäuren wurden unter verschiedenen anderen Lösungsmitteln in Anbetracht des bisher Bekannten (1, 14) erwählt, sowie auf Grund unserer Erfahrungen über die Potentiale der Wasserstoffelektrode in diesen Säuren und ihrer ziemlich ausgedehnten Anwendung, während die Untersuchung ihrer wässrigen Lösungen eine leichtere Lösung des Problems der Potentiale in reinen Säuren ermöglichen sollte. Die Potentiale der Wasserstoffelektrode in diesen Lösungsmitteln haben wir unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und in verschiedenen Zeitintervallen gemessen, wobei die Möglichkeit ihrer Reproduktion mittels parallel und hintereinander ausgeführter Versuche geprüft wurde.

EXPERIMENTELLES

Die Ameisen-, Essig- und Propionsäure, die bei diesen Untersuchungen angewandt wurden, sind durch Reinigung kommerzieller p. a. Präparate bis zur Erreichung des gewünschten Reinheitsgrades, gewonnen und wurden fortdauernd während der Ausführung der Untersuchungen überprüft. Die Ameisensäure wurde durch fraktionierte Kristallisation bis zum Schmelzpunkt 8,50° und dem Brechungsindex $n_D^{25} = 1,3694$ gereinigt. Die Essigsäure wurde auf zwei Weisen gereinigt, durch mehrmalige Destillation in einer Kollone mit Kugeln und durch Destillation und Trocknung mittels Triacetalborid (3); in beiden Fällen wurde ein Präparat mit dem Schmelzpunkt 16,66° und mit dem Brechungsindex $n_D^{25} = 1,3699$ gewonnen. Die Propionsäure, bereitet durch mehrmalige Vakuumdestillation in einer Kollone nach *Vigreux*, hatte den Schmelzpunkt bei -20,6° und den Brechungsindex $n_D^{25} = 0,9929$.

Zur Messung des Wasserstoffpotentials wurden Platinelektroden in Form eines Drahtes von einer Länge von 1,5 cm und einem Durchmesser von 0,05 cm, sowie in Form eines Plättchens mit einer Oberfläche von 1,7 cm² angewandt. Die Platinelektroden wurden vorher mit feinem Karborundumpulver poliert, in konzentrierten Lösungen des Natriumhydroxyds und der Salpetersäure gewaschen und geglüht, und nachher elektrolytisch mit einer lockeren Platinschicht überzogen. Das Platinieren wurde in einer Lösung ausgeführt, die aus 100 ml destilliertem Wasser mit 3 g kristallinischer Platinchlorwasserstoffsäure und 0,02 g Bleiacetat bereitet wurde. Die Stromdichte betrug 0,03 A/cm² und die Dauer der Elektrolyse, beim Wechseln der Stromrichtung betrug bei frischer Platinierung 10 Minuten und bei Auffrischung der Platinschicht 2 Minuten. Nach dem elektrolytischen Überziehen wurden die Elektroden mit warmem destilliertem Wasser ausgewaschen; auch zwischen den Messungen blieben sie immer

eingetaucht war. Als eine Standardelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode im Wasser, die bei der Messung der Potentiale in wässrigen Lösungen, mit der Wasserstoffelektrode über wässrige Hilfslösungen verbunden war.



Beim Messen der Potentiale in reinen Säuren wurde die Kalomelektrode mit der Wasserstoffelektrode über Hilfslösungen im Wasser und in der untersuchten Säure verbunden



Die Messungen wurden bei $22 \pm 0,5^\circ$ mit dem pH -Meter Radiometer 3, mit einer Ableseempfindlichkeit von 1 mV , ausgeführt.

RESULTATE UND DISKUSSION

Der Einfluss äusserer Faktoren auf den Verlauf der Einstellung und die Messwerte der Potentiale wurde, genau wie bei früheren Untersuchungen (9—11), durch vergleichende Messung, unter sonst gleichen Bedingungen, der Potentiale mehrerer Elektroden verschiedener Form und Oberfläche, sowie der Potentiale gleicher und auf dieselbe Weise vorbereiteter Elektroden, unterworfen während der Messung verschiedenen Einflüssen, durch Änderung der Intensität der Wasserstoffeinleitung, der Elektrodenlage zum Wasserstoffstrom u. s. w., untersucht. Obwohl die Messung und die Reproduktion der Potentiale der Wasserstoffelektrode in reinen Säuren und in deren sehr konzentrierten wässrigen Lösungen durch grosse inneren Widerstände sehr erschwert war, weswegen die allgemeinen Grenzen der Reproduktibilität, in welchen man den Einfluss äusserer Faktoren beobachten konnte, ungünstiger waren, ist es doch möglich den Schluss zu ziehen, dass die Einstellungsdauer des Potentials der Wasserstoffelektrode und seine Stabilität in Abhängigkeit von der Oberflächengrösse geändert werden, und zwar so, dass die Potentiale an Elektroden kleinerer Oberflächen schneller eingestellt werden, aber, dass an ihnen die anderen Arbeitsbedingungen stärker zum Ausdruck kommen, während die Endwerte der Potentiale an Elektroden verschiedener Oberflächen in den Grenzen allgemeiner Reproduktibilität unverändert bleiben. Ausserdem konnte festgestellt werden, dass eine 50⁰/₀-ige Verlangsamung des Wasserstoffstromes eine Positivierung der Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in reiner Ameisensäure um 6 bis 10 mV zur Folge hat, während eine zweifache Vergrösserung der Geschwindigkeit der Wasserstoffeinleitung eine ebenso grosse Negativierung der positiven Potentialwerte nach sich zieht. Der Einfluss der vorherigen Behandlung der Platinelektroden wurde ebenfalls

nach der Herausnahme aus destilliertem Wasser und nach der Trocknung unmittelbar in die Ameisensäure eingetaucht war, während die andere trocken, vorher im Wasserstoffstrom, oder in reiner Säure gehalten wurde. Endwerte der Potentiale an diesen Elektroden stimmten untereinander in allgemeinen Grenzen der Reproduktibilität überein, wie auch zu erwarten war, aber, die Potentiale stellen sich am schnellsten an solchen Elektroden ein, die eine Zeitlang im Wasserstoffstrom über der Lösung gehalten waren. Zu noch allgemeineren Erfahrungen, die eine praktische Bedeutung für dem Gebrauch der Wasserstoffelektroden überhaupt, haben könnten, war es nicht möglich bei dieser Gelegenheit zu kommen, ohne noch eingehendere Studien unter günstigeren Bedingungen auszuführen. Was den zeitlichen Verlauf der Sättigung der Wasserstoffelektrode in verschiedenen Medien anbetrifft, konnten bis jetzt keine bestimmten Regelmäßigkeiten festgestellt werden (7, 10). Wie aus der Abb. 1 zu ersehen ist,

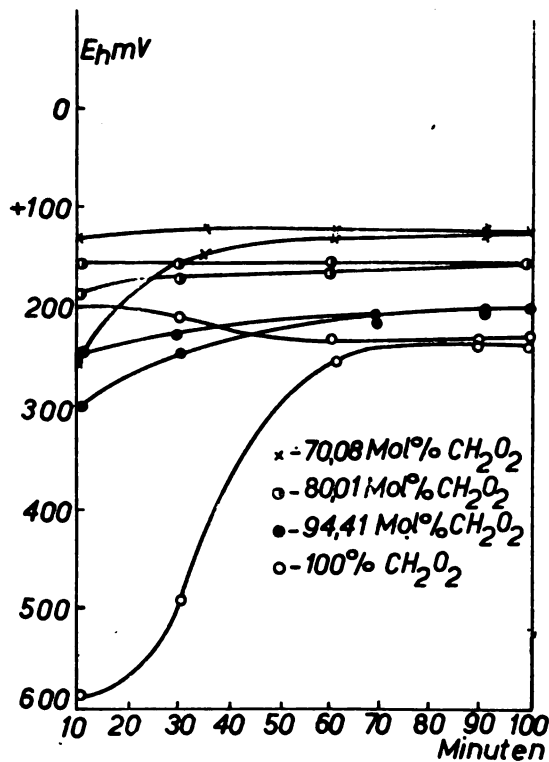


Abb. 1. — Der Einstellungsverlauf des Potentials der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Ameisensäure

unterscheidet sich der Verlauf der Potentialeinstellung in

rungen während der Sättigung. Diese Unterschiede sind in 100%-iger Säure am grössten, aber ihre Ausmasse in einer Reihe von Lösungen ändern sich nicht proportionell der Konzentration der Ameisensäure. Der ungleichmässige Verlauf der PotentialEinstellung erschwert sehr die Potentialbestimmung in stark konzentrierten Lösungen und in reinen Säuren. In reiner Ameisensäure wurden diese Bestimmungen durch Bildung von Mittelwerten aus mehreren Messungen durchgeführt, während bei reiner Essigsäure und bei reiner Propionsäure, dieser Weg, grosser Oszillationen wegen, nicht beschriften werden konnte. Ebenso wenig konnten die Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Essigsäure über 95,25 Mol% der Säure, sowie in Lösungen der Propionsäure höherer Konzentration von 89,92 Mol% Säure sicher gemessen werden. *Cranstone* und *Brown*, (1) die die Potentiale der Wasserstoff- und der Glaselektrode in konzentrierten Säuren verglichen haben, ist es gelungen, unter anderem, die Lösungen der Essigsäure bis zu der Konzentration von 77,5 % und der Propionsäure bis zur Konzentration von 80 % zu untersuchen. In reiner Ameisensäure konnten sie die Potentiale der Wasserstoffelektrode mit maximalen Abweichungen von 10 mV messen. Den unerwarteten Verlauf der Potentiale in Essig- und Propionsäure, sowie die grossen Oszillationen deuten *Cranstone* und *Brown* als eine Folge grosser innerer Widerstände, die eine genaue Messung erschweren. Bezugsnehmend auf die Verkleinerung der elektrischen Leitfähigkeit niederer Fettsäuren mit der Vergrösserung der alifatischen Kette, scheint diese Deutung wahrscheinlich und auf deren Grund kann erwartet werden, dass die Grenzen der Bereiche in denen die Wasserstoffelektrode gebraucht werden kann, durch weitere Vervollkommnung der apparativen Messmöglichkeiten weiter getrieben werden könnten.

Tabelle 1
Potentiale der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Ameisen-, Essig- und Propionsäure

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure	
Mol % der Säure	E _h mV	Mol % der Säure	E _h mV	Mol % der Säure	E _h mV
70,08	124	60,08	2	64,15	—37
80,01	155	70,26	15	81,12	— 4
85,27	167	80,01	32	84,42	29
89,68	183	85,04	40	89,92	64
94,41	201	90,34	53	95,04	157—220
96,63	214	95,25	60	—	—
98,05	219	—	—	—	—
99,12	225	—	—	—	—

In dieser Phase der Untersuchungen, aber, können die Resultate der reproduzierten Messungen in Lösungen der Ameisensäure, die in der Tabelle 2 dargestellt sind, die prinzipiellen Möglichkeiten der Anwendung besser zeigen. Der Vergleich der Werte, erhalten nach zweistündiger Sättigung durch Wasserstoff in zwei unabhängigen Serien der Messungen zeigt, dass sich die reproduzierten Potentialwerte auch in konzentrierteren Lösungen, sowie in reiner Säure nicht mehr als 2 — 3 *mV* untereinander unterscheiden, was eine gute Übereinstimmung anzeigt, besonders wenn man die möglichen Änderungen in den gebildeten Ketten und den Einfluss der äusseren Faktoren in Betracht zieht.

Tabelle 2

Potentiale der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Ameisensäure

Mol % der Säure	E _h (mV) — erste Messung Werte gemessen nach				E _h (mV) — Reproduktion Werte gemessen nach		
	30	60	90	120	30	60	120
	Minuten der Sättigung				Minuten der Sättigung		
70,08	124	123	124	124	142	125	126
80,01	134	168	157	154	154	152	155
89,96	161	164	182	186	182	183	183
94,41	184	185	204	201	239	203	201
100,00	207	212	222	229	292	242	232

In reiner Essigsäure und in reiner Propionsäure, in denen grosse Oszillationen die unmittelbare Messung der Potentiale der Wasserstoffelektrode fast unmöglich machen, haben wir uns der Extrapolation der Kurven, gewonnen durch Potentialbestimmung in wässrigen Lösungen, bedient. Diese Extrapolation, aber, konnte mit Erfolg nur für das Potential der Wasserstoffelektrode in Essigsäure angewandt werden, da die Kurve der Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der Propionsäure einen unerwarteten Verlauf hat, wahrscheinlich wegen der Abweichungen, die durch grosse inneren Widerstände verursacht sind. Der Potentialwert der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure, durch Extrapolation mittels des Diagramms auf der Abb. 2 erhalten, wurde mit den Werten, erhalten durch unmittelbare Messung der potentiometrischen Untersuchung binärer flüssiger Systeme der Essigsäure und Pyridin, Picolin, Lutidin und Chinolin (9—11), verglichen. Dabei musste in Betracht gezogen werden, dass die Untersuchung der flüssigen Systeme in Ketten, zusammengesetzt mit Hilfslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, in denen verschiedene Diffusions-

tentiale ausgeführt, die in der Kette (II) erscheinen, in der die Potentiale der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure gemessen wurden und der Diffusionspotentiale die in Erscheinung treten in

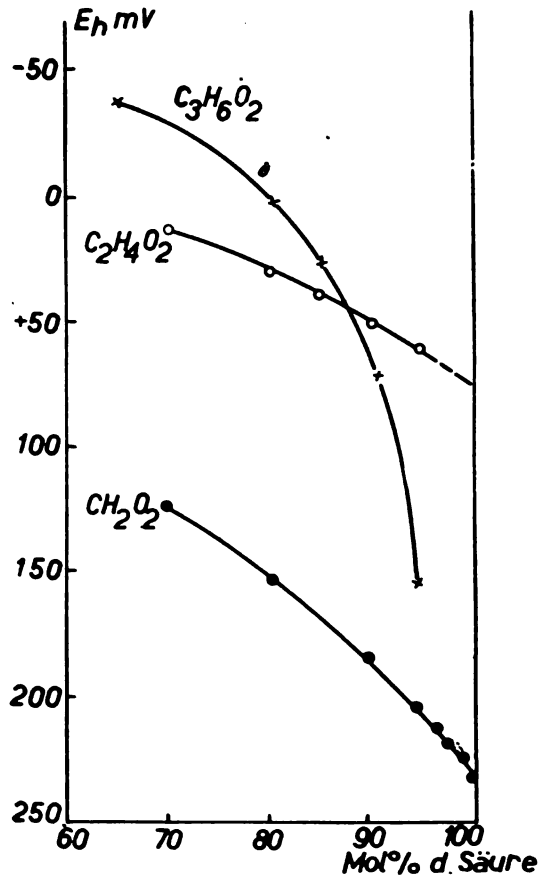
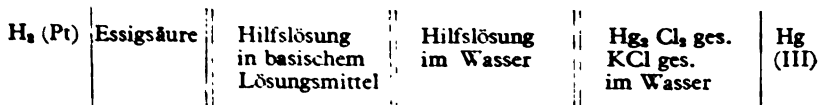


Abb. 2. — Potentiale der Wasserstoffelektrode in wässrigen Lösungen der niederen Fettsäuren

den Ketten mit Hilfslösungen in Pyridin, Picolin, Lutidin oder Chinolin, die bei der Untersuchung flüssiger Systeme dieser Basen und der Essigsäure angewandt wurden.



Diese Unterschiede wurden durch Vergleichung potentiome-

Untersuchung derselben Systeme mittels Ketten, analog der Kette (II) erhalten wurden, bestimmt.

Tabelle 3

Die Umrechnung der durch Extrapolation gewonnen Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure für die Messbedingungen bei der Untersuchung flüssiger Systeme

Potential der Wasserstoffelektrode, durch Extrapolation gewonnen:		E _h = 76 mV		
Elemente für die Korrektur und die korrigierten Werte:				
System	E _h (mV) gemessen in der Kette (III)	Δ E _{dif.} (mV)	E _h (mV) umgerechnet	Δ E _h (mV)
AcOH-Pyridin	48	35	41	7
AcOH-Picolin	65	17	59	6
AcOH-Lutidin	50	32	44	6
AcOH-Chinolin	62	20	56	6

Auf der Abb. 3 sind die potentiometrischen Kurven, gewonnen auf diese beiden Weisen für die Systeme Essigsäure-Pyridin, Essigsäure-Picolin und Essigsäure-Chinolin, paarweise dargestellt. Der ungefähr parallele Verlauf der Kurven eines Paares ermöglicht die Bestimmung des Parameters des Unterschiedes der Diffusionspotentiale in diesen Ketten. Durch Subtraktion dieses Parameters von dem Potentialwert der Wasserstoffelektrode in reiner Essigsäure, gewonnen durch Extrapolation aus dem Diagramm auf der Abb. 2, soll der Potentialwert der den Messbedingungen in der Kette (III) entspricht, gewonnen werden. Wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist hat diese Bestimmungsweise gute Resultate gegeben und dadurch sind nicht nur die extrapolierten und die gemessenen Werte untereinander bestätigt, sondern es wurden auch die Möglichkeiten ihrer breiteren Anwendung beim Arbeiten mit Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln geprüft.

In den Unterschieden zwischen den gemessenen und den errechneten Potentialwerten sind die eventuellen experimentellen Fehler und Abweichungen einzelner Potentiale enthalten, sowie der Wert des Diffusionspotentials an der Grenze zwischen den Hilfslösungen im Wasser und in der Essigsäure. Die Übereinstimmung aller vier untersuchten Systemen bietet einige

Auf Grund dieser Untersuchungen können positive Schlüsse über die experimentellen Potentialwerte der Wasserstoffelektrode in reiner Ameisensäure und reiner Essigsäure, sowie über die Mög-

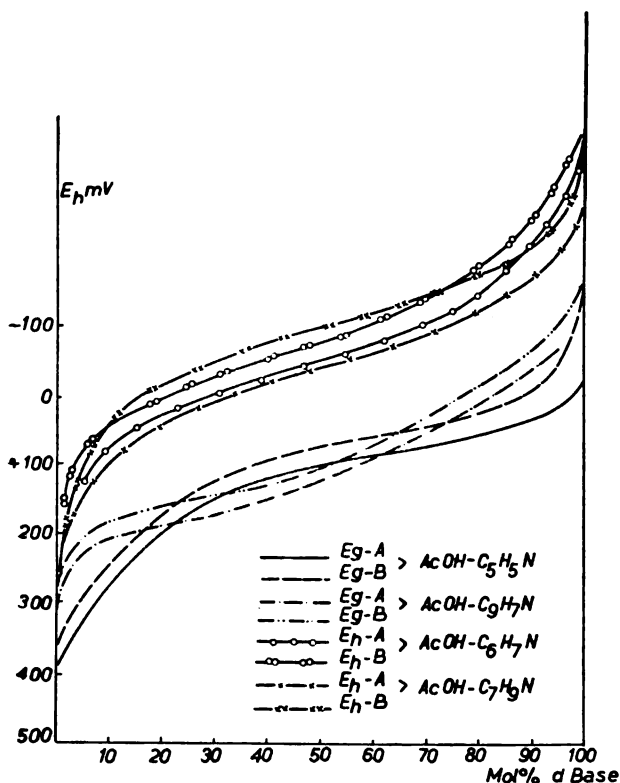


Abb. 3. — Potentiometrische Kurven, gewonnen durch Messung der Potentiale der Wasserstoff- (E_h) und der Glaselektrode (E_g) in binären Mischungen der Essigsäure und organischer Basen, mittels Hilfslösungen im basischen (A) und im sauren (B) Lösungsmittel

lichkeiten ihrer Anwendung in der praktischen Potentiometrie, gezogen werden. Diese Schlüsse können auch als Grundlage für weitere theoretische Untersuchung dieser Potentiale, sowie für ihre Bestimmung in anderen organischen Lösungsmitteln dienen.

ИЗВОД

ПРИЛОГ ИСПИТИВАЊУ ПОТЕНЦИЈАЛА
ВОДОНИКОВЕ ЕЛЕКТРОДЕ

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и ПАУЛЕ С. ПУТАНОВ

Понашање водоникове електроде у суперкиселим растворима, у непуферованим воденим растворима и у чистим органским растварачима, као и у смешама органских растварача, поставља питање могућности тачног одређивања потенцијала водоникове електроде у различитим срединама и ефикасности упоређивања електромоторне активности водоникове и стаклене електроде у тим срединама.

У циљу испитивања могућности тачног одређивања потенцијала водоникове електроде у чистим растварачима, као и начина примене мерених вредности на испитивања изведена под другим условима, извршен је низ мерења потенцијала водоникове електроде у воденим растворима мравље, сирћетне и пропионске киселине у концентрацијама 60—100 мол% киселине.

Зависност потенцијала водоникове електроде у овим растворима од спољних утицаја и њихова репродуктибилност испитивана је упоређивањем потенцијала више електрода изложених разним утицајима у току претходне припреме и у току мерења.

Утврђено је да величина електродне површине и начин претходног засићавања платинираног слоја водоником утичу на брзину успостављања потенцијала и његову стабилност, док брзина увођења водоника у малој мери утиче и на вредност потенцијала.

У чистој мрављој киселини потенцијал водоникове електроде могао је да буде мерен са добром репродуктибилношћу од неколико милivolта.

У чистој сирћетној киселини мерења потенцијала водоникове електроде су лошије репродукована, али је потенцијал могао да буде одређен екстраполацијом криве добијене мерењем потенцијала у воденим растворима.

У чистој пропионској киселини мерења су непоуздана, а екстраполацију криве добијене мерењем потенцијала у воденим растворима онемогућују велика отстапања потенцијала у јако концентрованим растворима.

На основу добијених резултата могуће је извести закључак да су тешкоће одређивања потенцијала водоникове електроде у овим чистим киселинама експерименталне природе и да су најве-

узимањем у обзир експериментално одређених разлика дифузи-
оних потенцијала који се појављују у различитим спеговима.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Хемиски институт
Београд

Примљено 2 јула 1959

Literatur

- 1) *Cranstone, J. A., Brown, H. F.*, J. Roy. Tech. Coll., **4**, 1 (1937)
- 2) *Donde, A., Frumkin, N.*, Ber., **60**, 1816 (1927)
- 3) *Eichberger, W. C., LaMer, V.K.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3633 (1933)
- 4) *Kirrmann, A., Yvernauld, Th.*, Bull. soc. chim. France, (5) **16**, 538 (1949)
- 5) *Kolthoff, I. M., Kameda, T.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2888 (1929)
- 6) *Никољский, В. П.*, Жур. Физ. Хим., **27**, 724 (1953)
- 7) *Перльштин, Н. Г., Шльвин, Х. И.*, Извест. Акад. Наук Казах. ССР, **101**, Сер. Хим., **4**, 53 (1951)
- 8) *Пушанов, П.*, докторска дисертација, Београд 1958 год.
- 9) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 157 (1955)
- 10) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 33 (1956)
- 11) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 403 (1957)
- 12) *Тушунџић, П. С., Пушанов, П.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), у припреми за штампу
- 13) *Schwarzenbach, G.*, Helv. Chim. Acta, **13**, 896 (1930)
- 14) *Yvernauld, Th., Moré, J., Durand, M.*, Bull. soc. chim. France, (5) **16**, 542 (1949)

ИНДЕКС ПРЕЛАМАЊА ДИЕТИЛАЦЕТАЛА ВИШИХ N-АЛДЕХИДА НА РАЗНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА И ЊЕГОВ ТЕМПЕРАТУРНИ КОЕФИЦИЈЕНТ. IV.

од

ИЛИЈЕ И. РИКОВСКОГ и ДИМИТРИЈА ХАЦИЈЕВА

Пушин, Риковски и Смиљанић (1 и 2), затим Риковски и Царић (3) испитали су систематски индекс преламања разних органских једињења у течном стању на разним температурама и његов температурни коефицијент. Ове величине одређене су у већини случајева просечно у температурном интервалу од 0°—60°. На тај начин испитано је досада 64 чистих течних органских супстанци које припадају различитим групама органских једињења. Поред тога ова испитивања су показала да је индекс преламања у течном стању за испитане супстанце, у испитаном температурном интервалу и у границама експерименталних грешака, линеарна функција температуре, која се може изразити једначином:

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

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 сада испитали индекс преламања на разним температурама (0°—50°) и његов температурни коефицијент као и молекулску рефракцију диетилацетала следећих 8 чланова хомологог низа нормалних zasiћених алдехида (од C_6 до C_{14}): n -хексилалдехида, n -хептилалдехида, n -октилалдехида, n -нонилалдехида, n -децилалдехида, n -ундецилалдехида, n -дуодецилалдехида и n -миристиналдехида.

У литератури, која нам је стајала на располагању, нисмо нашли никакве податке о величини индекса преламања и његовог температурног коефицијента за горе наведене ацетале.*)

Испитивани ацетали пре мерења индекса преламања пажљиво су пречишћавани вишеструком дестилацијом под сма-

* Ове ацетале ставила нам је на располагање фабрика „Dragoco“ Holz.

њеним притиском (око 4 mm Hg) у специјалној апаратури за фракциону семимикродестилацију, у којој су све спојнице биле од брушеног стакла. Пречишћавање је вршено све дотле док препарат није показивао константну вредност индекса преламања на једној одређеној температури (20°). Код ацетала, који и после вишеструке дестилације нису показивали константан индекс преламања, било је предузето њихово накнадно пречишћавање путем испирања најпре 10⁰/₀-ним воденим раствором натријумкарбоната, онда 30⁰/₀-ним водоникпероксидом, затим поново 10⁰/₀-ним раствором натријумкарбоната и на крају дестилованом водом. Тако испрани ацетал сушен је преко жареног калијумкарбоната и на крају поново дестилован под смањеним притиском око 4 mm Hg.

Мерење индекса преламања вршено је помоћу *Abbé*-овог рефрактометра. Поједине температуре, на којима је вршено мерење, одржаване су константним помоћу ултратермостата са тачношћу од $\pm 0,1^\circ$.

У табелама означавају:

- n_D — индекс преламања за *D*-линију на одређеној температури,
 dn/dt — температурни коефицијент индекса преламања,
 dn — разлику величина индекса преламања у одређеном температурном интервалу,
 d_{20} — специфичну тежину на 20°.

У табелици 1 налазе се вредности специфичне тежине на 20° испитиваних ацетала према аналитичким подацима фабрике „Драгосо“.

Таблица 1 Table

Специфичне тежине диетилацетала виших *n*-алдехида
 Specific weight of diethylacetale of higher *n*-aldehydes

Диетилацетал Diethylacetale	d_{20}	Диетилацетал Diethylacetale	d_{20}
<i>n</i> -хексилалдехида <i>n</i> -Hexylaldehyde	0,8314	<i>n</i> -децилалдехида <i>n</i> -Decylaldehyde	0,8365
<i>n</i> -хептилалдехида <i>n</i> -Heptylaldehyde	0,8332	<i>n</i> -ундецилалдехида <i>n</i> -Undecylaldehyde	0,8376
<i>n</i> -октилалдехида <i>n</i> -Octylaldehyde	0,8346	<i>n</i> -дуодецилалдехида <i>n</i> -Duodecylaldehyde	0,8385
<i>n</i> -нонилалдехида <i>n</i> -Nonylaldehyde	0,8365	<i>n</i> -миристиналдехида <i>n</i> -Miristinaldehyde	0,8401

Таблица 2 Table

Индекс преламања диетилацетала хомолог нива виших нормалних алдехида на разним температурама, његов температурни коефицијент и молекуларна рефракција
 Refractive index of dyethylacetates of homologous series of higher normal aldehydes at different temperatures, its temperature coefficient and molecular refraction

Диетилацетал Diethylacetale	Индекс преламања n_D на температурама Refractive index n_D at temperatures					Молекуларна рефракција Molecular refraction			$\frac{100}{n_D^2}$	
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	израчунато calculated	нађено found		Разлика % Difference
сцилалдехида xyaldehyde	1,4169	1,4127	1,4084	1,4041	1,3999	1,3956	51,67	51,76	0,2	42,6
птилалдехида pyaldehyde	1,4216	1,4174	1,4132	1,4090	1,4047	1,4004	56,29	56,38	0,2	42,4
тилалдехида xylaldehyde	1,4256	1,4215	1,4174	1,4131	1,4090	1,4047	60,91	61,02	0,2	41,8
жилалдехида onyaldehyde	1,4294	1,4252	1,4211	1,4168	1,4127	1,4084	65,53	65,60	0,1	42,0
ецилалдехида Decylaldehyde	1,4328	1,4286	1,4244	1,4201	1,4160	1,4118	70,14	70,33	0,3	42,0
дидецилалдехида Indecylaldehyde	1,4356	1,4314	1,4272	1,4230	1,4189	1,4147	74,76	74,96	0,3	41,8
диодесцилалдехида Duodecylaldehyde	1,4379	1,4337	1,4295	1,4253	1,4212	1,4170	79,38	79,51	0,2	41,8
тридесцилалдехида Tridecylaldehyde	1,4423	1,4382	1,4341	1,4300	1,4260	1,4219	88,62	88,83	0,2	40,8

Из таблице 2 види се да се температурни коефицијенти индекса преламања испитаних ацетала међусобно много не разликују и крећу се око просечне вредности $dn/dt \cdot 10^6 = 42$. Релативно нешто веће отступање од ове вредности показује само температурни коефицијент диетилацетала *n*-миристиналдехида. Према досадашњим испитивањима температурни коефицијент индекса преламања течних органских супстанци, односно величина *b* у једначини

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

претставља констатну величину само за једну одређену супстанцу, док је за различите супстанце она различита. Међутим, како показује испитивање индекса преламања напред наведеног хомологог низа ацетала, величина *b* је за блиске чланове једног истог хомологог низа органских једињења, у границама експерименталних грешака и у испитаном температурном интервалу, скоро иста. Ова интересантна констатација, за сада на примеру 8 испитаних диетилацетала хомологог низа виших алдехида, на сваки начин тражи даље експерименталне доказе и ширу документацију, у ком смислу су и усмерена наша даља испитивања.

И ова наша испитивања потврђују линеарну зависност индекса преламања течних органских супстанци од температуре, а према томе и исправност напред наведене једначине која ту зависност изражава математички. Као илустрација овога може да послужи пример промене вредности индекса преламања диетилацетала *n*-ундецилалдехида са променом температуре, како то показују овај преглед:

<i>t</i> =	0°	10°	20°	30°	40°	50°
<i>n_D</i> =	1,4356	1,4314	1,4272	1,4230	1,4189	1,4147
<i>dn</i> =	0,0042		0,0042		0,0041	

И з в о д

Одређен је индекс преламања диетилацетала 8 чланова хомологог низа виших нормалних засићених алдехида на разним температурама, његов температурни коефицијент и молекулска рефракција, и то: *n*-хексилалдехида, *n*-хептилалдехида, *n*-октилалдехида, *n*-нонилалдехида, *n*-децилалдехида, *n*-ундецилалдехида, *n*-дуодецилалдехида и *n*-миристиналдехида.

Експериментално је потврђено да је индекс преламања у течном стању за укупно 72 досад испитана разна органска једињења (1, 2, 3) у испитаном температурном интервалу (про-
0° 50° грешака, ли-

S U M M A R Y

REFRACTIVE INDEX OF DIETHYLACETALES OF HIGHER
n-ALDEHYDES AT DIFFERENT TEMPERATURES AND
ITS TEMPERATURE COEFFICIENT. IV.*)

by

ILIJA I. RIKOVSKI and DIMITRIJE I. HADŽIJEV

1. The refractive index at different temperatures has been determined and the temperature coefficient of the refractive index as well as molecular refraction has been calculated for 8 members of diethylacetals of homologous series of normal higher aldehydes, as follows: n-hexylaldehyde, n-heptylaldehyde, n-octylaldehyde, n-nonylaldehyde, n-decylaldehyde, n-undecylaldehyde, n-duodecylaldehyde and n-miristinaldehyde.

2. It has been proved experimentally that the refractive index in a liquid state of all 72 till today tested organic compounds (1, 2, 3,) in the temperature interval investigated (0°—60°) within the experimental errors is a linear function of the temperature.

Faculty of Agriculture
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 22, 1959

Литература

- 1) Пушин, Н. А., Риковски, И. И., Смљанић, М., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **17**, 35 (1952)
- 2) Пушин, Н. А., Риковски, И. И., Смљанић, М., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **18**, 292 (1953)
- 3) Риковски, И., Царић, В., Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 87 (1957)

*) Diethylacetals of homologous series of higher aldehydes were put at our disposal by Dr. G. Dieckmann and Aromat-



ДОБИЈАЊЕ МОНОКРИСТАЛА ЦИНКА, АНТИМОНА, КАДМИЈУМА И КАЛАЈА

од
ПАНЧЕ КИРКОВА

Монокристали метала ниских тачака топљења могу се добити методом очвршћавања растопа. Смер раста монокристала не одговара међутим увек неком одређеном кристалографском правцу монокристала (1—4). У овоме раду су испитивани услови добијања монокристала цинка, антимона, кадмијума и калаја.

Опис апаратури

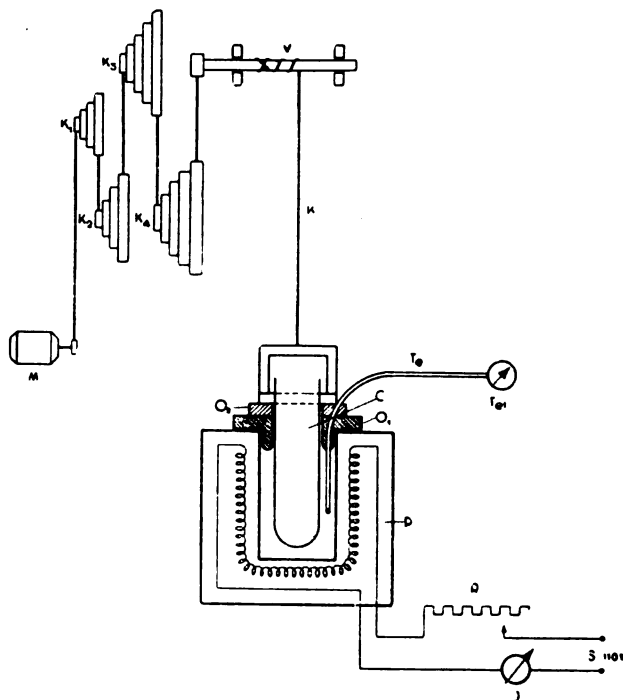
По *Bridgman*-овој методи која је коришћена, монокристали се добијају очвршћавањем растопа у кристализационој цеви која се лагано пропушта кроз пећицу (3, 4). Да би услови добијања монокристала били што одређенији, употребљена је таква пећица код које се изолација могла по вољи мењати. Поред пећице, апаратура се састојала из механизма за извлачење монокристала и система за регулацију и контролу температуре (сл. 1). Мали синхрони мотор од 100 обртаја у минути везан је преко система степенстих котурова за вретено на које се намотава вишеструко уплетени мерцеризовани памучни конац. На другом крају конца причвршћена је стаклена цев за кристализацију метала. Погодном комбинацијом котурова могуће је по вољи мењати брзину подизања цеви из пећице.

За топљење метала употребљена је пећица од 1100 W. Да би се постигла повољна температурна расподела, цев пролази кроз поклопац од шамота и слоја азбеста чија се дебљина може мењати.

Температура у пећици контролисана је помоћу *Pt-PtRh* термоелемента са галванометром.

Добијање монокристала

За добијање монокристала цинка употребљен је р. а. гранулирани цинк фирме Carlo Erba. У зависности од експерименталних услова, монокристали су различито оријентисани према оси кристалizacione цеви.*) При одређеној температури у пећи ци



Слика 1 Table

M= мотор; **K₁-K₄**=степенasti котурови; **V**=витло за подизање; **K**=мерцеризовани конач; **C**=стаклена цев са растопом за рекристалizacionу; **O₂**=топлотна изолација (азбест); **P**=пећ за грејање; **R**=реостат; **J**=амперметар; **Te**=термоелемент; **Te₁**=инструмент термоелемента; **O₁**=топлотна изолација (шамот)

M=motor; **K₁-K₄** and **V**=transmission; **K**=cotton thread; **C**=glass tube for crystallization; **O₂**=head insulation (asbestos); **P**=electrical furnace; **R**=variable resistor; **J**=ammeter; **T**=thermocouple; **O₁**=head insulation

и брзини извлачења цеви из пећи це, као и при одређеној дебљини изолације на поклопцу пећи це и висини пуњења цеви, добијају се монокристали чије равни цепања затварају увек исти угао са правцем извлачења. Очврснути метал, у зависности од

*) Кристалографска

експерименталних услова гада, може се добити као монокристал који је оријентисан према оси извлачења под углом који се жели. Код тога се рекристализација може водити тако да се, у цеви за рекристализацију, стварају истовремено и два односно три монокристала. Стварање монокристала под одређеним углом према оси цеви, односно настајање ди- и трикристала задане оријентације, може се постићи мењањем температуре у пећи, брзином извлачења и дебљином изолације на излазу из пећи. Код тога се добијају правилности какве су показане на сликама 2 и 3.

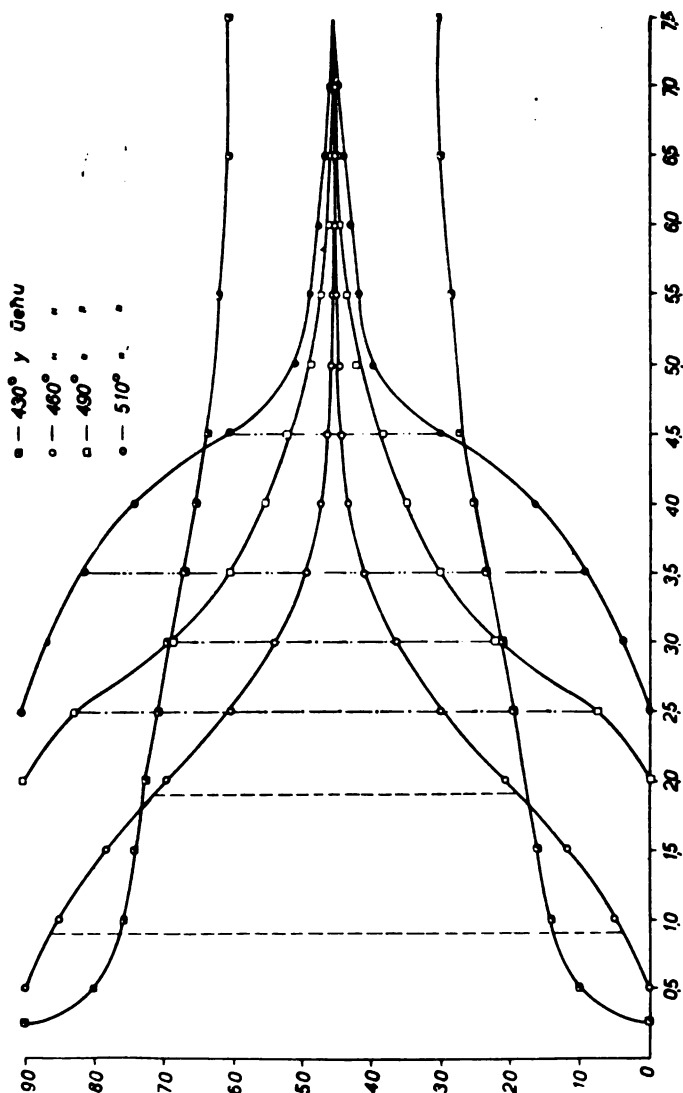
На сл. 2 приказана је зависност смера раста монокристала цинка од дебљине топлотне изолације за четири температуре. Уцртане криве су симетричне у односу на линију која одговара углу од 45° . Ове криве повезују највеће, односно најмање вредности углова који су одређени у серији од најмање 20 експеримената изведених под једнаким условима. Ови углови се лако могу мерити помоћу гониометра ако се кристал претходно потопи у течан ваздух, услед чега се он цепа по својој базној равни. Као што се из слике види, максималне, односно минималне вредности углова које затвара раван цепања са смером извлачења зависе од температуре. На истој слици вертикалним линијама су означена три подручја кристализације. Прво одговара стварању трикристала, друго дикристала, а треће монокристала; подручја изван ових одговарају стварању поликристалних агрегата.

Брзина извлачења кристалizacione цеви такође утиче на оријентисаност кристала. Тако, при температури од 500° , висини пуњења цеви од $7,5\text{ cm}$, и дебљини изолације од $2,5\text{ cm}$ шамота и 6 cm азбеста, добијају се прл брзинама извлачења од $3,5$ до 9 cm/min само монокристали чије су равни цепања паралелне оси извлачења. Треба напоменути да се резултати могу репродуковати ако се на почетку извлачења над растопом налази поликристална маса. Висина до које се пуни цев такође је важан фактор; за нашу апаратуру висина пуњења од $7,5\text{ cm}$ била је најподеснија. Са оваквим пуњењем добијени су сви наведени подаци.

За добијање монокристала антимона употребљен је р. а. антимон фирме В. D. Н. — Лондон. На слици 3 приказани су експериментални резултати за кристализацију антимона. Кристалizacione криве су сличне кривама за цинк. Минимална брзина извлачења цеви при којој се са описаном апаратуром добијају симетричне криве за антимон износи $0,85\text{ cm/min}$. Ова брзина је нешто већа од минималне брзине за цинк која је била $0,5\text{ cm/min}$. Будући да је антимон при собној температури крт, техника по-тапања кристала у течан ваздух, није овде примењена.

На сличан начин су добијени монокристали кадмијума и калаја. Нађено је да се монокристали кадмијума могу добити при температурама у пећи од 320 , 420° и брзинама извлачења

Монокристали калаја су добијени без азбестне изолације при температури од 240° у пећици и брзини извлачења кристалizacione цеви од $0,7 \text{ cm/min}$. Ако се повиси температура за 20° ,

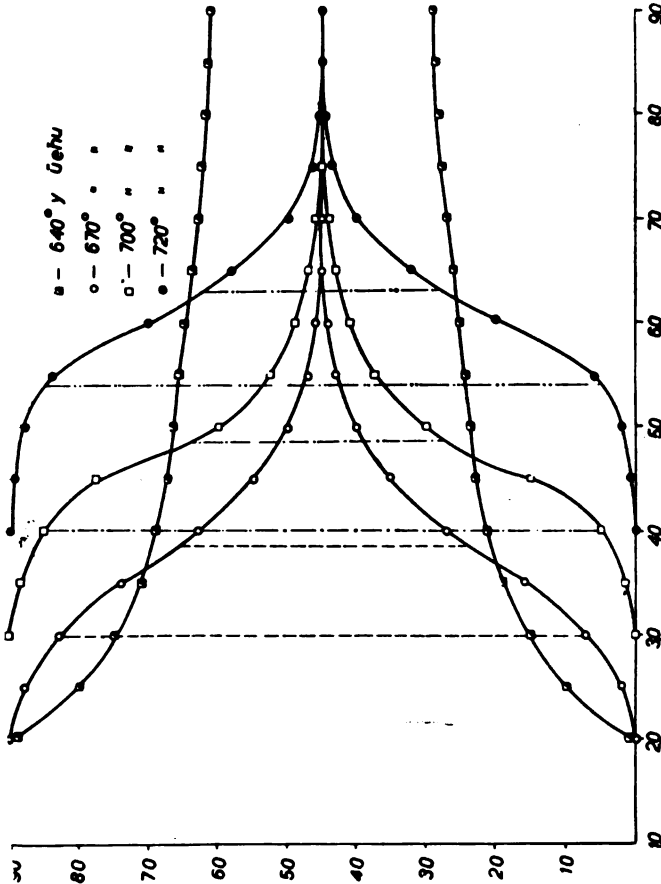


Слика 2 Table

Зависност максималног и минималног угла који затвара раван цепања (0001) са смером раста кристала у зависности од дебљине азбестне изолације код висине пуњења од $7,5 \text{ cm}$, брзине извлачења од $0,5 \text{ cm/min}$, при разним температурама при рекристализацији цинка.

Dependence between maximal and minimal angle between the crystal surface (0001) with crystals growth direction and thickness of ash

потребно је додати 1 *cm* азбестне изолације. Када се повећа брзина извлачења цеви за 1 *cm/min*, потребно је повећати дебелину азбестне изолације за 0,6 *cm*. Цепавље монокристала кадмијума и калаја само је делимично успело потапањем у течан ваздух.



Слика 3 Table

Зависност максималног и минималног угла који затвара раван цепавља (0001) са смером раста кристала у зависности од дебелине азбестне изолације код висине пуњења од 7,5 *cm*, брзине извлачења од 0,85 *cm/min*, при разним температурама при рекристализацији антимона.

Dependence between maximal and minimal angle between the crystal surface (0001) and the crystal growth direction and the thickness of asbestos insulation at 7,5 *cm* charging of glass tube and rate of draw 0,85 *cm/min* (at different temperatures of melted Sb)

Дискусија резултата

У току рада показало се да се експериментални резултати боље репродукују дању него ноћу. Ово је објашњено чињеницом да метали лако стварају прехлађене рестоле. Степен прехлађења

сти зависи, између осталог, и од буке и осцилација у лабораторији, које су свакако ноћу биле минималне. При ноћном раду, када је прехлађеност растопа могла бити већа, нагла кристализација доводила је до стварања већег броја језгара која су расла у кристале произвољне оријентисаности у односу на осу цеви. До сличних закључака дошли су и други аутори (3—9). Резултати су се увек лако репродуковали када се на почетку кристализације на површини растопа налазио и један очврснут поликристалан слој метала. У овоме раду приказани су само резултати који су добијени са поликристалним слојем метала на почетку експеримента. У овом случају при даљој кристализацији развијала су се само она зрна чија оријентација најбоље одговара условима рада.

При константној температури у пећици и одређеној брзини извлачења цеви могу се добити, у зависности од дебљине изолације, поликристални агрегати, трикристали, дикристали и монокристали како је то приказано на сликама. Ово јасно указује на улогу температурног градијента уздуж кристалizacione цеви приликом припреме монокристала жељене оријентације. На истим сликама види се и утицај температуре у пећици на кристализацију метала; са променом температуре у пећици мења се оријентисаност кристала. И са променом температуре у пећици мењају се вредности углова које затварају равни цепања са смером раста кристала. Све ово указује на то да се погодним избором експерименталних услова могу добити монокристали одређене оријентисаности према сси кристалizacione цеви.

Код израде овог рада током огледа био сам стално помаган од академика проф. др инж. *М. Каршулина*, који ми је омогућио рад у своме заводу, са великим залагањем пратио резултате и многобројним саветима помагао ми правилно савлађивање проблема и експерименталне технике, на чему му и овом приликом захваљујем.

И з в о д

Одређени су услови добијања монокристала цинка и антимона жељене оријентације кристалних равни према смеру кристалizacione цеви. За кадмијум и цинк су дати услови добијања монокристала који су цепани. Брзина излачења је вагирана од 0,01 до 10 *cm/sec*, температура 10—100° изнад т. т. сваког метала при температурском градијенту са изолацијом од 2,5 *cm* шамота и 0—9 *cm* азбеста.

Медицински факултет
Институт за хемија
Лабораторија за физичку хемију
Скопје

Примљено 28 јануара 1956

S U M M A R Y

PREPARATION OF METAL MONOCRYSTALS

MONOCRYSTALS OF Zn, Sb, Cd, Sn

by

PANČE KIRKOV

The conditons for Zn, Sb, Cd, Sn monocrystal growth with the definite orientation of crystal planes in respect to the direction of crystallization have been investigated. Metal monocrystals of definite grain and habitus have been prepared, by varying the combinations of the rate of cooling of the molten metal, the temperature gradient between the molten and the solid phase and the tickness of the thermal insulation.

Temperature was varied between 20° and 100° above the m. p. of the metal involved, the rate of crystal growth between 0,01 and 10 cm/min, while the thermal insulation consisted of 2,5 cm of fire-clay and 0-9 cm of asbestos.

Faculty of Medicine
Institut of Chemistry
Department of Physical Chemistry
Skopje

Received January 28, 1956

Faculty of Technology
Institute of Physical Chemistry
Zagreb

Литература

- 1) *Strumanis, A.*, Z. Phys. Chem., **A**, **155**, 161 (1931)
- 2) *Krus, A.*, Z. Phys. Chem., **A**, **149**, 97 (1929)
- 3) *Bridgman, P. W.*, Z. Metallkunde, **18**, 90 (1926)
- 4) *Bridgman, P. W.*, Pr. Nat. Acad. Sc., Washington, **60**, 303—383 (1925); **10**, 411, (1924)
- 5) *Tučan, F.*, Opšta minerologija, Beograd (1932); Specijalna minerologija, Beograd (1932) Državna štamparija
- 6) *Maffei, F. J., Lima, F. W.*, A. B. M., Ball. assoc. Brasil. metals, **4**, 323 (1948)
- 7) *Thorne, P. C. L., Roberts, E. R.*, Inorg. Chem., N. Y. Intersci. Publ. (1954)
- 8) *Tiedemon, T. J.*, Acta Cryst., **2**, 261 (1949)
- 9) *Holden, A. H.*, Trans. Am. Soc. Metals, Reprint № 35, 28 pp. (1949)

001
COURANT DE CORROSION — LES DIAGRAMMES pH
POUR LE PLOMB DANS LES ACIDES ORGANIQUES

par

M. LAČAN, TIHOMIL MARKOVIĆ et A. ČUBRANIĆ

Faculté technique, Institut de Chimie physique et organique, Zagreb

(Reçu le 9. novembre 1959.)

Les résultats des recherches sur le comportement du plomb dans différents acides organiques montrent que le mécanisme du processus de corrosion du plomb dans les acides organiques étudiés, est réglé par les processus typiques suivants.

Le processus de diffusion règle la vitesse de dissolution du plomb dans l'acide formique à faible concentration. Dans le cas de l'acide oxalique, la cinétique du processus de corrosion dépend de la solubilité de la couche d'oxalate de plomb formée à la surface, qui n'a qu'une très faible solubilité. La vitesse de corrosion par l'acide acétique à pH = 2,5 est à vitesse d'oxygène constante — caractérisée d'abord par une activation de la corrosion, qui par la suite diminue en raison de la formation d'une couche sur l'électrode.

Introduction

Pour la mesure de la vitesse de corrosion du plomb dans les acides organiques, nous avons utilisé les appareils selon H. D. Holler (1), appelés circuits à pont de *Weatston* (fig. 1). Les deux branches du pont sont formées par deux résistances fixes de 100.000 Ohms, P et Q , et de deux résistances variables, r (la résistance interne des cellules) et x . Si ces résistances ont été choisies $\frac{r}{x} = \frac{Q}{P}$

le galvanomètre G ne montrera aucune déviation. Dans le cas où $r = x$ et $Q = P$ et le courant ne passe pas dans le galvanomètre G , alors $Ed = 2V$, Ed étant la puissance des cellules et $2V$ la lecture de voltage sur le voltmètre V . Si la résistance intérieure Ed varie, nous pouvons, en modifiant la résistance x , obtenir du galvanomètre G de ne pas présenter de déviations par ouverture ou fermeture de l'interrupteur K . Par augmentation successive du courant provenant de l'accumulateur Ab on obtient une polarisation an-

U. R. Evans et T. P. Hoar (2) ont constaté que la perte du poids de l'épreuve en fer et le courant de corrosion sont directement proportionnés. I. M. Pearson (3) a trouvé le formule suivante pour la densité du courant de corrosion:

$$i_o = \frac{i_p \cdot I_q}{I_p + I_q}$$

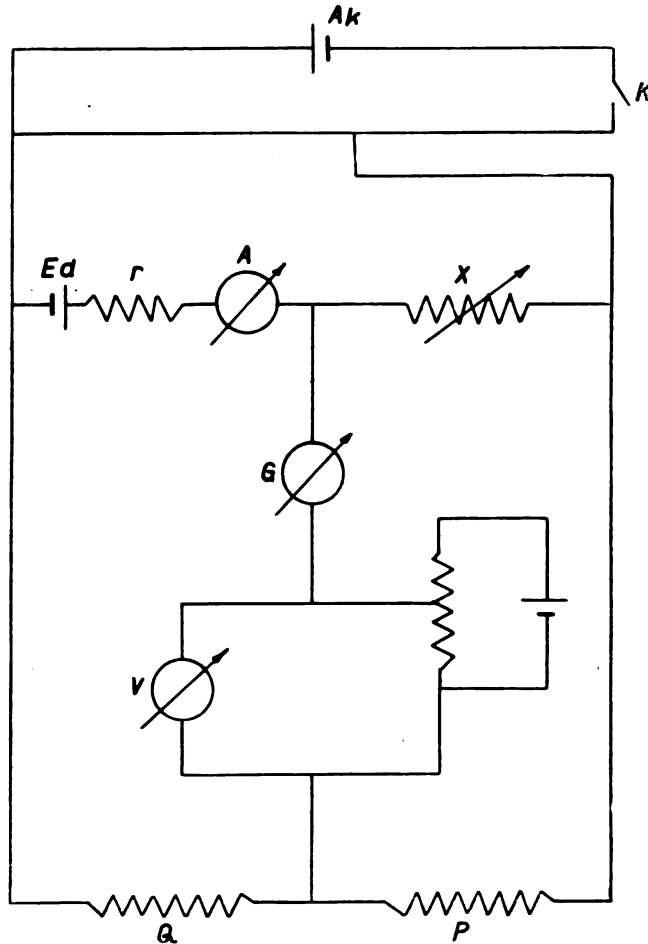


Fig. 1. Le circuit à pont de Weatson

I_q étant la force du courant de discontinuité du courant anodique, et I_p la force du courant de discontinuité du courant cathodique de polarisation.

Les considérations thermodynamiques de P. A. Janson et A. L. Babb (*)

analytiques de calcul du courant de corrosion i_c , ainsi que les explications théoriques concernant la valeur du potentiel de discontinuité des diagrammes de polarisation cathodique et anodique.

J. M. Defranoux (6) fait ressortir la valeur du courant cathodique pour des mesures rapides de laboratoire. Pour des réactions simultanées sur des électrodes, cette méthode est déjà moins applicable (8), *R. V. Skold* et *T. E. Lorson* (7) ont constaté la convenance des mesures de polarisation pour la détermination rapide des aciers dans des solutions aqueuses.

Méthodes de mesure

La cellule électrolytique est formée par un récipient en verre de 500 ml d'une solution aqueuse d'acide, de concentration déterminée. La cellule consiste en trois électrodes: des électrodes de plomb (Merck 99,99) d'une superficie géométrique de 12,6 cm², des électrodes de graphite de 50 cm² et des électrodes de référence à base de calomel saturé. Les diagrammes de polarisation sont enregistrés de deux façons:

- 1) 10 minutes après la formation de la cellule électrolytique;
- 2) les électrodes en plomb sont immergées un temps variable dans une solution choisie d'acide organique, après quoi on enregistre les diagrammes de polarisation cathodique et anodique.

On obtient ainsi, dans le premier cas i_c — le diagramme pH pour $t = \text{constant}$, et dans le deuxième cas i_c — t , le diagramme à pH constant de la solution.

Dans chaque diagramme ont été introduites les valeurs correspondantes en g/m² pour les valeurs du courant de corrosion i_c . Le facteur pour le calcul du courant de corrosion dans les unités habituelles pour les vitesses de corrosion, est déduit de la formule:

$$f = \frac{103,61 \times 86,400}{96,500 + 12,6} = 7,35 \text{ mg/cm}^2 \times \text{jours},$$

ce qui signifie qu'à un courant de corrosion de 1 mA, pour une superficie des électrodes de plomb de 12,6 cm², correspond une perte en poids de 75,3 g/m² × jours, de plomb.

Les courants de corrosion — les diagrammes pH , ont été enregistrés pour les acides organiques suivants: l'acide acétique, l'acide trichloracétique, l'acide oxalique, l'acide benzoïque, l'acide formique et l'acide citrique, à température de chambre et solutions au repos.

Corrosion du plomb

G. V. Akimov (8) place le plomb parmi les „II.e types de corrodibilité“ qui sont caractérisés par un minimum de corrodibilité dans un milieu neutre, tandis que dans un milieu acide ou alcalin — en fonction de la valeur pH de la solution — ils montrent une faible résistance à la corrodibilité.

T. Marković et *V. Bestvina* (9) ont construit un diagramme de i_c — pH pour le plomb 99,99 à 18° dans les acides minéraux et dans les alcalis et ont indiqué, que la vitesse de corrosion du plomb... Par comparaison des valeurs

au moyen des courants de corrosion et celles déterminées par pesage.

E. Colos, J. Gibson et C. F. J. Aluda (10) ont exécuté des recherches concernant le comportement du plomb dans l'acide acétique 0,1 — 0,001 *n*.

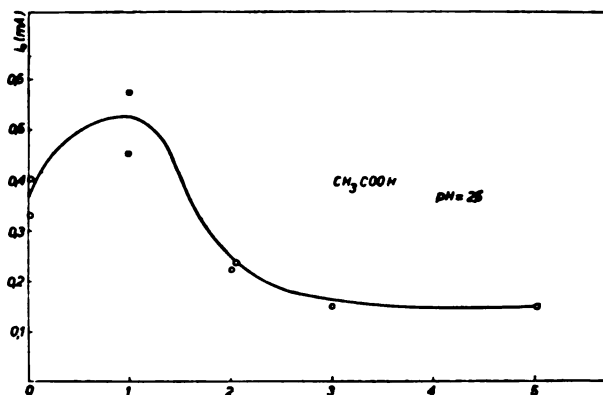


Fig. 2. — La corrélation entre le courant de corrosion et la durée des essais (exprimée en jours) dans l'acide acétique à $pH=2,5$

La figure 2 présente l'influence du temps sur le courant de corrosion dans l'acide acétique à $pH = 2,5$. La vitesse de corrosion du plomb dans l'acide acétique dépend dans une grande mesure de la vitesse de diffusion de l'oxygène (11).

Dans une solution d'acide acétique au repos, nous voyons l'interdépendance caractéristique de la vitesse de corrosion et de la durée de l'expérience, en jours. Après un jour, le courant de corrosion atteint la valeur maximum de 0,51 mA, elle baisse ensuite jusqu'à une valeur à peu près constante au bout de trois jours. D'après la marche caractéristique de cette courbe, on peut conclure qu'il se forme à la surface du plomb, après un certain temps, une couche protectrice, qui empêche l'accélération des réactions de corrosion. Au début nous constatons une intensification du processus de corrosion dû à la formation de l'acétate de plomb, très soluble. La vitesse de corrosion du plomb dans l'acide acétique dilué baisse par formation d'une couche protectrice d'oxyde. Si l'on compare les résultats de *C. Sackur* (12) sur les vitesses de corrosion du plomb sans passage d'air dans de l'acide acétique à $n/4$ à nos résultats, l'on remarque une très bonne concordance des résultats.

La figure 3 présente l'influence de l'atome *Cl* sur la vitesse de dissolution du plomb. Cette vitesse est sensiblement accrue en présence d'ions *Cl*, car ces ions passent facilement à travers les couches protectrices et accélèrent ainsi la corrosion du

La figure 4 montre que le cours des changements des courants de corrosion i_c dans l'acide oxalique à $pH=1,8$ et $pH=2,1$ est caractérisé par un minimum de vitesse de corrosion après 1 jour elle augmente jusqu'à valeur constante.

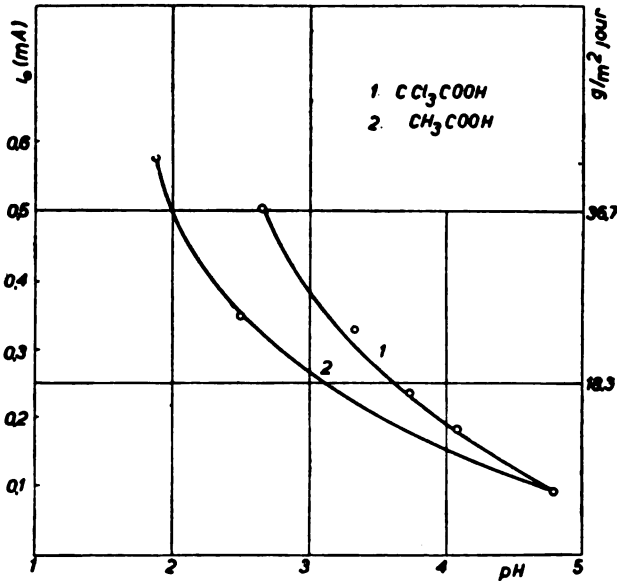


Fig. 3. — Courant de corrosion — diagramme pH pour le plomb dans CH_3COOH et CCl_3COOH

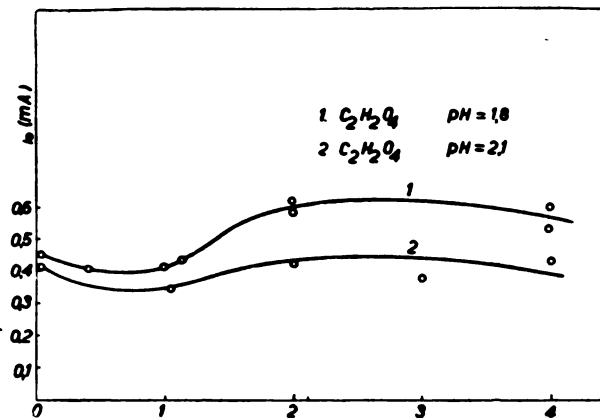


Fig. 4. — Corrélation entre la vitesse de corrosion et la durée de l'expérience dans l'acide oxalique à $pH=1,8$ et $pH=2,1$

Avec la durée de l'expérience, la corrosion du plomb dans l'acide benzoïque se calme et après 3 jours atteint une certaine

cessus de dissolution du plomb dans l'acide formique est commandé par le processus de diffusion (fig. 5.).

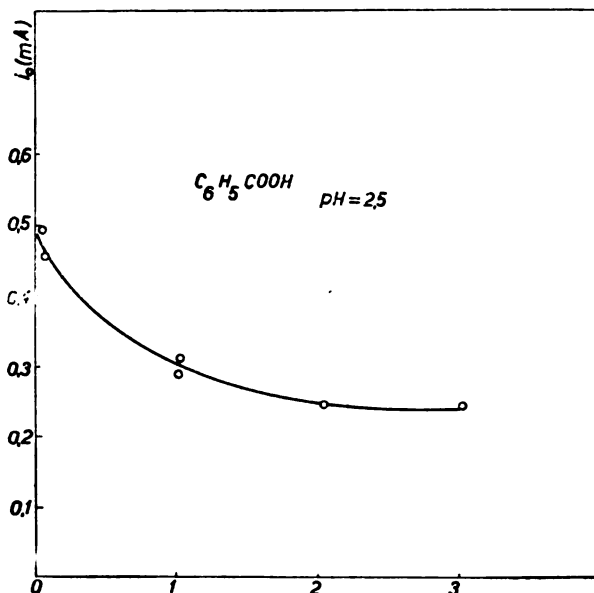


Fig. 5. — Corrélation entre le temps et la vitesse de corrosion dans l'acide benzoïque à $pH=2,5$

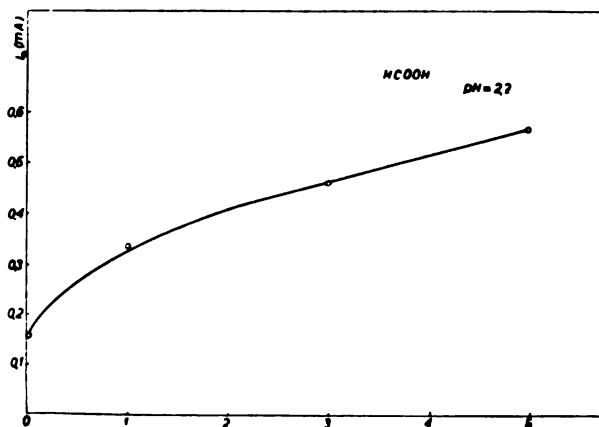


Fig. 6. — Corrélation entre le temps et la vitesse de corrosion du plomb dans l'acide formique à $pH=2,2$

Les fig. 7 et 3 doivent rendre évidente la relation existante entre l'agressivité des acides organiques pour le plomb, la vitesse de corrosion diminue selon l'échelle suivante: l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique. Il est évident

peut changer par la suite en raison de réactions électrochimiques secondaires, qui conduisent à la formation de couches protectrices. Ainsi qu'il est présenté dans les figures 2, 4 et 6 où on voit la

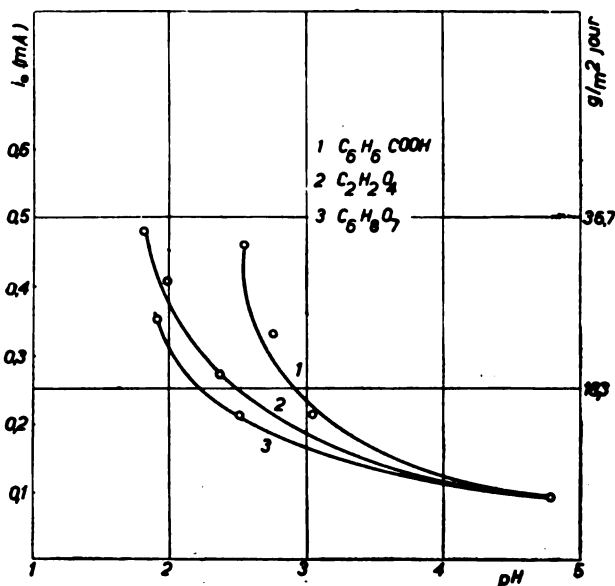


Fig. 7. — Le courant de corrosion — diagramme pH pour les acides benzoïque, oxalique et citrique

corrélation du temps avec les courants de corrosion, la dissolution du plomb est caractérisée par des différences cinétiques dans le processus de corrosion.

Tableau 1

Solubilité de sels de plomb et les courants de corrosion

Sels de plomb	temp. °C	Solubilité g/100 g solution	Courant de corrosion i_0 mA pour un $pH=3$
Acétate	20	23	0,28
Benzoate	18	0,10	0,24
Oxalate	23	$0,18 \times 10^{-3}$	0,19
Citrate	25	0,053	0,18

La vitesse de corrosion du plomb dépend du passage de l'air et de la solubilité des sels de plomb. On remarque au tableau 1, que la diminution de solubilité des sels de plomb

les mêmes valeurs approximatives du courans de corrosion, quoique la solubilité des deux sels soit sensiblement différente.

Dans le cas de valeurs pH supérieures, il n'est plus possible d'établir une interdépendance semblable, ce qui est compréhensible, car la solubilité de la couche protectricé sur l'électrode de plomb et la vitesse de corrosion ne sont pas en proportion directe.

ИЗВОД

СТРУЈА КОРОЗИЈЕ — ДИЈАГРАМИ pH ЗА ОЛОВО У ОРГАНСКИМ КИСЕЛИНАМА

од

М. ЛАЂАНА, ТИХОМИЛА МАРКОВИЋА и А. ЧУБРАНИЋА

Резултати испитивања понашања олова у разним органским киселинама показују да је механизам процеса корозије олова у испитиваним органским киселинама контролисан типичним следећим процесима.

Процес дифузије одређује брзину топљења олова у мрављој киселини ниске концентрације. У случају оксалне киселине кинетика процеса корозије овиси о топљивости слоја оловног оксалата створеног на површини која има само врло малу топљивост. Брзина корозије оцетном киселином при pH 2,5 је — при константој брзини кисика — карактеризирана испрва активирањем корозије која затим опада услед стварања једног слоја на електроди.

Технички факултет

Институт за физичку хемију и органску хемију
Загреб

Références

- 1) *Holler, H. D.*, J. Electrochem. Soc., **97**, 271 (1950)
- 2) *Evans, U. R., Hoar, T. P.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A 137**, 343 (1932)
- 3) *Pearson, I. M.*, Trans. Electrochem. Soc., **91**, 485 (1942)
- 4) *Johnson, P. A., Babb, A. L.*, Ind. Eng. Chem., **46**, 318 (1954)
- 5) *Schwerdtfeger, W. I., McDorman, O. N.*, J. Electrochem., **99**, 407 (1952)
- 6) *Defraneux, I.*, Corrosion et Anticorrosion, **6**, 363 (1958)
- 7) *Skold, R. V., Larsen, T. E.*, Corrosion (Houston), **13**, 1392 (1957)
- 8) *Акимов, Г. В.*, Теорија и методи истраживања корозии метала, АН СССР, Москва-Ленинград, 1945
- 9) *Marković, T., Bestvina, V.*, Werkstoffe u. Korr., **9**, 152 (1958)
- 10) *Coles, E., Gibson, I., Aluda, C. R. I.*, J. appl. Chem., **8**, 3141 (1958)

ОКСИДАЦИОНЕ И ДЕГРАДАЦИОНЕ РЕАКЦИЈЕ L-АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ. I

ДЕЈСТВО КАЛИЈУМПЕРМАНГАНАТА НА ВОДЕНЕ РАСТВОРЕ АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ И ОБЈАШЊЕЊЕ МЕХАНИЗМА ОВЕ РЕАКЦИЈЕ

од

САВЕ Г. СТАНИМИРОВИЋА и ДАРИНКЕ Л. ИБРАЈТЕР

Присуство *L*-аскорбинске киселине у појединим органима биљака од неколико *mg* % до хиљаде *mg* % и то у току кратког времена, често од неколико дана, указује не само на њену биокаталитичку улогу, већ и на друге улоге у животу и развоју биљака (1). Њене брзе трансформације и деградације омогућене су изузетном нестабилношћу њених раствора. У упознавању ових особина аскорбинске киселине није се много отишло напред, иако су била вршена у томе погледу многобројна истраживања.

Ми смо приступили проучавању ових њених особине у циљу ближег упознавања њених деградационих и оксидационих деривата, имајући у виду наша проучавања витамина *C* и редуктона *in vivo*.

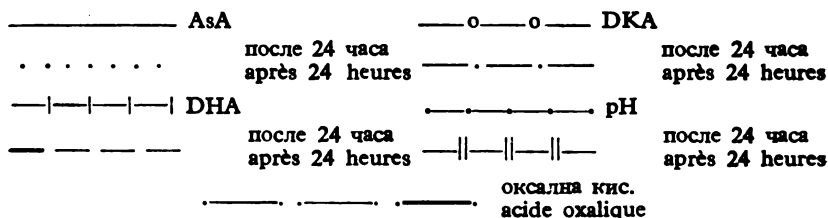
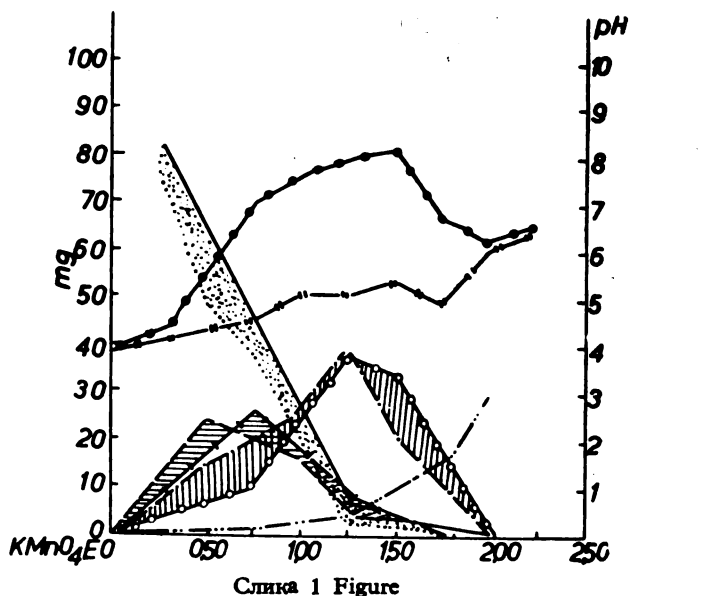
Herbert и сарадници (2) су у циљу утврђивања структуре *L-AsA* вршили њену оксидацију, између осталог и директним дејством раствора калијумперманганата на њен водени раствор. Они су констатовали да се овај скоро тренутно обезбојава све до додатка 1,3 еквивалента (*E*) $KMnO_4$. Реакција иде затим спорије, а њен крај се код додатка 2 *E* $KMnO_4$ не може јасно да уочи. Међу продуктима оксидације аутори су утврдили оксалну киселину и угљендиоксид. Међутим, исти аутори су приликом деградације аскорбинске киселине са калијумперманганатом у киселој средини идентификовали поред оксалне и *L*-треонску киселину. С обзиром да се тренутно обезбојавање калијумперманганата врши све до додатка 1,3 *E*, они су закључили да се настали продукти првог стадијума одмах оксидишу у продукте другог стадијума оксидације. Они дакле нису дали ближе податке о продуктима оксидације било првог или другог стадијума, нити су се упуштали у оцењивање њиховог квантитативног учешћа у даљој оксидацији.

Ми смо сматрали да је од интереса да се дубље испита механизам ове реакције на основу одређивања појединих оксидационих и деградационих продуката аскорбинске киселине у ра-

Експериментални део

Растворима истих концентрација аскорбинске киселине (*AsA*) (100 mg у 75 ml воде) додаван је раствор $N=0$, 1 $KMnO_4$ тако да је количина овога постепено повећавана за 0,25 E све до додатка 2 E. Раствори су допуњавани до 100 ml водом и одмах су мерене pH вредности и одређиване: *AsA* дехидроаскорбинска (*DHA*) паралелно методама *Emmerie* и *Eckelen* (3), и методом *Roe* и *Mills* (4), дикетогулонска (*DKA*) методом *Roe* и *Mills*, оксална киселина према уобичајеној методи таложењем калцијумхлоридом.

Примећено је да се pH вредности раствора брзо мењају и због тога су помнута једињења била одређивана и после 24 часа. Резултати добивени непосредно после додатка калијумперманганата, као и оних који су добивени после стајања раствора у току 24 часа, приказани су на сл. 1.



Дискусија резултата

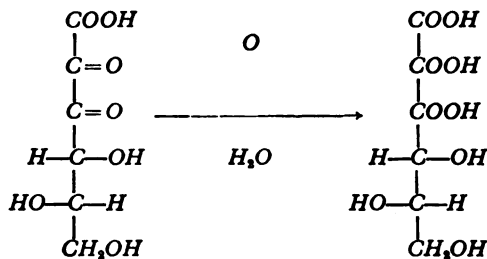
L-аскорбинска киселина (*AsA*). — У раствору коме је додато 0,25 E $KMnO_4$ оксидише се 16% *AsA*, а не 25% као када су оксидациона средства на пример јод или дихлорфенолиндофенол.

нема у раствору. За оксидацију ове количине потребно је додати још 0,3 $E KMnO_4$. Зато се раствори AsA тренутно обезбојавају до додатка 1,3 $E KMnO_4$.

Дехидроаскорбинска киселина (DHA) и дикетогулонска киселина (DKA). — У растворима којима је додато 0,25, 0,5 и 0,75 $E KMnO_4$ количина DHA се повећава за 9%. Даљим повећавањем $KMnO_4$ за 0,25 E , тј. при додатку 1, 1,25 и 1,5 садржај DHA се смањује за 9%. Њена максимална концентрација је у раствору коме је додато 0,75 $E KMnO_4$. Сваком повећању од 0,25 $E KMnO_4$, тј. у растворима који садрже 0,25, 0,5 и 0,75 $E KMnO_4$, одговара повећање садржаја DKA за око 3%. Даљим додавањем $KMnO_4$ садржај DKA се нагло повећава све до додатка 1,25 E , када се постиже њена максимална концентрација. Ово нагло повећање количина DKA почиње баш од момента када долази до смањења садржаја DHA , из чега произилази да се врши конверзија DHA у DKA . Ова конверзија није сразмерна са смањењем количина DHA у растворима, него је већа, што значи да је оксидација AsA и њен прелаз у DHA у овом интервалу скоро тренутан.

Познато је да се отварање лактонског прстена DHA врши брзо у јако киселој или јако алкалној средини (2), што овде није случај, пошто је pH -7-8. Конверзија под овим условима се врши под утицајем неког од продуката оксидације који има улогу катализатора.

Оксална киселина. — Оксална киселина је присутна чак и у раствору који садржи 0,25 $E KMnO_4$, а у много већим количинама настаје у растворима који садрже више од 1,25 $E KMnO_4$. Како је у свим растворима присутна и DKA могло би се закључити да оксална киселина настаје деградацијом DKA према схеми:



Док количине оксалне киселине у растворима којима је додато више од 1,25 $E KMnO_4$, стехиометриски одговарају разореној DKA , дотле се у растворима, којима је додато мање од 1,25 $E KMnO_4$, налазе минималне количине оксалне киселине.

Сем тога поставља се питање како настаје угљендиоксид кога су *Herbert* и сарадници (2) доказали. Да ли је могуће објаснити настајање у току реакције из нагретине оксалне

при додатку 2 E $KMnO_4$. Ако би угљендиоксид настао само из оксалне киселине која је настала из *DKA*, требало би трошити веће количине $KMnO_4$ од 2 E. С друге стране угљендиоксид настаје декарбоксилацијом дикетогулонске киселине без даље оксидације насталих продуката у току ове реакције (напр. очекиваног осона), али би се онда за потпуну деградацију скелета *AsA* трошило много мање $KMnO_4$,

Из добивених резултата излази да реакција иде у оба правца. У растворима којима је додато 0,25, 0,50, 0,75 и 1,0 E $KMnO_4$ интензивнија је реакција декарбоксилације и оксидације насталих интермедијарних продуката. Као последица такве реакције настају минималне количине оксалне киселине. У растворима, пак, којима је додато 1,25, 1,5 и 1,75 E $KMnO_4$ настаје оксална киселина у количинама које стехиометриски одговарају количинама *DKA* према наведеној схеми.

pH. — Брзи пораст *pH* до изнад 7 раствора којима је додато 0,25, 0,5 и 0,75 E $KMnO_4$ условљен је оксидацијом већег дела *AsA* у *DHA* која реагује неутрално, као и настајањем соли *AsA* и соли њених киселих деградационих продуката које реагују алкално. Напомињемо да су *pH* вредности самог $KMnO_4$ у истим концентрацијама у којима је додаван реакционим растворима између 6,4 и 6,5. Успорени пораст *pH* до 8,2 у растворима којима је додато 1,0, 1,25 и 1,5 E $KMnO_4$ последица је конверзије *DHA* у *DKA*. Из резултата се види да је пораст *pH* успорен баш када почиње нагла конверзија *DHA* у *DKA*. Најзад нагли пад *pH* раствора у интервалу између 1,5 и 1,75 E $KMnO_4$ условљен је интензивним стварањем киселих једињења на рачун *DKA*.

У току стајања од 24 часа *pH* раствор се мења, што указује на промену њиховог хемиског састава. Резултати анализа показују да се количине *AsA* смањују у свим растворима у којима је још има, између 7 и 5%, осим за раствор коме је додато 0,5 E $KMnO_4$, где је смањење двоструко веће. Обратно количине *DHA* се повећавају у растворима којима је додато 0,25 и 0,5 E $KMnO_4$ с тим што је у раствору коме је додато 0,5 E $KMnO_4$ има највише. Раствори са количинама додатог $KMnO_4$ између 0,5 и 1,5 E $KMnO_4$ садрже мање количине *DHA*, него раствори, који нису стајали у току 24 часа. То значи да се у њима *DHA* смањује и то интензивније почев од раствора којима је додато више од 0,75 E $KMnO_4$. Оно се поклапа са порастом *DKA*. И прираштај *DKA* се успорава у раствору коме је додато 1 E $KMnO_4$. У раствору са 1,25 E $KMnO_4$ садржај *DKA* се скоро не мења.

Ови налази указују на то да стајањем раствора у току од 24 часа *AsA* подлеже аутооксидацији и прелази у *DHA*. У раствору коме је додато 0,25 E $KMnO_4$, количина аутооксидисане *AsA* претставља збир насталих количина *DHA* и *DKA*, тј. *DHA* истовремено прелази у *DKA*.

У растворима којима је додато 0,5 до 1,25 E $KMnO_4$ количине конвертиране *DHA* у *DKA* су веће од количина *DHA*,

рима су сада мање него пре 24 часа, иако се у њима аутоокси-
дација *AsA* и даље наставља.

Повећања *DKA* у растворима којима је додато 1,0 и 1,25 *E KMnO₄* нису сразмерна са смањеним количинама *DHA*, већ су много мања, а то значи да се врши интензивна аутооксидација *DKA*. Ово се потврђује такође и падом *pH* ових раствора, као и падом њених концентрација у растворима, којима је додато 1,5 и 1,75 *E KMnO₄*. Према томе и *DKA* је подложна интензивној аутооксидацији, као што је то случај и са *AsA*.

pH раствора после 24 часа. — *pH* раствора у току 24 часа опада. То потиче од киселих производа насталих у току аутооксидације као и конверзије *DHA* у *DKA*. На *pH* свакако утичу и померања која су у вези са равнотежама: кето-енол и киселина-лактон. Доказ за ово је тај, што раствори којима је додато толико *KMnO₄* да више не реагују са дихлорфенолиндофенолом, понова реагују са овим реагенсом после стајања. При томе треба да се напомене да и раствори којима је додато чак и више од 2 *E KMnO₄* и у којима нема ни аскорбинске, *DHA* или дикетогулонске киселине показују исту ову особину. Утврђивање и идентификација ових продуката су у току.

Закључак

Испитиван је механизам дејства воденог раствора калијумперманганата на водени раствор *L-AsA* прогресивним повећавањем количина додатог калијумперманганата и одређивањем насталих продуката оксидације: *DHA*, *DKA* и оксалне киселине. Одређивана је преостала *AsA*. Одређивања су вршена непосредно после додатка калијумперманганата у раствор *AsA*, као и после стајања реакционих раствора у току 24 часа.

У току саме реакције врши се брза конверзија *DHA* у *DKA*, која се даље оксидише. Најинтензивнија конверзија *DHA* у *DKA* је у растворима којима је додато од 0,75 до 1,25 *E KMnO₄*. Ова конверзија је на бази каталитичке реакције, јер *pH* раствора нису толики да би се под њиховим утицајем вршила толико брза конверзија. Раствор *AsA* коме је додато 1,5 *E KMnO₄* не садржи више *DHA* него само *DKA*. *DKA* је у свим растворима подложна аутооксидацији.

Реакција деградације *L-AsA* се врши у првој фази више декарбоксилацијом и оксидацијом насталих продуката декарбоксилације, а у другој фази цепањем *DKA* на оксалну и треонску киселину.

Фармацеутски факултет
Институт за броматологију
Београд

Примљено 14 априла 1959

R É S U M É

REACTIONS D'OXYDATION ET DE DEGRADATION
DE L'ACIDE L-ASCORBIQUE. I.ACTION DU PEPMANGANATE DE POTASSIUM SUR LES SOLUTIONS
AQUEUSES D'ACIDE L-ASCORBIQUE ET L'EXPLICATION
DU MÉCANISME DE CETTE RÉACTION

par

SAVA G. STANIMIROVIĆ et DARINKA L. IBRAJTER

On a étudié la réaction de l'oxydation et de la dégradation de l'acide ascorbique par le MnO_4K en solutions aqueuses, en augmentant progressivement des quantités de MnO_4K de 0,25 E $KMnO_4$ et en y dosant des produits résultant de cette réaction: le DHA, le DKA et l'acide oxalique. On a de même dosé l'AsA inaltéré. Les dosages ont été faits immédiatement après l'addition de solutions de MnO_4K à la solution de l'AsA, ainsi qu'après que les solutions étaient en repos de 24 heures.

On a constaté qu'au cours de cette réaction se produit une conversion intense du DHA en DKA qui, ensuite subit une auto-oxydation. Cette conversion est la plus intense dans les solutions auxquelles sont ajoutées des quantités de MnO_4K de 0,75—1,25 E.

La conversion est une réaction catalytique donné que les pH des solutions ne sont pas de l'ordre à pouvoir l'influencer. La solution d'AsA additionnée de 1,25 d'E de MnO_4K ne contient que de DKA. Dans toutes ces solutions le DKA est susceptible à l'auto-oxydation.

Enfin, la dégradation de l'AsA se fait par décarboxylation du DKA suivie d'une vite oxydation des dérivés décarboxylés, de même que par le clivage du DKA avec la mise en liberté de l'acide oxalique.

Faculté de pharmacie
Institut de bromatologie
Beograd

Reçu le 14 Avril 1959

Литература

- 1) *Станимировић, С.*, Теза одбрањена на Фармацеутском факултету у Београду 1956
- 2) *Herbert, W., Hirst, E. L., Percival, E. G. W., Reynolds R. J. W., Smith E.*, J. Chem. Soc., 1933, 1270
- 3) *Emmerie, A., van Eekelen, M.*, Bioch. Z., 30, 25 (1936)
- 4) *Roe, J. H. Mill. M.* 174. 201 (1948)

ОКСИДАЦИОНЕ И ДЕГРАДАЦИОНЕ РЕАКЦИЈЕ *L*-АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ. II.*)

ИДЕНТИФИКАЦИЈА ОКСИДАЦИОНИХ И ДЕГРАДАЦИОНИХ ЈЕДИЊЕЊА КОЈА НАСТАЈУ ДЕЈСТВОМ КАЛИЈУМПЕРМАНГАТА НА ВОДЕНИ РАСТВОР *L*-АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ, МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИЈЕ НА ХАРТИЈИ

од

САВЕ Г. СТАНИМИРОВИЋА и ДАРИНКЕ Л. ИБРАЈТЕР

Раније смо указали (1) да производи деградације који настају дејством калијумперманганата на водени раствор *L*-аскорбинске киселине (*AsA*) нису стабилни услед промене *pH* ових раствора у току стајања. Такође смо указали да промене *pH* раствора могу настати услед успостављања киселина-лактон или кето-енолне равнотеже. Тим пре што се третирањем раствора *AsA* са око 2 еквивалента (*E*) $KMnO_4$ у току стајања појављује и деградационо једињење, које са *Tilmanns*-овим реагенсом реагује на сличан начин као и *AsA*, иако у овом раствору, као што смо раније утврдили, нема више ни дехидроаскорбинске (*DHA*), ни дикетогулонске (*DKA*) киселине, тј. јединих оксидационих једињења *AsA*, која у свом структурном скелету садрже исти број угљеникових атома као и *AsA*.

С обзиром да смо у прошлом саопштењу (1) изнели квантитативне односе између *AsA* и њених оксидационих производа *DHA* и *DKA*, као и оксалне киселине у току дејства постепено повећаваних количина калијумперманганата на водене растворе *AsA*, то смо приступили идентификацији и других производа који настају у току ове реакције, у циљу доношења коначног закључка о њеном механизму.

Експериментални резултати

Да би утврдили, да ли постоје промене кето-енолне равнотеже код продуката деградације *AsA*, вршена је оксимација раствора који су добијени дејством прогресивно повећаних количина калијумперманганата на водени раствор *AsA* (100 mg у

*) I-во Саопштење: Сава Г. Станимировић и Даринка Л. Ибрајтер, Гласник хемиског друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) 22—24, 400.

100 ml) на обичној температури и то одмах, као и после стајања од 24 часа. Оксимација је вршена по методи *Bryant i Smith-a* (2). Резултати оксимације дати су у таблица 1, а изражени су у $mE HCl$ по $mE AsA$:

Таблица 1 Table

$E KMnO_4$	одмах tout de suite	после 24 часа après 24 heures
0,25	0,07	0,07
0,50	0,09	0,18
0,75	0,28	0,20
1,00	0,18	0,20
1,25	1,17	0,19
1,50	0,25	0,09
1,75	0,29	0,00
2,00	0,10	0,00

Резултати показују да се количине карбонилних једињења мењају у току стајања од 24 часа, што значи да се кето-енолна равнотежа помера. Имајући у виду садржај *DHA* и *DKA* у овим растворима долази се до закључка, да у растворима има и других карбонилних једињења, која су настала деградацијом *AsA*. Идентификација ових једињења вршена је хроматографијом на хартији уз помоћ јонских измењивача*). Као што је познато катјони ометају правилно издвајање супстанци на хартији (3) које се хроматографишу; присуство два различита катјона у раствору доводи до настајања две мрље једне исте супстанце. Стога су раствори *AsA*, којима је дато 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 и 2,00 $E KMnO_4$, пропуштани кроз колону јаког катјонског измењивача у циљу уклањања Mn^{2+} и K^+ . Хроматографија ових раствора вршена је на хартији Whatman N° 1, у систему растварача: стилацетат: сирћетна киселина: вода (3:1:1) (4) и то одмах после скупљања раствора који су пропуштани кроз колону наведеног измењивача. Половина сваког од ових раствора чувана је, док је друга половина пропуштана сем тога и кроз колону јаког анјонског измењивача. Сакупљени раствори хроматографисани су на исти начин као што је већ речено.

Раствори који су сакупљени после пропуштања кроз катјонску, затим кроз анјонску колону, а који су настали дејством 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 и 1,25 $E KMnO_4$ на раствор *AsA*, дају на хроматограму само једну мрљу, чија је R_f 13, док раствори који су настали дејством 1,50; 1,75 и 2,00 $E KMnO_4$ не дају мрљу.

Раствори који су пропуштени само кроз колону катјонског измењивача, а који су добијени дејством 0,25; 0,50; 0,75;

*) Ionenaustauscher I (stark saurer Kationenaustauscher) für analyt. Zwecke Merck's.

Ionenaustauscher

1,00 и 1,25 $E KMnO_4$ на раствор AsA , дају на хроматограму девет мрља са следећим R_f : 4; 6,5; 9,4; 13; 18; 25; 34; 41 и 66.

Раствори који су настали дејством 1,50 и 1,75 $E KMnO_4$ на раствор AsA дају осам мрља и то са следећим R_f : 4; 6,5; 9,4; 13; 18; 25; 34 и 66, док раствор који је настао дејством 2,00 $E KMnO_4$ даје седам мрља R_f : 4; 6,5; 9,4; 18; 25; 34 и 66. Овај последњи раствор пропуштен је кроз колону јаког анјонског измењивача, при чему су се на стубу фиксирале киселине, које су елуиране са $N/1-NaOH$. Алкални елуат пропуштен је затим кроз катјонску колону, а скупљени кисели раствор подвргнут је одмах хроматографишању. На хроматограму се јавља једна мрља R_f 34. Хроматографишањем истог раствора после десет дана стајања добија се још једна мрља, чија је R_f 66. Ако се, пак, овај раствор упари и хроматографише, онда се на хроматограму јављају седам мрља истих R_f као и почетна материја.

Раствор AsA који је третиран са око 2 $E KMnO_4$, сстављен је 24 часа у фрижидеру на -2° , при чему се издваја талог у облику белих, игличастих кристала. Анализом је утврђено да је то манганоксалат. Талог је одвојен цеђењем, а остатак оксалне киселине из раствора уклоњен је калцијумхидроксидом, избегавајући алкалну средину. Раствор, ослобођен оксалне киселине, пропуштен је кроз колону катјонског измењивача и упарен у вакуму од 12 mm на 40° . Добијена је жућкаста, сирупаста материја, која је даље сушена у вакуму од 2 mm на температури од 45° до константне тежине.

Титрацијом са $N/10 NaOH$ утврђено је да је њена молекулска тежина 135,9, а молекулска тежина трихидроксибутерне киселине је 136. Из ове материје награђен је са фенилхидразином њен фенилхидразид (5). Елементарна анализа награђеног фенилхидразида даје: $C-54,8\%$, $H-6,2\%$, $N-12,59\%$ (теориски: $C-53,09\%$, $H-6,23\%$, $N-12,38\%$), из чега произилази да је ово једињење хидразид трихидроксибутерне киселине. Тачка топљења је 157° , а $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$ ($C=0,3$, H_2O). Све ово указује да је овај хидразид, хидразид L -треонске киселине.

Титрацијом ове материје са $N/1000$ 2,6-дихлорфенолом и ндофенолом (за 100 mg утрошено је 7,48 ml), нађено је да она садржи 0,66 $mg\%$ једињења са ендиолном групом, израчунато на AsA . Како оксигетронска киселина има молекулску тежину 134, то би се могло претпоставити да се ради о овој киселини.

Сапонификацијом фенилхидразида баријумхидроксидом (5), цеђењем талога и пропуштањем кроз катјонску колону добија се кисео раствор. Ради даљег чишћења раствор се фиксира на колону анјонског измењивача и елуира са $N/1-NaOH$. Елуат се за тим пропусти кроз колону катјонског измењивача. Добијени раствор даје само једну мрљу на хроматограму, R_f 34. Ако се раствор упари до сува и хроматографише, онда даје седам мрља,

Дискусија резултата

Раствори који су прво пропуштани кроз колону катјонског измењивача, а затим кроз колону анјонског измењивача, дају на хроматограму само једну мрљу која према својој R_f одговара DHA , а што је потврђено хроматографисаном DHA , која је добијена оксидацијом AsA помоћу активног угља (Norit). У растворима, дакле, који су настали дејством од 0,25 до 1,25 $E KMnO_4$ на водене растворе AsA , од неутралних једињења присутна је само DHA . Раствори AsA који су третирани са 1,50 и више $E KMnO_4$ садрже само DKA . Напомињемо да DHA и DKA имају исту R_f , али се DKA фиксира на колону анјонског измењивача.

Хроматограми раствора који су настали дејством 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 и 1,25 $E KMnO_4$ на AsA и који су пропуштени само кроз колону катјонског измењивача, показују девет мрља. Једна од њих потиче од AsA , пошто има R_f 41, а поред тога приликом уроњавања хроматограма у раствор сребронитрата у ацетону тренутно се боји црно, док се остале мрље појављују тек после уроњавања хроматограма у алкохолни раствор калијумхидроксида (6 и 7). Друга мрља потиче од DHA (R_f 13). Ако се хроматограми испрскају само раствором сребронитрата у ацетону и оставе да стоје неколико часова на обичној температури, онда се на мрчко обојеној хартији јављају беле мрље од оксалне киселине. Имајући у виду изглед хроматограма, односно ових мрља, може се рећи да раствори AsA третирани са 0,25; 0,50 и 0,75 $E KMnO_4$ садрже оксалну киселину у минималним количинама.

Остале мрље потичу од L -треонске киселине са R_f : 4; 6,5; 9,4; 18; 25; 34 и 66.

Докази да ове мрље потичу од L -треонске киселине јесу следећи.

Награђени хидразид L -треонске киселине после сапонификације даје треонску киселину која одмах после елуирања помоћу натријумхидроксида са колоне анјонског измењивача и пропуштањем кроз катјонску колону даје на хроматограму само једну мрљу R_f 34. Ако се раствор треонске киселине упари, преостала супстанца даје на хроматограму седам мрља, које имају исте R_f као и полазна материја.

С друге стране, ако се раствори који су настали третирањем AsA раствором од 0,25 до 2,00 $E KMnO_4$ фиксирају прво на анјонској колони, а затим елуирају са $N/1-NaOH$, па Na^+ уклони пропуштањем кроз колону катјонског измењивача, онда на свим хроматограмима се јавља једна мрља са R_f 34.

Закључак

Водени раствори AsA били су подвргнути дејству водених раствора $KMnO_4$: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 и 2 E . Награђени оксидацисни и деградациони производи AsA су иден-

У свим овим растворима нађене су *L*-треонска и оксална киселина. Поред ових киселина, у растворима који су настали дејством од 0,25 до 1,25 *E KMnO*₄, нађена је и *AsA*, док раствори који су настали дејством од 0,25 до 1,75 *E KMnO*₄ садрже и *DHA*, односно *DKA*.

За *L*-треонску киселину је карактеристично да на хроматограму даје седам мрља, а само једну мрљу (*Rf* 34), ако се њен водени раствор алкалинише натријумхидроксидом и пропусти кроз колону катјонског измењивача.

У раствору, који је настао третирањем *L-AsA* са око 2 *E KMnO*₄ у тску стајања од 24 часа, поред наведених киселина, ствара се и једно једињење са ендиолном групом.

На основу идентификованих производа може се говорити да се оксидација *AsA* врши преко *DHA* која адисијом воде прелази у *DKA*. Ова последња се разлаже на *L*-треонску и оксалну киселину. Међутим, у почетној фази (од 0,25 до 0,75 *E KMnO*₄) разлагање *AsA* иде и другим путем, с обзиром да је садржај оксалне киселине знатно мањи од онога, који би требало очекивати.

Фармацеутски факултет
Институт за броматологију
Београд

Примљено 14 априла 1959

R É S U M É

RÉACTIONS D'OXYDATION ET DE DÉGRADATION DE L'ACIDE L-ASCORBIQUE. II.

IDENTIFICATION DES PRODUITS D'OXYDATION
ET DE DÉGRADATION DE LA SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE
L-ASCORBIQUE SOUS L'ACTION DU PERMANGANATE
DE POTASSIUM, A L'AIDE DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

par

SAVA G. STANIMIROVIĆ et DARINKA L. IBRAJTER

Les solutions aqueuses de l'acide *L*-ascorbique ont été soumises à l'action des solutions aqueuses de *KMnO*₄: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00 *E*. Les produits d'oxydation et de dégradation de l'*AsA* formés ont été identifiés par la méthode de chromatographie sur papier se servant des forts échangeurs cationiques et anioniques.

Dans toutes ces solutions ont été trouvés les acides *L*-thréonique et oxalique. En outre dans les solutions formées sous l'action de 0,25 à 1,25 *E* de *KMnO*₄, l'on a trouvé aussi l'*AsA*, tandis que

Est un fait caractéristique que l'acide *L*-thréonique donne sur le chromatogramme 7 taches et seulement une (*R_f* 34) lorsque sa solution aqueuse est alcalinisée et passée par la colonne d'échangeur cationique.

Dans la solution formée sous l'action de circa 2,00 E de KMnO_4 outre des acides cités, au cours d'un repos de 24 heures, se forme un composé possédant un groupement endiolique.

Se basant sur les produits identifiés l'on peut parler, que l'oxydation de l'AsA se fait par le DHA, qui par l'addition de l'eau passe en DKA. Ce dernier se décompose en acide *L*-thréonique et oxalique. Cependant dans la phase initiale (de 0,25 à 0,75 E KMnO_4) la décomposition de l'AsA se fait d'autre manière tenant compte, que le taux d'acide oxalique est plus petit de ce qu'on pourrait attendre.

Faculté de Pharmacie
Institut de Bromatologie
Beograd

Reçu le 14 Avril 1959

Литература

- 1) *Сийанимировић, С., Ибрајићер, Д.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd,) **23—24**, 409 (1958—1959)
- 2) *Bryant, W. M. D., Smith, D. M.*, J. Am. Chem. Soc., **121**, 2703 (1935)
- 3) *Block, J. R., Durrum, L. E., Zweig, G.*, A Manual of paper chromatography and paper electrophoresis — Chapter VII. New York, Academicpress Inc. Publishers 1955
- 4) *Löffler, J. E., Reichl, E. H.*, Mikrochim. Acta, (1953) 79—88
- 5) *Braun, G.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3176 (1930)
- 6) *Petronici, C., Safina, G.*, Conserve i deriv. agrumari (Palermo) 2 (5) 3—11 (1953), из Chem. abstr. (1953) 17, 11297
- 7) *Trevelyan, W. E., Pocter, D. P.*, Nature, **166**, 444 (1950)

О РЕАКЦИЈИ ГЛИЦИД-АРИЛЕТАРА С МОНОЕТАНОЛАМИНОМ И ДИЕТАНОЛАМИНОМ

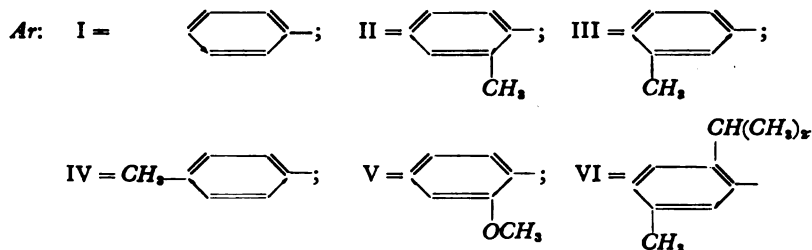
од

БОРБА СТЕФАНОВИЋА и ЈОВАНА С. ЂИРИЋА

У новије време *Shechter* и сарадници (1) у вези проучавања синтетичких смола епоксидног типа квалитативно су проверавали каталитички утицај *ОН* група при реакцији глицид-фенилтра с диетаноламином. Али само отварање епоксидног прстена глицидета ра дејством алканаоламина ради изоловања и проучавања особина крајњих производа није досада ближе испитивано. Стога смо ми дејством моноетаноламина и диетаноламина на одговарајуће глицид-арилетре синтетизовали једињења типа I, с алкохолном, аминском и етарском функцијом у истом молекулу.



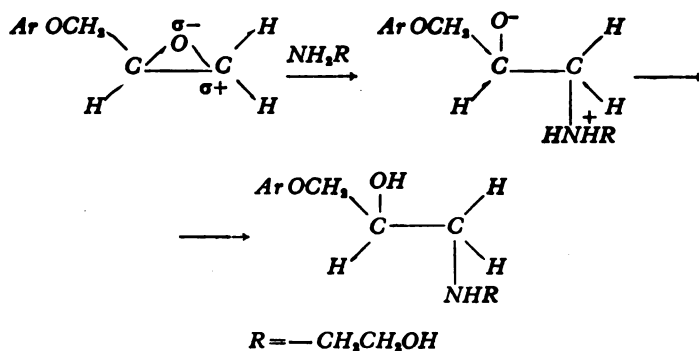
I



За горњу синтезу потребне глицид-арилетре наградил смо дејством епихлорхидрина на фенол, *o*-, *m*- и *p*-крезол, гвајакол и тимол у присуству воденог раствора натријумхидроксида, с тим што смо услове добивања унеколико изменили у односу на описане у литератури (2, 3, 4, 5). Тако уместо мешања реакционих компонената на собној температури реакција је вршена на тај начин што је смеси еп.хлорхидрина и фенола додаван водени раствор натријумхидроксида на 80—85° таквом брзином да је *pH*

Познато је да се реакције епоксида с аминима каталитички убрзавају присуством воде или алкохола. Сматра се да каталитички утицај врше хидроксилне групе путем солватације или стварањем водоничне везе, чиме се олакшава отварање епоксидног прстена у прелазном стању. У нашем случају примењени алканол-амини садрже хидроксилне групе као саставни део молекула, са јако израженом водоничном везом. Отуда они лако и брзо реагују с глицид-арилетрима и у отсуству хидроксилног растварача. При мешању еквимолекулских количина глицид-арилетара и моноетаноламина реакција се врши већ на собној температури, при чему постају секундарни алканоламини које смо ми изоловали у слободном стању. Диетаноламин реагује нешто спорије, због чега је потребно благо загревање. Ми смо реакције с диетаноламином вршили у алкохолном раствору, а награђене терцијарне алканол-амине смо изоловали у облику нитрата. Под датим условима није примећена кондензација хидроксилних група алканоламина с епоксидним прстеном глицид-арилетара.

За отварање епоксидног прстена утицајем амина обзиром на каталитичку улогу хидроксилних група *Shechter* и сарадници (1) предložили су термомолекулски „push-pull“ механизам. Према овом механизму није сасвим јасно због чега се код несиметричних епоксида аминокгрупа везује за крајњи угљеников атом, што је иначе карактеристично за реакције епоксида с аминима. По нашем мишљењу механизам отварања епоксидног прстена глицид-арилетара аминима, у нашем случају моноетаноламином и диетаноламином, у основи је сличан механизму за отварање прстена каталитичким дејством база (6), с том разликом што се овде као интермедијарни производ ствара диполарни јон који се интрамолекулским премештањем протона трансформише у одговарајуће супституисане алканоламине:



у вези са студијама о премештању арилнитрамина. Ову појаву нисмо ближе проучавали због тешкоћа око изоловања крајњих производа после третирања концентрованом сумпорном киселином.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

3-Арокси-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амини

Ови алканоламини су добивени из глицид-арилетара и моностанол-амина мешањем приближно еквимолекулских количина компонената и остављањем смесе да стоји на собној температури у току 24 часа. Реакција се врши скоро одмах после мешања, што се познаје по развијању топлоте. Смеса је остављена да стоји на 0° у току неколико дана за које време реакциони производи очврсну. Они су најчешће кристалисани из етилацетата и сушени у вакуумексикатору преко фосфорпентоксида.

3-Фенокси-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=I).— Узето је 3,8 g (0,025 мола) глицид-фенилетра и 1,8 g (0,03 мола) етанолamina. Прекристалисањем из етилацетата добивено је 2,2 g (41,7%) безбојне супстанце т. т. 67—69°.

Анализа:

Израчунато за $C_{11}H_{17}NO_2$ (211,25): C 62,54 % H 8,11 % N 6,63 %

Нађено: 62,35 8,01 6,40

3-(*o*-Толокси)-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=II).— Узето је 3,5 g (0,021 мол) глицид-*o*-толиллетра и 1,54 g (0,025 мола) етанолamina. Добивено је 3,3 g (69,8%) безбојне супстанце т. т. 56—58°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{19}NO_2$ (225,28): C 63,97 % H 8,50 % N 6,22 %

Нађено: 63,77 8,33 6,22

3-(*m*-Толокси)-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=III).— Узето је 4,1 g (0,025 мола) глицид-*m*-толиллетра и 1,8 g (0,03 мола) етанолamina. Добивено је 2,6 g (46,1%) безбојне супстанце т. т. 79—81°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{19}NO_2$ (225,28): C 63,97 % H 8,50 % N 6,22 %

Нађено: 64,07 8,61 6,09

3-(*p*-Толокси)-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=IV).— Узето је 4,1 g (0,025 мола) глицид-*p*-толиллетра и 1,8 g (0,03 мола) етанолamina. Добивено је 2,8 g (49,7%) безбојне супстанце т. т. 69—71°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{19}NO_2$ (225,28): C 63,97 % H 8,50 % N 6,22 %

Нађено: 63,77 8,46 6,08

3-(2-Метоксифенокси)-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=V).— Узето је 4,5 g (0,025 мола) глицид-2-метоксифенилетра и 1,8 g (0,03 мола) етанолamina. Производ је два пута прекристалисан из етилацетата. Добивено је 4,0 g (66,6%) безбојне супстанце т. т. 67—68°.

Анализа:

Израчунато за $C_{13}H_{19}NO_2$ (241,28): C 59,73 % H 7,94 % N 5,81 %

Нађено: 59,11 7,81 5,91

3-(5-Метил-2-изойроилфенокси)-2-хидроксироил-(2'-хидроксиетил)-амин (Ia, Ar=VI).— Узето је 4,5 g (0,025 мола) глицид-5-метил-2-изойроилфенилетра и 1,8 g (0,03 мола) етанолamina. Добивено је 4,0 g (66,6%) безбојне супстанце т. т. 67—68°.

(0,03 мола) етаноламина. После дугог стајања производ очвршћава. Прекристалисавањем из етилацетата добијено је 2,9 g (43,5 %) безбојне супстанце т. т. 64—65°.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{24}NO_2$ (267,36): C 67,38 % H 9,43 % N 5,24 %
 Нађено: 67,29 9,21 4,95

Нийрајл: тачка топљења (из етилацетата) 79—82°.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{24}N_2O_4$ (333,37): C 54,53 % H 7,93 % N 8,48 %
 Нађено: 54,26 7,96 8,62

3-Арокси-2-хидроксиројил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амини

Ови алканаминами су добивени на тај начин што су еквимолекулске количине глицид-арилетара и свеже дестилованог диетаноламина растворене у алкохолу и добивени раствор је загреван на воденом купатилу с усправним кондензатором у току 1 часа. Затим је, непрекидно мешајући, додата скоро еквивалентна количина 70 %-не азотне киселине тако да раствори показују сасвим слабо киселу реакцију, па је алкохол предестилован у вакуму, а награђени реакциони производи су остављени на 0° да очврсну, па су затим кристалисани из ацетона или неког другог погодног растварача.

3-Фенокси-2-хидроксиројил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амин-нийрајл (Ib, Ar=I). — Узето је 3,8 g (0,025 мола) глицид-фенилетра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. Производ је прекристалисан из ацетона. Добивено је 6,8 g (85,5 %) безбојне супстанце т. т. 81—82,5°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{22}N_2O_7$ (318,32): C 49,05 % H 6,97 % N 8,80 %
 Нађено: 48,90 7,02 8,95

3-(*о*-Толокси)-2-хидроксиројил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амин-нийрајл (Ib, Ar=II). — Узето је 4,1 g (0,025 мола) глицид-*о*-толилетра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. После додавања мале количине ацетона смеша је остављена на 0° ради кристализације. Прекристалисавањем сировог производа из алкохола добијено је 6,7 g (80,7 %) безбојне супстанце т. т. 128—128,5°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{24}N_2O_7$ (332,35): C 50,59 % H 7,28 % N 8,43 %
 Нађено: 51,01 7,33 8,50

3-(*т*-Толокси)-2-хидроксиројил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амин-нийрајл (Ib, Ar=III). — Узето је 4,1 g (0,025 мола) глицид-*т*-толилетра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. Производ је прекристалисан из веће количине ацетона. Добивено је 6,8 g (81,9 %) безбојне супстанце т. т. 102—103°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{24}N_2O_7$ (332,35): C 50,59 % H 7,28 % N 8,43 %
 Нађено: 50,75 7,35 8,54

3-(*р*-Толокси)-2-хидроксиројил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амин-нийрајл (Ib, Ar=IV). — Узето је 4,1 g (0,025 мола) глицид-*р*-толилетра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. Производ је прекристалисан из смесе ацетона и етилацетата (1:2). Добивено је 6,2 g (74,7 %) кристалне супстанце т. т. 75—76°. Поновним прекристалисавањем добијено је 5 g је-

3-(2-Метоксифенокси)-2-хидроксипропил-бис-(2',2''-хидроксиетил)-амин-нифрил (Ib, Ar=V). — Узето је 4,5 g (0,025 мола) глицид-2-метоксифенил-етра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. Пошто производ стајањем на 0° не очвршћава растворен је у мало ацетона и сталожен додавањем етилацетата, при чему се прво издваја уље које даљим стајањем на 0° прелази у чврсту супстанцу. Чврсти производ је оцеђен, испран етил-ацетатом и осушен преко фосфорпентоксида у вакуумексикатору. Добивено је 6,5 g (74,7 %) кристалне супстанце т. т. 71—73°. Прекристалисавањем из смесе ацетона и етилацетата (1:2) добивено је 4 g нитрата т. т. 73—74°.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{20}N_2O_8$ (348,35): C 48,27 % H 6,94 % N 8,04 %

Нађено: 48,23 7,12 8,22

3-(5-Метил-2-изофропилфенокси)-2-хидроксипропил-бис-(2',2''-хидрокси-етил)-амин-нифрил (Ib, Ar=VI). — Узето је 5,1 g (0,025 мола) глицид-ти-милетра, 5 ml алкохола и 2,6 g (0,025 мола) диетаноламина. После загревања с усправним кондензатором додато је још око 25 ml алкохола и реакциона смеша је неутралисана 70 %-ном азотном киселином, при чему се нитрат таложи у кристалном стању. После извесног стајања на 0° награђени производ је оцеђен и прекристалисан из алкохола. Добивено је 7,7 g (82,3 %) кристалне супстанце слабо ружичасте боје т. т. 145—146,5°.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{26}N_2O_7$ (374,40): C 54,54 % H 8,06 % N 7,48 %

Нађено: 54,62 8,00 7,91

Микроанализе је извршила Радмила Димитријевић у лабораторији за микроанализу Хемишког института Природно-математичког факултета у Београду, на чему јој и овом приликом захваљујемо.

И з в о д

Дејством моноетаноламина и диетаноламина на глицид-арил-етре синтетизовани су неки 3-арокси-2-хидроксипропил-(2'-хидроксиетил) и 3-арокси-2-хидроксипропил-бис-(2',2''-хидрокси-етил)-амини (I). Први су изоловани у слободном стању, а други у облику нитрата. Отварање епоксидног прстена аминима објашњено је постајањем диполарног интермедијарног производа који се даље интрамолекуларним премештањем протона трансформише у одговарајуће супституисане алканолаmine.

Природно-математички факултет

Хемиски институт
Београд

Примљено 31 јула 1959

S U M M A R Y

ON THE REACTION OF GLYCIDE ARYL ETHERS WITH
MONOETHANOL AND DIETHANOL AMINE

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and JOVAN S. ĆIRIĆ

By the action of monoethanol and diethanol amine on the corresponding glycide aryl ethers, some 3-aroxy-2-hydroxypropyl-(2'-hydroxyethyl)- and 3-aroxy-2-hydroxypropyl-bis-(2',2''-hydroxyethyl)-amines (I) have been synthesized. The former have been isolated in free state, and the latter, in the form of nitrates. The amine influenced opening of the glycide epoxide ring has been explained through the formation of a dipolar intermediates which, by the intramolecular rearrangement of a proton, would be transformed into the corresponding substituted alkanolamines.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 31, 1959

Литература

- 1) *Shechter, L., Wynstra, J., Kurkij, R. P.*, Ind. Eng. Chem., **48**, 94 (1956)
- 2) *von Lindemann, T.*, Ber., **24**, 2145 (1891)
- 3) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1908**, 838; **1909**, 1807
- 4) *Boyd, D. R., Knowlton, H. S.*, J. Chem. Soc., **1909**, 1802
- 5) *Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1912**, 305
- 6) Видети R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. I. Chapt. 1, S. Winstein and R. B. Henderson, Ethylene and Trimethylene Oxides, p. 27, New York, J. Wiley and Sons, 1950
- 7) *Holleman, A. F., Hartogs, J. C., van der Linden T.*, Ber., **44**, 704 (1911)
- 8) *Hughes, E. D., Jones, G. T.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2678

019

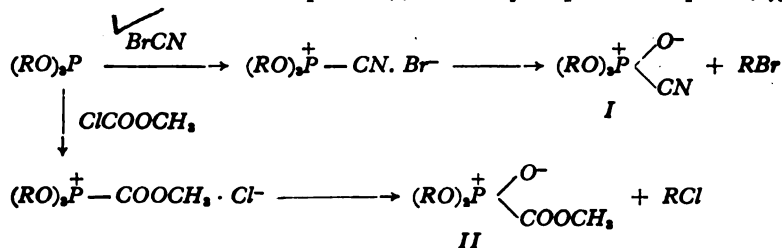
СИНТЕЗА ДИАЛКИЛ-ЦИЈАНОФОСФАТА И С-АЛКИЛ- P,P-ДИАЛКИЛЕСТАРА ФОСФОНОПРАВЉЕ КИСЕЛИНЕ

од

МИЛИНКЕ Љ. МЕСАРОВИЋ и ЈОВАНА С. БИРИЋА

Диалкил-цијанофосфати се не могу добити из одговарајућих диалкил-хлорфосфата заменом хлора CN-групом, чак и при дужем загревању с натријум- или сребро-цијанидом у бензолу на 80—85°. Ово су запазили још *Saunders, Stacey, Wild* и *Wilding* (1) који су диетилцијанофосфат синтетизовали из триетилфосфита и јодцијана, а ово је једињење и *Holmsted* (2) добио на исти начин. Метода коју су применили *Saunders* и сарадници за добивање диетилцијанофосфата заснована је на *Арбузов*-љевом премештању триалкилфосфита (3, 4) код којих P-атом делује као нуклеофилни центар и лако ступа у реакцију с алкилхалогенидима и другим једињењима градећи деривате алкилфосфонских киселина.

Ми смо неке диалкил-цијанофосфате (I) синтетизовали исто тако *Арбузов*-љевим премештањем триалкилфосфита, само смо место јодцијана употребили бромцијан који се показао погоднијим јер се лако добива и изолује и чистом стању (5, 6), те се еквимолекулска количина чистог производа може употребити за реакцију.



R: a) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; b) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; c) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

d) $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

Пошто је реакција између триалкилфосфита и бромцијана брза и егзотермна, то је она вршена у бензолу на температури од 80—85° са загревањем цијанофосфата, после уклањања бензола, из-

Алкохолизом диалкил-цијанофосфата, аналого алкохолизи алкилцијанида, нисмо успели да добијемо одговарајуће *S*-метил-*P,P*-диалкилестре фосфономравље киселине (II), већ смо их наградили *Арбузов*-левим премештањем триалкилфосфита помоћу метилхлорформијата. Реакција с хлорформијатом је спорија па је вршена без растварача, а награђени производи изоловани су дестилацијом у вакуму.

Триалкилфосфите смо наградили дејством фосфортрихлорида на одговарајуће алкоhole у присуству диетиланилина по методи коју су дали *Milobendzki* и *Sachmowski* (7), а на начин који су описали *Ford-Moore* и *Perry* (8). Једина незгода при оваквом добивању фосфита је накнадно издвајање диетиланилин-хидрохлорида у већ предестилованим производима. Ово се нарочито испољава код виших фосфита, те их је стога потребно више пута фракционисати.

Експериментални део

Тачке кључања нису кориговане

Диетил-цијанофосфат (Ia). — У балон с три грлића од 250 ml, снабдевеним мешалицом, термометром и левком за капање, стављен је раствор од 33,2 g (0,2 мола) триетилфосфита у 20 ml сувог бензола па је, непрекидно мешајући и интензивно хладећи помоћу смесе леда и соли, постепено додат раствор од 21,2 g (0,2 мола) бромцијана у 20 ml бензола. Температура реакционе смесе је одржавана на 0—5°. Реакција је врло егзотермна. После додавања бромцијана смеша је даље мешана на собној температури 2 часа, па је бензол удаљен, а реакциони производ је дестилован у вакуму. Добивено је 20 g (61,3 %) диетил-цијанофосфата т. кљ. 82°/4 mm, n_D^{20} 1,4029 (1, 2).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_{16}NO_2P$ (163,12): P 18,99 % CN 15,95 %

Нађено: 19,28 15,65

*Ди-*n*-пропил-цијанофосфат* (Ib). — Растворено је 41,6 g (0,2 мола) три-*n*-пропилфосфита у 20 ml сувог бензола и томе је постепено додат раствор од 21,2 g (0,2 мола) бромцијана у 20 ml бензола. Дестилацијом у вакуму добивено је 25 g (65,8 %) ди-*n*-пропил-цијанофосфата т. кљ. 98—100°/6 mm, n_D^{20} 1,4125.

Анализа:

Израчунато за $C_7H_{14}NO_2P$ (191,00): P 16,20 % CN 13,61 %

Нађено: 15,86 13,40

Ди-изо-пропил-цијанофосфат (Ic). — 41,6 g (0,2 мола) три-изо-пропилфосфита растворено је у 20 ml сувог бензола и томе додато 21,2 g (0,2 мола) бромцијана растворених у 20 ml бензола. Добивено је 26 g (68,4 %) ди-изо-пропил-цијанофосфата т. кљ. 75—78°/3,5 mm, n_D^{20} 1,4071.

Анализа:

Израчунато за $C_7H_{14}NO_2P$ (191,00): P 16,20 % CN 13,61 %

Нађено: 16,34 13,58

S-Метил-*P,P*-диетилестер фосфономравље киселине (IIa). — У балон с три грлића, снабдевеним мешалицом, термометром и усправним кондензатором с левком за капање, стављено је 16,6 g (0,1 мол) триетилфосфита и хладећи лагано додато 9,5 g (0,1 мол) метилхлорформијата, тако да темпера-

току 2 часа, па је награђени производ дестилован у вакуму. Добивено је 15 g (89,2 %) безбојног уља т. кљ. 112—115°/7 mm, n_D^{20} 1,4221 (9).

Анализа :

Израчунато за $C_8H_{18}O_6P$ (196,22): C 36,71 % H 6,67 % P 15,80 %

Нађено: 36,70 6,42 15,80

C-Метил-Р,Р-ди-п-иroyилесийар фосфономравље киселине (IIb). — Награђен је на исти начин као и претходно једињење из 20,8 g (0,1 мол) три-*n*-пропилфосфита и 9,5 g (0,1 мол) метилхлорформијата. Дестилацијом у вакуму добивено је 16 g (71,4 %) безбојног уља т. кљ. 120—122°/6 mm, n_D^{20} 1,4280.

Анализа :

Израчунато за $C_8H_{17}O_6P$ (224,19): C 42,85 % H 7,64 % P 13,81 %

Нађено: 42,96 7,57 13,63

C-Метил-Р,Р-ди-изо-иroyилесийар фосфономравље киселине (IIc). — Узето је 20,8 g (0,1 мол) три-изо-пропилфосфита и додато 9,5 g (0,1 мол) метилхлорформијата. Смеса је загревана на 60—65° у току 1 часа и производ дестилован у вакуму. Добивено је 17 g (77,0 %) безбојног уља т. кљ. 85,5—86,5°/1 mm, n_D^{20} 1,4200.

Анализа :

Израчунато за $C_8H_{17}O_6P$ (224,19): C 42,85 % H 7,64 % P 13,81 %

Нађено: 42,25 7,63 13,75

C-Метил-Р,Р-ди-сек-бутилесийар фосфономравље киселине (IId). — Узето је 25,1 g (0,1 мол) три-сек-бутилфосфита и додато 9,5 g (0,1 мол) метилхлорформијата. Дестилацијом у вакуму добивено је 8 g (32,0 %) безбојног уља т. кљ. 112—115°/2 mm, n_D^{20} 1,4291.

Анализа :

Израчунато за $C_{10}H_{21}O_6P$ (252,00): C 47,61 % H 8,33 % P 12,29 %

Нађено: 47,25 8,12 12,50

И з в о д

Арбузов-љевим премештањем триалкилфосфита помоћу бромцијана и метилхлорформијата синтетизовани су неки диалкилцијанофосфати (I) и *C*-метил-*Р,Р*-диалкилестри фосфономравље киселине (II).

Технолошки институт
Београд

Примљено 15 јула 1959

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF DIALKYL CYANOPHOSPHATES
AND C-ALKYL-P,P-DIALKYL ESTERS
OF PHOSPHONOFORMIC ACID

by

MILINKA LJ. MESAROVIĆ and JOVAN S. ĆIRIĆ

By the Arbuzov reaction of trialkyl phosphite with cyanogen bromide and methyl chloroformate, some dialkyl cyanophosphates (I) and C-methyl-P,P-dialkyl esters of phosphonoformic acid (II) have been synthesized.

Institute of Technology
Beograd

Received July 15, 1959

Литература

- 1) *Saunders, B. C., Stacey, G. J., Wild, F., Wilding, T. G.*, J. Chem. Soc., **1948**, 699
- 2) *Holmsted, B.*, Acta Physiol. Scand., **25**, Suppl. 90 (1951)
- 3) *Arbuzov, A.*, Ber., **38**, 1171 (1905)
- 4) *Arbuzov, A. E.*, J. Russ. Phys. Chem. Soc., **38**, 161, 293, 687 (1906); Chem. Zentr., 1906, II, 1640
- 5) *Slotta, K. H.*, Ber., **67**, 1028 (1934)
- 6) *Hartman, W. W., Dreger, E. E.*, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 150 (1955)
- 7) *Milobendzski, T., Sachnowski, A.*, Chem. Polsk., **15**, 34 (1917); Chem. Zentr., 1918, I, 1911
- 8) *Ford-Moore, A. H., Perry, B. J.*, Org. Syntheses, **31**, 111 (1951)
- 9) *Reetz, T., Chadwick, D. H., Hardy, E. E., Kaufman, S.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3813 (1955)

НИТРОВАЊЕ ФЕНОЛЕТАРА. I. НИТРОВАЊЕ НЕКИХ МЕТИЛЕН- И ЕТИЛЕН-ГЛИКОЛ- МОНО- И ДИАРИЛ-ЕТАРА

од

БОРБА СТЕФАНОВИЋА и ЈОВАНА С. ЂИРИЋА

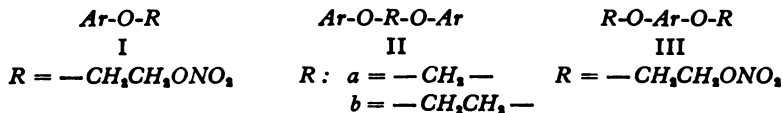
Нитровање метиленгликол-диарилетара и етиленгликол-моноарилетара и диарилетара до данас је само на малом броју примера ближе проучавано. Тако метиленгликол-диарилетри нису уопште нитровани, док су неки познати нитродеривати етиленгликол-моно- и диарил-етара већим делом добивени кондензацијом појединих нитрофенола, а само мали део је изолован нитровањем одговарајућих етара.

Из реда нитродеривата етиленгликол-етара *Boyd* и *Marle* (1) синтетизовали су етилен-гликол-моно- *o*-, *m*- и *p*-нитрофенилетре дејством етиленоксида на *o*-, *m*- и *p*-нитрофенол у присуству натријуметилата. *Fairbourne* и *Toms* (2) добили су етиленгликолмоно-(2,4-динитрофенилетар) кондензацијом 2,4-динитрохлорбензола и гликола у присуству натријумхидроксида. Они су такође утврдили да под овим условима истовремено постаје у малој количини етиленгликол-бис-(2,4-динитрофенилетар), т. т. 192—195°. Ово исто једињење добили су *Ryan* и *Kenny* (3), а нешто касније *Dosios* и *Tsatsas* (4), нитровањем етиленгликол-дифенилетра азотном киселином на хладноћи и нашли да се топи на 214° одн. 215,2° (кор.). Етиленгликол-бис-*o*- и *p*-нитрофенилетре добио је *Weddige* (5) из етиленбромида и алкалних соли одговарајућих нитрофенола, а неке несиметричне моно- и динитро-фенилетре синтетизовали су *Ryan* и *Kenny* (3) дејством фенол- одн. нитрофенил-бромилетара на одговарајуће алкалне соли нитрофенола, одн. дејством N_2O_4 или HNO_3 на етиленгликол-дифенилетар. *Wasmer* (6) на раније споменути начин је такође добио етиленгликол-моно-(2,4-динитрофенилетар) који је нитровањем дао 2-(2,4,6-тринитрофенокси)-етанолнитрат, т. т. 104,5°. *Fichter* и *Kestenholz* (7) описали су тетра и хексанитродеривате етиленгликол-ди-*o*- и *m*-толилетра које су добили нитровањем одговарајућих дитолил-етара.

За добивање полинитродеривата раније назначених моно- и диарил-етара кондензација одговарајућих халогенхидрина или

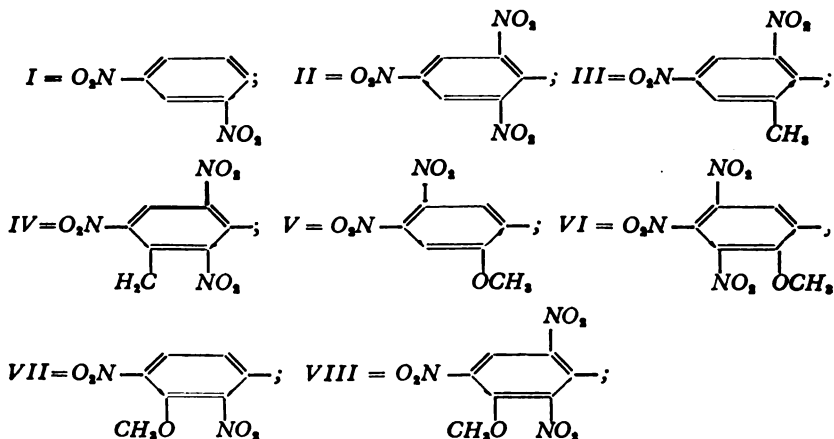
што садрже дисупституенте у оба *o*-положаја, због стерног утицаја практично је немогућа. Код нитрофенола без *o*-супституената уколико би и таква кондензација ишла, било би потребно добивене производе даље нитровати да би се увео одговарајући број нитрогрупа у ароматично језгро и бочни низ. Због тога смо за њихово добивање применили нитровање одговарајућих моно- и диарил-етара, чиме се пружа могућност да се, према избору агенса и услова за нитровање, награде производи нитровани у мањем или већем степену. У том циљу ми смо прво из фенола, *o*- и *m*-крезола, 2- и 3-метоксифенола, тимолоа и резорцина наградили одговарајуће метилен- и етилен-гликол-моно- и диарил-етре, па смо њиховим нитровањем под одређеним условима синтетизовали нитроједињења типа I, II и III.

Етиленгликол-моноарилетре добили смо дејством етиленхлорхидрина на одговарајуће феноле у алкохолном раствору у присуству натријуметилата (8, 9, 10). Метиленгликол-диарилетре (формалдехид-диарилацетале) и етиленгликол-диарилетре добили смо из метиленјодида одн. етиленбромида кувањем с 2 мола одговарајућих фенола и 2 мола натријуметилата (8, 11, 12, 13, 14, 15, 16)). Поред тога за нитровање смо из резорцина и етиленхлорхидрина на раније познати начин (9) наградили и резорцин-бис-(2-хидроксиетилетар).

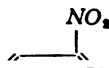


Ar:

За I и II:



За III:



Нитровање стара смо вршили под таквим условима да се добију полинитроједињења, најчешће с максималним бројем нитрогрупа везаних за бензолов прстен, а код етара с хидроксилним групама у бочном низу да се истовремено изврши и нитровање одн. естерификовање ових група. Уобичајени начин нитровања фенола и фенолетара с претходним сулфонованњем помоћу концентроване сумпорне киселине, а затим нитровањем сулфонованих производа разблаженом азотном киселином, није погодан за добивање горњих нитроједињења јер под тим условима није увек могуће естерификовање хидроксилних група у бочном низу, а поред тога, нарочито на вишим температурама, редовно се врши и оксидација, што смањује принос и отежава изоловање чистих нитрованих производа. Због тога смо нитровање вршили пушљивом азотном киселином и смесом пушљиве азотне и концентроване сумпорне киселине. Под овим условима скоро сви етри које смо нитровали (изузев неких метиленгликол-диарилетара) показали су се стабилним и нитровање није било праћено никаквим оксидационим процесима. Пушљивом азотном киселином која је раније у мало случајева примењивана за нитровање фенолетара, при нитровању на нижим температурама, редовно се добивају мање нитровани производи. Максимално нитрована једињења постају углавном употребом смесе азотне и сумпорне киселине. Ми ову смесу за нитровање нисмо посебно припремали, већ смо етре прво нитровали азотном киселином, па смо затим реакционој смеси додавали сумпорну киселину. Овакав начин нитровања показао се нарочито погодним за етре што садрже хидроксилне групе у бочном низу које се под овим условима успешно нитрују. Овај начин нитровања такође се може применити и на неке феноле који се обично нитрују разблаженом азотном киселином. Пошто се феноли лако оксидују азотном киселином, ми смо их претходно растварали у концентрованој сумпорној киселини, па смо овако добивени раствор додавали пушљивој азотној киселини. Растварање у сумпорној киселини није имало за циљ сулфовање фенола које се обично врши дужим загревањем на вишим температурама, већ овде H_2SO_4 има претежно улогу растварача за феноле, а касније у смеси с HNO_3 врши функцију као и код свих осталих смеса за нитровање.

Активни агенс нитровања под наведеним условима је нитронијумјон, што значи да се под тим условима нитровање врши по општем S_E2 механизму, а не по специјалном (каталитичком) механизму помоћу нитрозонијумјона како се претпоставља за нитровање помоћу разблажене азотне киселине (17, 18). Ми смо утврдили да се фенолетри, а и неки феноли, могу веома лако нитровати под условима где је нитронијумјон активни нитрациони агенс, при чему постају одговарајућа полинитро или максимално нитрована једињења. Оваквим нитровањем оксидациони процеси су скоро искључени, раскидање етарске везе се практично не дешава, а тако контролнише што често није

При нитровању ганије поменутих етара нитрогрупе се вежу у *o*- и *p*-положају бензоловог прстена. Код етара полихидроксилих фенола, као напр. код етара 2-метоксифенола, због присуства више етарских група, бензолов прстен је активан у већој мери, те је могуће увођење нитрогрупа и у суседни положај. Етри фенола при нитровању пушљивом HNO_3 редовно се супституишу у положају 2,4, а при нитровању смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ нитрогрупе ступају у положај 2,4,6. Етри *o*-крезола с HNO_3 дају 4,6-динитропроизводе, а етри *m*-крезола са смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ дају по правилу 2,4,6-тринитродеривате. При нитровању етара 2-метоксифенола пушљивом HNO_3 супституција се врши у положају 4,5, а смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ у положају 3,4,5, аналого као и при нитровању вератрола (19). При нитровању етара 3-метоксифенола пушљивом HNO_3 нитрогрупе ступају у положај 2,4, а смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ супституција се врши у положају 2,4,6.

При нитровању тимолетара смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ изопропил-група се замењује нитрогрупом без обзира на температуру нитровања, тако да се под овим условима редовно добијају деривати 2,4,6-тринитро-*m*-крезола, што смо утврдили анализом, тачком топљења мешовитих узорака који не дају никакву депресију и идентичношћу инфрацрвених спектра. У литератури, па чак и у новијој, често се налазе сумњиви подаци о производима нитровања тимола и његових деривата. Тако *Hickinbottom* (20) наводи добивање тринитротимола, мада је *Gina* (21) још раније утврдио да су неки нитродеривати тимола и његових метил- и етил-етара идентични с нитродериватима *m*-крезола. Ми смо наградили тринитротимол на начин који наводи *Hickinbottom* (20) и нашли да је инфрацрвени спектар овог једињења идентичан са спектром 2,4,6-тринитро-*m*-крезола који смо добили нитровањем *m*-крезола. С обзиром да и раније назначени етри тимола при нитровању смесом $HNO_3 + H_2SO_4$ дају одговарајуће нитродеривате *m*-крезола, може се са сигурношћу тврдити да тринитротимол и деривати тринитротимола не постоје нити је нитровањем могуће добити.

При нитровању тимола и његових етара пушљивом азотном киселином на нижим температурама изопропил-група се такође делимично или потпуно замењује нитрогрупом, тако да се добијају деривати динитро-*m*-крезола или смеса с дериватима динитротимола чије је одвајање веома тешко. И у једном и у другом случају нитровања не опажају се никакви оксидациони процеси, што указује да се изопропил-група не замењује путем оксидационог механизма, већ механизмом који се по нашем мишљењу може

Према предњој схеми нитронијумјон се адире на угљеников атом за који је везана изопропилгрупа тако да постаје интермедијарни јон који у следећој фази уместо протона отпушта изопропилкатјон који се у датој средини везује с погодним анијоном (NO_3^- , HSO_4^-) у неутрално једињење. При нитровању у алкохолу или сирћетној киселини замењена изопропилгрупа је у неким случајевима изолована у облику изопропилалкохола или изопропилацетата.

Положај нитрогрупа везаних за бензолов прстен утврђивали смо алкалном деградацијом неких нитропроизвода и изоловањем одговарајућих нитрофенола које смо идентификовали тачком топљења. Алкална деградација ових етара је могућа због присуства негативних нитрогрупа у *o*- и *p*-положају. У неким случајевима после алкалне деградације било је теже изоловање одговарајућих простих нитрофенола, те је у оваквим случајевима положај супституената дат на основу инфрацрвеног спектра и на основу супституције која се врши при нитровању аналогних једињења под приближно истим условима.

Сва нитроједињења с *O*- NO_2 групом која смо ми синтетизовали имају интензивне апсорпционе максимуме у области $1669\text{--}1626\text{ cm}^{-1}$ и у области $1282\text{--}1214\text{ cm}^{-1}$. Једињења с *C*- NO_2 групом имају такође интензивне апсорпционе максимуме у области $1567\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ и $1333\text{--}1351\text{ cm}^{-1}$. Арилкил-етарска веза има два апсорпциона максимума и они се код свих једињења налазе у области $1304\text{--}1233\text{ cm}^{-1}$ и $1094\text{--}1038\text{ cm}^{-1}$. Код свих молекула који имају *C*-*O*-*N* везу појављује се апсорпциони максимум средњег до јаког интензитета у области $863\text{--}828\text{ cm}^{-1}$. Остале траке дате су у опису спектра који се у експерименталном делу наводи за свако једињење посебно. Назначене вредности се приближно слажу с вредностима које даје *Bellamy* (22) за поједине карактеристичне групе. До извесних мањих отступања долази због тога што су награђена једињења вишеструко нитрована, што свакако има утицај на извесно померање карактеристичних трака у спектрима ових једињења.

Експериментални део

Тачке топљења нису кориговане

За нитровање употребљена је пушљива азотна киселина са 99 % HNO_3 и око 0,1% N_2O_5 ($d_4^{20} = 1,512$) и техничка концентрована сумпорна киселина са око 95—96 % H_2SO_4 .

Инфрацрвени спектри нитроједињења добивени су у суспензији с парафинским уљем на *Perkin-Elmerovom* инфрацрвеном спектрофотометру модел 13-U.

Нитровање неких фенола

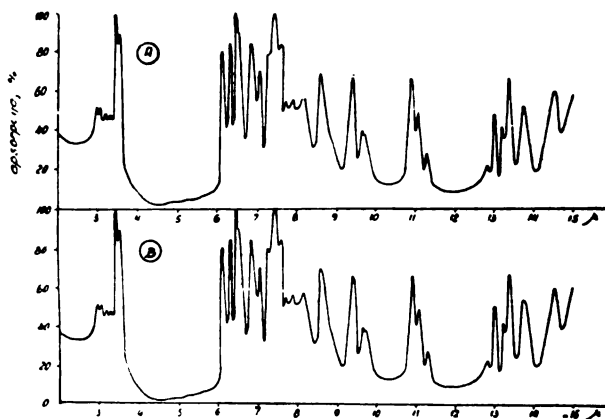
2,4,6-Тринитрофенол. — Узето је 4,7 g (0,05 мола) фенола и растворено на хладноћи у 18 ml концентроване сумпорне киселине, па је добивени раствор лагано унет у 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°. Смеса је затим остављена да стоји на собној температури

Смеса је изручена на лед, а чврсти производ је испран водом и осушен на ваздуху. Тежина сировог тринитрофенола 6,9 g (60,5 %), т. т. 119—120°. После прекристалисавања из алкохола производ се топи на 122°.

2,4,6-Тринитро-*m*-крезол

а) Из *m*-крезола. — Добивен је нитровањем *m*-крезола на исти начин као што је напред описано. Узето је 5,4 g (0,05 мола) *m*-крезола, 18 ml концентроване сумпорне киселине и 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Тежина сировог тринитро-*m*-крезола 7,6 g (62,8 %), т. т. 105—106°. После прекристалисавања из алкохола производ се топи на 108°.

б) Из тимола. Тимол је нитрован на начин који наводи *Hickinbottom* (20) за добивање „тринитротимола“. Раствор од 5 g (0,033 мола) тимола и 50 g концентроване сумпорне киселине додат је смеси од 50 g концентроване азотне и 50 g концентроване сумпорне киселине. После загревања на 50° за време од 3—4 минута (при чему се развијају ситни мехурићи гаса) смеса је охлађена на 20° и изручена на лед. Добивено је 5,1 g (64 %) производа који се после прекристалисавања из воде топи на 108°. Помешан са 2,4,6-тринитро-*m*-крезолом добивеним под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри оба једињења су идентични (сл. 1).



Слика 1 Figure

Инфрацрвени спектар 2,4,6-тринитро-*m*-крезола (А) и „тринитротимола“ (В)
Infrared spectrum of 2,4,6-trinitro-*m*-cresol (A) and „trinitrothymol“ (B)

Нитровање етиленгликол-моноарилејара

2-(2,4-Динитрофенокси)-етанолнијрай (I, Ar = I). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 6,9 g (0,05 мола) етиленгликол-монофенилтра (8) и лагано унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Тежина сировог производа 8,6 g. После прекристалисавања из смесе алкохола и ацетона добивено је 7,0 g (51,4 %) жућкасто обојеног нитроједињења т. т. 68—69,5°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1639 (s) и 1271 (s), C-NO₂ 1535 (s) и 1348 (s) Ar-O-R 1299 (s) и 1068 (m), C-O-N 850 (s), 1,2,4-

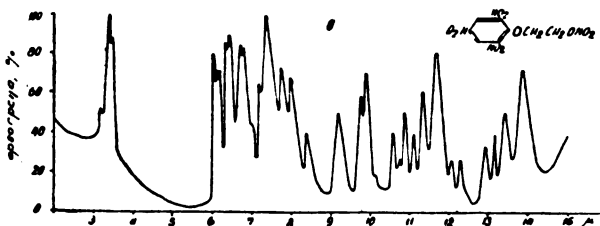
Анализа:

Израчунао за $C_8H_7N_3O_8$ (273,16): C 35,17% H 2,58% N 15,38%
 Нађено: 35,46 2,61 15,43

Алкалном деградацијом изолован је 2,4-динитрофенол т. т. 112° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

2-(2, 4, 6-Тринитрофенокси)-етанолнијрай (I, Ar = II). — Узето је 6,9 g (0,05 мола) етиленгликол-монофенилтра и унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине на око 5° и томе додато 25 ml концентроване сумпорне киселине на 5—10°, па је смеша затим загревана на воденом купатилу на око 90° у току 30 минута. После хлађења смеша је изручена на лед и чврсти производ оцеђен и прекристалисан из смесе алкохола и ацетона. Добивено је 8,1 g (50,9%) жућкасте супстанце т. т. 104—105° (6).

Инфрацрвени спектар (сл. 2): Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1650 (s) и 1252 (s), C-NO₂ 1563 и 1555 (s) и 1350 (vs), Ar-O-R 1277 (s) и 1088 (m), C-O-N 856 (s), 1,2,3,5-супст. 879 (m) и 917 (m); остале траке на 1616 (s), 1420 (m), 1244 (msh), 1189 (m), 1025 (m), 1014 (s), 943 (m), 828 (w), 811 (w), 774 (m), 759 (m), 744 (m), 720 (s) и 671 (m)



Слика 2 Figure

2-(4,6-Динитро-о-толокси)-етанолнијрай (I, Ar = III). — Узето 7,6 g (0,05 мола) етиленгликол-моно-о-толилтра (9) и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине. Смеша је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Тежина сировог производа 10,6 g. После прекристалисавања из алкохола с малим додатком ацетона добивено је 7,9 g (55,2%) жућкасто обојено нитроједињења т. т. 87—89°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1647 (s) и 1259 (s), C-NO₂ 1542 (s) и 1343 (s), Ar-O-R 1286 (s) и 1038 (s), C-O-N 855 (s), 1,2,3,5-супст. 884 (m) и 933 (m); остале траке на 1626 (m sh), 1604 (m), 1426 (m), 1367 (s), 1241 (m), 1215 (m), 1198 (m), 1095 (m), 1038 (s), 1018 (s), 954 (w), 908 (m), 900 (m), 807 (m), 794 (m), 769 (w), 757 (m), 748 (s) и 686 (m).

Анализа:

Израчунао за $C_8H_8N_2O_8$ (287,19): C 37,64% H 3,16% N 14,63%
 Нађено: 38,04 3,30 14,07

2-(2,4,6-Тринитро-т-толокси)-етанолнијрай (I, Ar = IV)

а) Из етиленгликол-моно-т-толилтра. Узето је 7,6 g (0,5 мола) етиленгликол-моно-т-толилтра (1), 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине и 25 ml концентроване сумпорне киселине. Смеша је загревана на воденом купатилу на око 60° а у току 30 минута, после хлађења изручена је на лед и сирови производ је процеђен и прекристалисан из смесе алкохола и ацетона. Добивено је 8,6 g (51,8%) жућкасто обојене супстанце т. т. 79 — 80°.

Спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1652 (s) и 1261 (s)

1449 (s), 1427 (w), 1408 (w), 1235 (m), 1170 (w), 1020 (s), 899 (m), 894 (msh), 837 (m), 825 (m), 790 (m), 757 (m), 739 (m), 726 (m), 710 (m) и 680 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_8N_4O_{10}$ (332,19): C 32,54 % H 2,43 % N 16,87 %

Нађено: 33,13 2,43 16,73

б) Из етиленгликол-мононитримилетра. Узето је 9,7 g (0,05 мола) етиленгликол-мононитримилетра (1) и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је добивени раствор остављен на собној температури 1 час и затим изручен на лед. Том приликом се издваја густо уље које не очвршћава ни после дужег стајања на 0°. После прања уље је растворено у алкохолу с малим додатком ацетона и добивени раствор је остављен на 0°. Добивено је 6,8 g жуто обојеног нитроједињења т. т. 94—96° које је према садржају азота (14,70 %) вероватно 2-(4,6-динитро-*m*-толокси)-етанолнитрат. 3,4 g ове супстанце растворено је у 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве HNO_3 и додато 18 ml концентроване H_2SO_4 на температури око 10°, па је смеша остављена на собној температури 1 час и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 3,1 g (37,3 %) жућкасто обојене супстанце т. т. 78—79°. Помешана са супстанцом под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри оба једињења су идентични.

2-(4,5-Динитро-2-метоксифенокси)-етанолнитрат (I, Ar=V). — Узето је 4,2 g (0,025 мола) етиленгликол-моно-(2-метоксифенилетра) (1) и 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на 0° у току 15 минута и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 4,0 g (52,6 %) жућкасте супстанце т. т. 91—92°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1646 (s) и 1220 (s), C-NO₂ 1541 (s) и 1342 (s), Ar-O-R 1270 (s) и 1062 (s), C-O-N 842 (m), 1,2,4,5-супст. 872 (s) и 909 (s); остале траке на 1600 (m), 1420 (w), 1403 (w), 1290 (m sh), 1183 (w), 1047 (m), 1000 (w), 801 (w), 810 (m), 794 (m), 749 (m), 719 (b w) и 704 (w).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_8N_4O_9$ (303,19): C 35,65 % H 2,99 % N 13,86 %

Нађено: 35,85 2,96 14,03

2-(2,4-Динитро-3-метоксифенокси)-етанолнитрат (I, Ar=VII). — Узето је 8,4 g (0,05 мола) етиленгликол-моно-(3-метоксифенилетра) (10) и 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Издваја се густо уље које не очвршћава ни после 48 часова. После прања сирови производ је растворен у алкохолу са малим додатком ацетона и раствор остављен да стоји на 0°. Добивено је 6,2 g (41,0 %) црвенкастожуто обојене супстанце т. т. 116—117°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1658 (s) и 1277 (s), C-NO₂ 1516 (s) и 1356 (s), Ar-O-R 1299 (s) и 1073 (s), C-O-N 862 (s), 1,2,3,4-супст. 826 (s); остале траке на 1618 (s), 1596 (s), 1415 (s), 1216 (s), 1182 (m), 1110 (vw), 1060 (s sh), 1046 (s), 998 (s sh), 990 (s), 909 (s), 868 (s sh), 832 (s), 758 (m), 751 (m sh), 735 (w), 711 (s) и 694 (s).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_8N_4O_9$ (303,19): C 35,65 % H 2,99 % N 13,86 %

Нађено: 35,84 3,18 13,53

2-(2,4,6-Тринитро-3-метоксифенокси)-етанолнитрат (I, Ar=VIII). —

на је сирови производ оцеђен и прекристалисан из смесе алкохола и ацетона. Добивено је 9,6 g (55,2 %) црвенкасто-мрке супстанце т. т. 67 — 68°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $O-NO_2$ 1646 (s) и 1274 (s sh), $C-NO_2$ 1567 и 1538 (s) и 1334 (vs), $Ar-O-R$ 1282 (s) и 1087 (s), $C-O-N$ 855 (s), 1,2,3,4,5-супст. 900 (m) и 926 (m); остале траке на 1618 (s), 1596 (s), 1402 (w), 1214 (m), 1174 (vw), 1028 (m), 1017 (m), 959 (m), 907 (m), 839 (m), 825 (w), 795 (m), 780 (vw), 760 (m) и 715 (s).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_8N_4O_{11}$ (348,19): C 31,01 % H 2,29 % N 16,08 %

Нађено: 31,46 2,26 15,92

Алкалном деградацијом изолован је 2,4,6-тринитрорезорцин т. т. 175° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

Нитровање метиленгликол-диарилетара

Бис-(2,4-динитрофенокси)-метан (IIa, $Ar=I$). — Добивен је нитровањем само азотном киселином. Узето је 4,0 g (0,02 мола) метиленгликол-дифенилетра (8) и 33,6 ml (50,4 g — 0,8 мола) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и затим изручена на лед. После цеђења сирови производ је прекристалисан из алкохола с малим додатком ацетона. Добивено је 5,5 g (72,3 %) жуто обојене супстанце т. т. 150—151°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1538 (vs) и 1340 (vs), $Ar-O-R$ 1222 (s) и 1066 (m), 1, 2, 4-супст. 832 (vs) и 920 (m); остале траке на 1612 (s), 1493 (m sh), 1483 (m), 1425 (vw sh), 1404 (w), 1305 (m), 1266 (m), 1162 (m), 1147 (m), 1134 (w), 1033 (m), 992 (s), 908 (w), 839 (s), 791 (w), 763 (vw), 746 (m), 741 (m), 707 (m) и 677 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_8N_4O_{10}$ (380,23): C 41,06 % H 2,12 % N 14,74 %

Нађено: 40,76 2,24 14,53

Алкалном деградацијом изолован је 2,4-динитрофенол т. т. 113° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

Бис-(2,4,6-тринитрофенокси)-метан (IIa, $Ar=II$). — Узето је 4,0 g (0,02 мола) метиленгликол-дифенилетра и унесено у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве HNO_3 , затим је додато 25 ml концентроване H_2SO_4 , смеша је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Добивено 6,5 g сировог производа који, прекристалисан из алкохола с малим додатком ацетона, даје 5,0 g (53,2%) интензивно жуто обојене супстанце т. т. 105—107°.

Инфрацрвени спектар (сл. 3): Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1538 (vs) и 1346 (vs), $Ar-O-R$ 1266 (s) и 1068 (m), 1,2,3,5-супст. 918 (m); остале траке на 1637 (s), 1616 (s), 1312 (s), 1227 (m), 1157 (m), 1088 (m), 995 (m), 943 (w), 840 (m), 833 (m), 785 (m), 739 (s), 729 (s) и 708 (s).

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_8N_6O_{14}$ (470,10): C 33,21 % H 1,27 % N 17,87 %

Нађено: 33,87 1,48 17,45

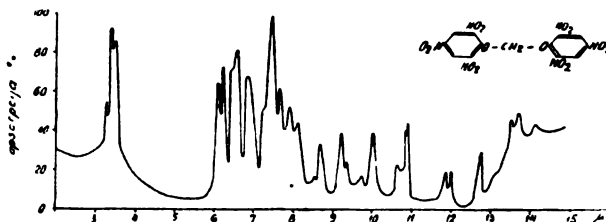
Алкалном деградацијом изолован је 2,4,6-тринитрофенол т. т. 122° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

Бис-(4,6-динитро-о-толокси)-метан (IIa, $Ar=III$). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 4,5 g (0,02 мола) метиленгликол-ди-о-толилетра (11) и 33,6 ml (50,4 g — 0,8 мола) пушљиве азотне киселине. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1550 (s) и 1337 (vs), $Ar-O-R$ 1233 (s) и 1089 (s), 1, 2, 3, 5-супст. 927 (m); остале траке на 1608 (s), 1451 (s), 1418 (m), 1390 (m), 1218 (s), 1152 (s), 1015 (w), 961 (w), 950 (m), 901 (w), 818 (w), 806 (w), 800 (w), 774 (w), 745 (m) и 714 (s).

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{12}N_4O_{10}$ (408,28): C 44,12 % H 2,96 % N 13,72 %
 Нађено: 44,48 3,20 14,08



Слика 3 Figure

*Бис-(2, 4, 6-тринитро-*m*-толокси)-метан (IIa, $Ar=IV$).*

а) Из метиленгликол-ди-*m*-толилејра. Узето је 4,5 g (0,02 мола) метиленгликол-ди-*m*-толилејра (11) и унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, затим је додато 25 ml концентроване сумпорне киселине на око 10°, па је смеша загрејана на 50° и остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Добивено је 8,2 g сировог производа који, прекристалисавањем из алкохола с малим додатком ацетона, даје 5,8 g (58,0 %) жућкасто обојене супстанце т. т. 103—104°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1554 (vs) и 1342 (vs), $Ar-O-R$ 1316 (s) и 1068 (m), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 908 (m) и 919 (m); остале траке на 1633 (m), 1597 (s), 1420 (m), 1285 (w), 1266 (m), 1248 (m), 1225 (m), 1170 (m), 1033 (w), 1026 (m), 952 (w), 886 (w), 779 (vw), 769 (m), 757 (w), 748 (m), 729 (m), 690 (m) и 668 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{10}N_4O_{14}$ (498,30): C 36,16 % H 2,03 % N 16,86 %
 Нађено: 36,06 2,11 16,62

Алкалном деградацијом изолован је 2, 4, 6-тринитро-*m*-крезол т. т. 106° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

б) Из метиленгликол-дидимилејра. Узето је 3,1 g (0,01 мол) метиленгликол-дидимилејра (11, 12) и унето у 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, затим је додато 18 ml концентроване сумпорне киселине на око 10°, смеша је остављена да стоји 1 час на собној температури и изручена на лед. Добивено је 2,6 g сировог производа који, прекристалисан на исти начин као и раније, даје 1,7 g (34,1%) жућкасто обојене супстанце т. т. 105—106°. Мешовити узорак са супстанцом под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри оба једињења су идентични.

Нишровање етиленгликол-диарилејра

1, 2-Бис-(2, 4-динитрофенокси)-етан (IIb, $Ar=I$). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 4,3 g (0,02 мола) етиленгликол-дифенилејра (13) и 33,6 ml (50,4 g — 0,8 мола) пушљиве азотне киселине. Смеса је после стајања на собној температури у току 1 часа изручена на лед. Добивено је 7,5 g сировог производа (70,9%) жућкасто обојене супстанце т. т. 6,4—6,6°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $\text{C}-\text{NO}_2$ 1515 (s) и 1336 (s), $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ 1271 (s) и 1070 (s), 1, 2, 4-супст. 825 (m) и 917 (w); остале траке на 1608 (s), 1409 (w), 1302 (m), 1149 (m), 1134 (w), 1020 (m), 938 (w), 854 (w), 833 (m), 746 (m) и 704 (m).

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (394,25): N 14,21%

Нађено: 14,26

1, 2-Бис-(2, 4, 6-тринитрофенокси)-етан (IIb, Ar = II). — Узето је 4,3 g (0,02 мола) етиленгликол-дифенилтра и унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, затим је додато 25 ml концентроване сумпорне киселине на око 10—15°, смеша је загревана на воденом купатилу на 50° за време од 30 минута и после хлађења изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из ацетона добивено је 8,5 g (87,8 %) жућкасте супстанце т. т. 196—197°.

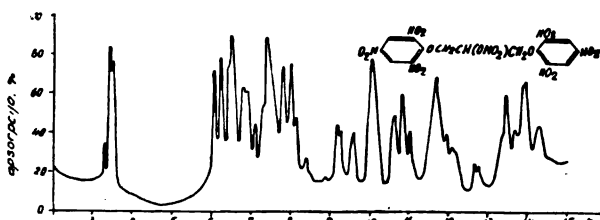
Инфрацрвени спектар (сл. 4): Фреквенције (cm^{-1}) $\text{C}-\text{NO}_2$ 1538 (s) и 1339 (vs), $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ 1271 (s) и 1086 (s), 1, 2, 3, 5-супст. 895 (m sh) и 917 (s sh); остале траке на 1613 (s), 1410 (m), 1220 (m), 1176 (w), 1029 (m), 1018 (m sh), 944 (s), 909 (s), 823 (w), 814 (w), 794 (vw), 776 (m), 738 (s) и 719 (s).

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{14}$ (484,25): C 34,69 % H 1,65 % N 17,34 %

Нађено: 35,06 % 1,56 % 17,60 %

Алкалном деградацијом изолован је 2, 4, 6-тринитрофенол т. т. 121,5° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.



Слика 4 Figure

1, 2-Бис-(4, 6-динитро-*o*-толокси)-етан (IIb, Ar=III). — Узето је 4,8 g (0,02 мола) етиленгликол-ди-*o*-толилтра (14) и унето у 33,6 ml (50,4 g — 0,8 мола) пушљиве HNO_3 на 0—5°, смеша је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из ацетона добивено је 5,3 g (63,1%) жућкасто обојене супстанце т. т. 159—161° (7).

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $\text{C}-\text{NO}_2$ 1538 (s) и 1344 (vs), $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ 1261 (m) и 1056 (m), 1, 2, 3, 5-супст. 891 (m) и 917 (m); остале траке на 1600 (m), 1208 (m), 1094 (m), 1026 (m), 1000 (w), 960 (w), 935 (m), 909 (m), 840 (w), 813 (w), 804 (m), 799 (w sh), 781 (w), 769 (vw), 761 (w), 764 (m), 738 (m), 720 (m) и 690 (m).

Анализа:

Израчунато за $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (422,30): N 13,27 %

Нађено: 13,41

1, 2-Бис-(*п*-тринитро-*т*-толокси)-етан (IIb, Ar=IV)

а) Из етиленгликол-ди-*п*-толилтра Узето је 4,8 g (0,02 мола) етилен-

HNO_3 на $0-5^\circ$, затим је додато 25 ml концентроване H_2SO_4 на око $10-15^\circ$, па је смеша грејана на воденом купатилу на 50° у току 30 минута и после клађења изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из ацетона добивено је 5,8 g (56,8%) жућкасто обојене супстанце т. т. $165-166^\circ$ (7).

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1558 (vs) и 1343 (vs), $Ar-O-R$ 1264 (s) и 1084 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 920 (m); остале траке на 1616 (m), 1595 (s), 1403 (m), 1299 (m), 1205 (w), 1172 (w), 1036 (m), 977 (m), 864 (m), 826 (w), 815 (w), 784 (m), 743 (m), 736 (m) и 689 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{12}N_4O_{14}$ (512,30): N 16,39 %

Нађено: 16,88

Алкалном деградацијом изолован је 2, 4, 6-тринитро-*m*-крезол т. т. 106° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

б) Из етиленгликол-диинимилејра. Узето је 3,2 g (0,01 мол) етиленгликол-дитимилетра (12) и унето у 17 ml (25,2 g—0,4 мола) пушљиве HNO_3 на $0-5^\circ$, затим је додато 18 ml концентроване H_2SO_4 на око 10° , па је смеша остављена да стоји на собној температури за време од 1 часа и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 2,8 g (54,9%) жућкасте супстанце т. т. $164-165^\circ$. После поновног прекристалисавања супстанца се топи на $164,5-165,5^\circ$. Мешовити узорак ове супстанце с претходном супстанцом под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри оба једињења су идентични.

1,2-Бис-(3, 4, 5-џиринијро-2-мејоксифенокси)-еџан (IIb, $Ar=VI$). — Узето је 2,7 g (0,01 мол) етиленгликол-бис-(2-метоксифенилетра) (15) и унето у 17 ml (25,2 g—0,4 мола) пушљиве HNO_3 на $0-5^\circ$, затим је додато 18 ml концентроване H_2SO_4 на око $10-15^\circ$, па је смеша загрејана на воденом купатилу на 50° , остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 3,0 g (55,1%) жућкасто обојене супстанце т. т. $220-222^\circ$.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1555 (s) и 1351 (vs), $Ar-O-R$ 1294 (s) и 1076 (m), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 881 (w) и 909 (w); остале траке на 1595 (m), 1499 (m), 1403 (w), 1364 (s), 1239 (m), 1190 (w), 1046 (m), 1010 (m), 942 (w), 866 (w), 811 (w), 802 (w), 787 (w), 778 (w), 751 (w) и 721 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{12}N_4O_{16}$ (544,30): C 35,30 % H 2,22 % N 15,44 %

Нађено: 35,72 2,34 15,46

1,2-Бис-(2,4,6-џиринијро-3-мејоксифенокси)-еџан (IIb, $Ar=VIII$). — Узето је 2,7 g (0,01 мол) етиленгликол-бис-(3-метоксифенилетра) (16) и унето у 17 ml (25,2 g—0,4 мола) пушљиве HNO_3 на $0-5^\circ$, затим је додато 18 ml концентроване H_2SO_4 на око $10-15^\circ$, па је смеша остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Добивено 4,0 g сировог производа који, прекристалисан из смесе ацетона и алкохола, даје 2,8 g (51,4%) супстанце мрке боје т. т. $137-140^\circ$.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $C-NO_2$ 1546 (vs) и 1343 (vs), $Ar-O-R$ 1280 (s) и 1094 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 909 (m) и 924 (m); остале траке на 1613 (s), 1594 (s), 1408 (m), 1232 (m), 1217 (m), 1036 (w), 1020 (m), 955 (m), 946 (m), 840 (s), 822 (w), 801 (w), 783 (w), 741 (m), 724 (m) и 709 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{12}N_4O_{16}$ (544,30): C 35,30 % H 2,22 % N 15,44 %

Нађено: 35,81 2,44 15,47

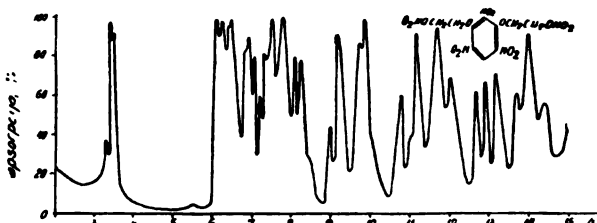
Нитровање резорцин-бис-(β-хидроксиетилетра)

2,4-Динитрорезорцин-бис-(β-нитроксиетилетар) (III, Ar=IX). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 4,9 g (0,025 мола) резорцин-бис-(β-хидроксиетилетра) (9) и лагано унето у 42 ml (63,0 g—1,0 мол) пушљиве HNO_3 на 0—5°. Смеса је остављена на собној температури 1 час и изручена на лед. Добивено је 7,5 g сировог производа који, прекристалисан уз смесе алкохола и ацетона у приближном односу 1:2, даје 6,4 g (68,0 %) супстанце наранџасте боје у облику ситних иглица т. т. 117—118°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1634 (s) и 1299 (s), C-NO₂ 1520 (s) и 1353 (s), Ar-O-R 1266 (s) и 1036 (s), C-O-N 852 (s), 1,2,3,4-супст. 828 (s); остале траке на 1590 (s), 1404 (m), 1337 (s), 1245 (s sh), 1199 (s), 1114 (m), 1073 (m), 1047 (s sh), 1025 (s), 926 (m sh), 909 (s), 896 (s), 867 (s), 828 (s), 758 (m), 745 (m), 728 (w), 718 (m) и 694 (m).

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₁₀N₄O₁₂ (378,2): C 31,76 % H 2,67 % N 14,80 %
 Нађено: 31,62 2,67 14,50



Слика 5 Figure

2, 4, 6-Тринитрорезорцин-(β-нитроксиетилетар) (III, Ar=X). — Узето је 4,9 g (0,025 мола) резорцин-бис-(β-хидроксиетилетра) и лагано унето у 21 ml (31,5 g—0,5 мола) пушљиве HNO_3 на 0—5°, затим је додато 25 ml концентроване H_2SO_4 на температури око 10°, па је смеса остављена да стоји на собној температури за време од 2 часа и изручена на лед. Добивено је 7,2 g сировог производа који, прекристалисан из смесе алкохола и ацетона, даје 6,3 g (57,5%) супстанце отворено жуте боје т. т. 74—75°. После поновног прекристалисавања супстанца се топи на 77—79°.

Инфрацрвени спектар (сл. 5): Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1645 (s) и 1236 (s), C-NO₂ 1536 (s) и 1333 (s), Ar-O-R 1282 (s) и 1092 (s), C-O-N 854 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 891 (s) и 926 (m); остале траке на 1600 (s) 1449 (s), 1418 (s), 1391 (m), 1212 (s), 1176 (w sh), 1121 (w), 1022 (s), 1012 (s), 833 (m), 789 (m), 776 (m), 758 (m), 730 (m), 715 (s) и 694 (m).

Анализа:

Израчунато за C₁₈H₈N₆O₁₄ (423,2): C 28,38 % H 2,15 % N 16,54 %
 Нађено: 28,16 1,95 16,07

Нитратни азот, израчунато 6,62 %; нађено 6,49 %.

Алкалном деградацијом изолован је 2, 4, 6-тринитрорезорцин т. т. 174,5° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топења.

Микроанализе је извршила Радмила Димитријевић у лабораторији за микроанализу Хемишког института Природно-математичког факултета, а ин-

И з в о д

Нитровањем неких метилен- и етилен-гликол-моно- и диарил-етара синтетизована су полинитроједињења типа I, II и III.

Нитровање је вршено пушљивом азотном киселином или смесом азотне и сумпорне киселине. Под овим условима активни агенс нитровања је нитронијумјон, а нитровање се врши према општем S_N2 механизму. Овакав начин нитровања раније је примењиван у мало случајева код фенола и фенолетара. Сви етри које смо нитровали под овим условима показали су се довољно стабилним и нитровање није било праћено никаквим оксидационим процесима. Исти начин нитровања може се применити и на неке феноле, као на пример на фенол и *m*-крезол, који се обично претходно сулфонују па се даље нитрују разблаженом азотном киселином.

Нитровањем назначених етара нитрогрупе ступају у *o*- и *p*-положај бензоловог прстена. Код етара полихидроксилих фенола, као на пример код етара 2-метоксифенола, бензол в прстен је због присуства више етарских група активира у већој мери, те је могуће увођење нитрогрупа и у суседни положај.

При нитровању тимолетара смесом азотне и сумпорне киселине изопропилгрупа се замасује нитрогрупом б з обзира на температуру нитровања, тако да се под овим условима једовно добивају деривати 2, 4, 6-тринитро-*m*-крезола. Мада је ова појава дезалкиловања запажена раније, још увек се и у новијој литератури налазе сумњиви подаци о добивању тринитротимола и његових деривата. Ми смо стoga нагђадили тринитротимол на начин који наводи *Hickinbottom* (20) и нашли смо да је инфрацрвени спектар овог једињења идентичан са спектром 2, 4, 6-тринитро-*m*-крезола који смо добили нитровањем *m*-крезола. С обзиром на појаву дезалкиловања изопропилгрупе може се тврдити да тринитротимол и деривати тринитротимола не постоје нити их је нитровањем могуће добити. Предложен је механизам за дезалкиловање, према коме се нитронијумјон адира на исти угљеников атом за који је везана изопропилгрупа, тако да се гради интермедијарни јон који у следећој фази уместо протона отпушта изопропилкатјон.

Инфрацрвени спектри нагђађених нитроједињења показују апсорпционе максимуме за поједине карактеристичне групе чије се фреквенције слажу с вредностима које се наводе у литератури. До извесних мањих отступања долази због тога што су нагђађена једињења вишеструко нитрована, што свакако има утицај на извесно померање карактеристичних трака у спектрима ових једињења.

S U M M A R Y

NITRATION OF PHENOL ETHERS

PART I. NITRATION OF SOME METHYLENE AND ETHYLENE
GLYCOL MONO AND DIARYL ETHERS

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and JOVAN S. ĆIRIĆ

By the nitration of some methylene and ethylene glycol mono and diaryl ethers, polynitro compounds of type I, II and III have been synthesized.

Nitration has been accomplished with fuming nitric acid or with a mixture of nitric and sulfuric acids. Under these conditions the active nitrating agent is nitronium ion, and the nitration proceeds as electrophilic bimolecular substitution in accordance with the well-known S_E2 mechanism. This method of nitration was used earlier only in a few instances with phenols and phenol ethers. All ethers nitrated under these conditions proved to be stable enough and nitration was not accompanied by any oxidizing process. The same method of nitration can also be applied to some phenols, such as phenol and *m*-cresol, which are usually previously sulfonated and then nitrated with dilute nitric acid.

By the nitration of the ethers mentioned, the nitro groups enter the ortho and para positions of the benzene ring. With ethers of polyhydric phenols, such as ethers of 2-methoxyphenol, the benzene ring is activated to a higher degree due to the presence of several ether groups, and the introduction of nitro groups in the adjacent position is made possible.

When thymol ethers are nitrated by a mixture of nitric and sulfuric acids, the isopropyl group is replaced by nitro group, regardless of the nitration temperature, so that under these conditions only the derivatives of 2, 4, 6-trinitro-*m*-cresol are obtained. Although this phenomenon of dealkylation was noticed earlier, doubtful data concerning the preparation of trinitrothymol and its derivatives can still be found in the recent literature. We have, therefore, prepared trinitrothymol in the way given by Hickinbottom (20) and have found that the infrared spectrum of this compound was identical with that of 2, 4, 6-trinitro-*m*-cresol, obtained by the nitration of *m*-cresol. Due to the fact that isopropyl group is being dealkylated it can be stated that trinitrothymol and derivatives of trinitrothymol neither exist, nor can be obtained by nitration. A dealkylation mechanism has been proposed according to which nitronium ion is added to the carbon atom carrying the isopropyl group, forming an intermediate ion which, in the next step, loses the isopro-

the fact that the compounds synthesized are manifold nitrated, what undoubtedly causes some shifting of the characteristic bands in the spectra of these compounds.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 15, 1959

Литература

- 1) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1914**, 2117
- 2) *Fairbourne, A., Toms, H.*, J. Chem. Soc., **1921**, 2076
- 3) *Ryan, H., Keny, T.*, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., **17**, 305 (1924); Chem. Abstr., **18**, 1655 (1924)
- 4) *Dosios, C., Tsatsas, T.*, Compt. rend., **180**, 1276 (1925)
- 5) *Weddige, A.*, J. prakt. Chem., (2) **21**, 127 (1880)
- 6) *Wasmer, A.*, Mém. poudres, **28**, 171 (1938); Chem. Abstr., **33**, 8405 (1939)
- 7) *Fichter, F., Kestenholz, K.*, Helv. Chim. Acta, **25**, 785 (1942); Chem. Abstr., **37**, 358 (1943)
- 8) *Bentley, W. H., Haworth, E., Perkin jr., W. H.*, J. Chem. Soc., **1896**, 161
- 9) *Rindfusz, R. E., Ginnings, P. M., Harnack, V. L.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 157 (1920); Chem. Zentr., 1920, I, 802
- 10) *Sonn, A., Patschke, E.*, Ber., **58**, 96 (1925)
- 11) *Arnhold, M.*, Ann., **240**, 192 (1887)
- 12) *Delaby, R.*, Bull. soc. chim. France, (4) **39**, 1612 (1926)
- 13) *Lippmann, E.*, Compt., rend., **68**, 1269 (1869)
- 14) *Staedel, W.*, Ann., **217**, 40; Chem. Zentr., **1888**, 520
- 15) *Gattermann, L.*, Ann., **357**, 378, 381 (1907)
- 16) *Kohn, M., Wilhelm, F.*, Monatsh., **43**, 549 (1922)
- 17) *Hughes, E. D., Ingold, C. K., Reed, R. I.*, Nature, **158**, 448 (1946); J. Chem. Soc., **1950**, 2400
- 18) *Bunton, C. A., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Jakobs, D. I. H., Jones, M. M., Minkoff, G. J., Reed, R. I.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2628
- 19) *Vermeulen, H.*, Rec. trav. chim., **48**, 970 (1929)
- 20) *Hickinbottom, W. J.*, Reactions of Organic Compounds, Second Edition, str. 119, London, Longmans, Green and Co, 1950
- 21) *Giua, M.*, Gazz. chim. ital., **40**, I, 158 (1919)
- 22) *Bellamy, L. J.*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London, Methuen, 1956

НИТРОВАЊЕ ФЕНОЛЕТАРА. II.

НИТРОВАЊЕ НЕКИХ ГЛИЦЕРИН-МОНО и ДИАРИЛ-ЕТАРА

од

БОРБА СТЕФАНОВИЋА и ЈОВАНА С. ЂИРИЋА

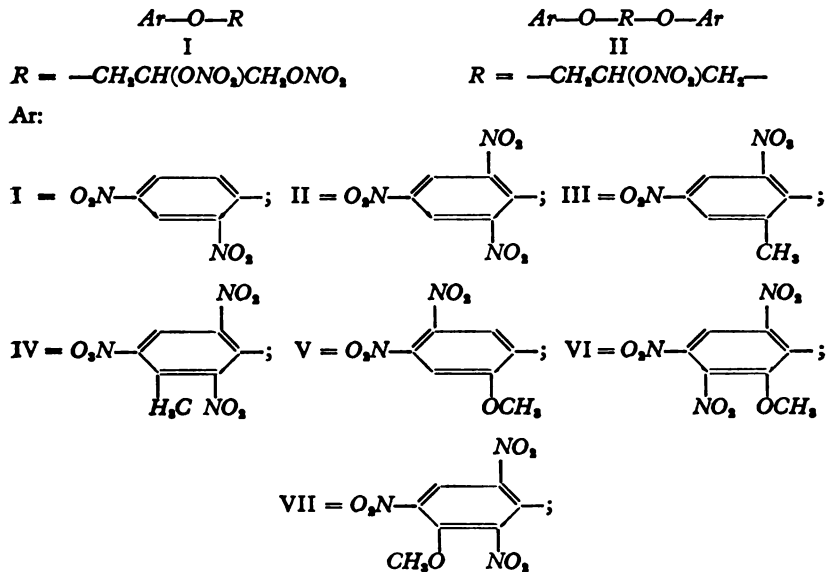
Настављајући наше радове о нитровању (1) ми смо се оријентисали на глицерин-моно- и диарил-етре, пошто ова једињења поред прстена садрже и хидроксилне групе у бочном низу, тако да се њиховим нитровањем могу очекивати производи с повољним експлозивним карактеристикама.

Од нитродеривата глицерин-етара први је *Willgerodt* (2) описао добивање глицерина- α -моно-(2,4-динитрофенилетра) кондензацијом 2,4-динитрохлорбензола и глицерина у присуству натријумхидроксида. *Desvergues* (3) а касније *Shorign* и *Smirnov* (4), нитровањем овог једињења добили су глицерин- α -моно-(2,4,6-тринитрофенилетар)- β,γ -динитрат. *Desvergues* (3) из реакционе смесе је, после кондензације 2,4-динитрохлорбензола с глицерином, изоловао и глицерин- α,γ -бис-(2,4-динитрофенилетар), т. т. 173,5—174°. Нитровањем овог једињења помоћу смесе азотне и сумпорне киселине аутор наводи да је добио глицерин- α,γ -бис-(2,4,6-тринитрофенилетар), т. т. 173—173,5°, што значи да се тачка топљења овог једињења практично не разликује од тачке топљења полазне супстанце, а приближно се слаже с тачком топљења глицерин- α,γ -бис-(2,4,6-тринитрофенилетар)- β -нитрата који смо ми синтетизовали, за који се иначе у литератури наводи т. т. 158-162° (5). Поред тога је *Desvergues* (3) глицерин- α,γ -бис-(2,4-динитрофенилетар), т. т. 173,5-174°, означаио као до тада непознато једињење. Међутим, *Brenans* (6) знатно раније је из *K*-соли 2,4-динитрофенола и епихлорхидрина у воденом раствору или из *Ag*-соли 2,4-динитрофенола и епихлорхидрина у алкохолном раствору, загревањем на воденом купатилу, добио једињење коме је приписао структуру глицерин- α,γ -бис-(2,4-динитрофенилетра), за који наводи да се топи на 79°. Очигледно је да су ово два различита једињења, чија структура није сигурно утврђена. *Brenans* (6) је, осим тога, загревањем калијумове соли *o*-одн. *p*-нитрофенола с

рин- α, γ -дихлорхидрина у присуству NaOH , такође изоловао глицерин- α, γ -бис-(2-нитрофенилетар). *Marle* (7), загревајући *p*-нитрофенол с епихлорхидрином у алкохолу у присуству Na -етилата, добио је глицерин- α, γ -бис-(4нитрофенилетар), а *Fourneau* (8) ово једињење наградио је дужим стајањем *p*-нитрофенола и α, γ -дихлорхидрина у воденом раствору NaOH .

За већи део наведених једињења карактеристично је што су добивена кондензацијом 2,4-динитрохлорбензола или одговарајућих нитрофенола с глицерином или његовим халогенхидринима и што садрже нитрогрупе углавном у бензоловом прстену. Међутим, код глицерин-моно-и диарил-етара постоји могућност да се уведе одговарајући број нитрогрупа како у ароматични део тако и у глицерински остатак, што је уосталом показано код једињења која су у већем степену накнадно нитрована. За овакве нитропроизводе може се сматрати да у извесној мери укључују иначе познате експлозивне особине полинитрофенола са слободним понашањем нитрованих алифатичних алкохила, па је отуда било од интереса њихово ближе проучавање.

Као и у претходном раду за добивање полинитродеривата ми смо прво наградили неке глицерин-моно- и диарил-етре, па смо њиховим нитровањем синтезисовали нитроједињења типова I и II.



За добивање глицерин- α -моноарилетара и глицерин- α, γ -диарилетара ми смо дејством епихлорхидрина на фенол, *o*- и *m*-крезол, 2- и 3-метокси фенол и т.мол у присуству натријумхидроксида прво наградили одговарајуће глицидарилетере (7, 9, 10, 11), па смо из ових отварањем епоксидног прстена водом, у присуству мале количине сумпорне киселине (12 за глицерин- α -мо-

(9, 13 за глицерин- α , γ -дифенилетар), добили одговарајуће монс- и диарил-етре. Неке од поменутих етара добили смо такође из глицерин- α -монохлорхидрина или епихлорхидрина и фенола у присуству база (7, 9, 10, 13, 14). За добивање ових једињења из глицид-арилетара, које је раније описано само за фенол-етре, нас је интересовало отварање епоксидног прстена које се у првом случају врши каталитичким дејством киселина, а у другом каталитичким дејством база. Што се тиче механизма отварања прстена утицајем киселина на примерима неких епоксида показано је (15, 16) да се оно врши преко интермедијарног карбенијумјона. О механизму отварања епоксидног прстена каталитичким дејством база и о постајању етара из халогенхидрина биће говора у нашим даљим радовима.

Из свих раније поменутих глицерин-моно- и диарил-етара дејством фенол- односно нафтил-изоцијаната наградили смо одговарајуће уретане ради идентификовања.

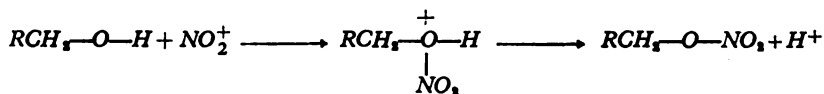
Нитровање наведених етара смо вршили пушљивом азотном киселином и смесом азотне и сумпорне киселине на начин као што је већ описано у нашем претходном раду. Под овим условима сви наведени етри се лако и ефикасно нитрују, без појаве оксидационих процеса и раскидања етарских веза. При нитровању ових етара бензолов прстен се супституише у положајима који су раније наведени за поједине арилетре. Код тимолетара и у овом случају изопропилгрупа се замењује нитрогрупом, тако да се добивају одговарајући деривати 2,4,6-тринитро-*m*-крезола, што смо исто тако утврдили анализом, тачком топљења мешовитих узорака и идентичношћу инфрацрвених спектара.

При нитровању глицерин- α -моно-(*o*-формилфенилетра) добива се получврсти производ који нисмо могли да пречистимо. Глицерин- α , γ -бис-(*o*-формилфенилетар) нитровањем смесом азотне и сумпорне киселине даје производ који исто тако није могао бити изолован у сасвим чистом стању.

Положај нитрогрупа везаних за бензолов прстен утврђивали смо на начин као што је описано у претходном саопштењу.

С обзиром на примењене услове нитровања, хидроксилне групе у алифатичном остатку глицерин-моно- и диарил-етара такође се нитрују помоћу нитронијумјона. Ова претпоставка се ослања на радове *Blackall*-а и *Hughes*-а (17) који су показали да је нитронијумјон активни агенс и при постајању *N*-нитро- и *O*-нитро-једињења. За нитровање цезулозе индиректно је доказано да се врши дејством нитронијумјона, јер се кисеоник алкохолних група не елиминује нитровањем помоћу смесе киселина са O^{18} (18). За нитровање одн. естерификовање монохидроксилних и полихидроксилних алкохола карактеристично је што је реакција реверсна, мада је јако померена на страну нитроједињења. Реакциони механизам нитровања алкохола у литератури није бли-

дроксилних алкохола, под условима где је нитронијумјон активни нитрациони агенс, састоји у везивању NO_2^+ за слободан електронски пар кисеониковог атома, тако да постаје интермедијарни нитроксонијумјон, који у другој фази отпуштањем протона даје одговарајуће *O*-нитроједињење.



Пошто се алкохолне групе релативно лако естерификују пушљивом азотном киселином, то као акцептори протона у овом случају служе нитратни јони одн. молекули HNO_3 .

Естарски везану азотну киселину у бочном глицеринском остатку код награђених нитропроизвода контролисали смо помоћу *Lunge*-овог нитрометра.

Инфрацрвени спектри награђених нитроједињења показују апсорпционе масимуме за поједине карактеристичне групе чије се фреквенције налазе у већ раније наведеним областима.

Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане

За нитровање је као и у претходном раду употребљена пушљива азотна киселина са 99 % HNO_3 и око 0,1 % N_2O_5 (d_4^{20} 1,512) и техничка концентрована сумпорна киселина са око 95-96 % H_2SO_4 .

Инфрацрвени спектри нитроједињења добивени су у суспензији с парафинским уљем на *Perkin-Elmer*-овом инфрацрвеном спектрофотометру модел 13-U.

Глицерин- α -моноарилетри. — Ови етри су добивени на тај начин што су одговарајући глицид-арилетри загревани с водом која садржи 1% сумпорне киселине тако да смеша умерено кључа за време 3-4 часа. Награђени глицеринетри изоловани су већим делом екстракцијом реакционе смесе етром, сушењем старског раствора анхидрованим натријумсулфатом, удаљавањем етра на воденом купатилу и дестилацијом реакционих производа у вакуму или кристализацијом из погодних растварача. У неким случајевима сумпорна киселина је после загревања неутралисана разблаженим раствором натријумхидроксида, па је главна количина воде удаљена у вакуму, а заостали трагови уклоњени су дестилацијом с бензолом. Затим је остатак растворен у апсолутном алкохолу, раствор је процеђен од издвојеног натријумсулфата, па је алкохол отеран, а заостали производи су пречишћавани на начин као што је горе наведено.

Фенил- и нафтил-уретани награђени су загревањем око 0,01 мола етара с приближно 0,025 мола фенил- одн. нафтил-изоцијаната у отсуству влаге на 90-100° у току 1-2 часа. За то време реакциони производи очврсну. Чврсти производи су прво кристалисани из сувог бензола, па су тако добивени уретани прекристалисани из алкохола, бензола или смесе алкохола и бензола до константне тачке топљења.

Глицерин- α -монофенилетар. — Узето је 20,0 g (0,13 мола) глицид-фенилетра и загревано са 100 ml воде закисељене са H_2SO_4 . Реакциона

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 121—121,5°.

Анализа:

Израчунато за $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (406,42): N 6,89 %

Нађено: 7,08

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 162—164°.

Анализа:

Израчунато за $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (506,53): N 5,53 %

Нађено: 5,59

Глицерин- α -моно-*о*-толилелтар. — Узето је 20,5 g (0,12 мола) глицид-*о*-толилелтра. Производ је из реакционе смесе екстрахован етром. Добивено је 14,0 g (61,7 %) моно-*о*-толилелтра, т. кљ. 140—141°/1 *mm*, т. т. 69—71° (7, 21).

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 124—126°.

Анализа:

Израчунато за $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (420,45): N 6,66 %

Нађено: 6,62

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 180—183°.

Анализа:

Израчунато за $C_{23}H_{26}N_2O_2$ (520,56): N 5,38 %

Нађено: 5,54

Глицерин- α -моно-*т*-толилелтар. — Узето је 20,5 g (0,12 мола) глицид-*т*-толилелтра. Производ је екстрахован етром. Добивено је 14,2 g (62,5 %) моно-*т*-толилелтра т. кљ. 146—148°/2,3 *mm*, т. т. 64—65° (7).

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 138—140°.

Анализа:

Израчунато за $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (420,45): N 6,66 %

Нађено: 6,64

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 160—163°.

Анализа:

Израчунато за $C_{22}H_{26}N_2O_2$ (520,56): N 5,38 %

Нађено: 5,22

Глицерин- α -моно-(2-метоксифенилелтар). — Узето је 25,0 g (0,14 мола) глицид-2-метоксифенилелтра. Производ је издвојен испаравањем воде у вакуму као што је раније наведено. Добивено је 22,0 g (80 %) глицерин- α -моно-(2-метоксифенилелтра) т. кљ. 158—162°/2,1 *mm*, т. т. 78—79° (7).

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 135—137°.

Анализа:

Израчунато за $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (436,45): N 6,42 %

Нађено: 6,45

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 178—180°.

Анализа:

Израчунато за $C_{22}H_{26}N_2O_2$ (536,66): N 5,22 %

Нађено: 5,21

Глицерин- α -моно-(3-метоксифенилелтар). — Узето је 22,5 g (0,12 мола) глицид-3-метоксифенилелтра. Производ је екстрахован етром. Добивено је 20,0 g (89 %) моно-3-метоксифенилелтра т. кљ. 164—166°/0,7 *mm*

Фенилурейан: Тачка топљења (из алкохола) 125—126°.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (436,45) : N 6,42 %
 Нађено: 6,40

Глицерин- α -моноилмилетар. — Узето је 26,0 g (0,12 мола) глицид-тимилетра. Производ је екстрахован етром. Добивено је 11,5 g (41 %) моно-тимилетра т. кљ. 148—151°/1 mm, т. т. 50—52°. После прекристалисавања из петролетра производ се топи на 57—59° (7).

Фенилурейан: Тачка топљења (из алкохола) 128—129°.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (462,53) : N 6,06 %
 Нађено: 6,13

Нафтилурейан: Тачка топљења (из бензола) 149—151°.

Анализа:

Израчунато за $C_{22}H_{24}N_2O_2$ (562,64) : N 4,98 %
 Нађено: 5,00

Глицерин- α -моно-(*o*-формилфенилетар). — За добивање овог етра прво је награђен глицид-*o*-формилфенилетар на следећи начин: У округли балон с три грлића, снабденим механичком мешалицом, термометром и усправним кондензатором с левком за капање, стављено је 61,0 g (0,5 мола) салицилалдехида и 92,5 g (1,0 мол) епихлорхидрина, па је после загревања смесе на око 80° лагано, с непрекидним мешањем, додаван 40 %-ни раствор натријумхидроксида у количини од 1 мола, тако да се рН смесе одржава на 9—10. У почетку се издваја натријумова со салицилалдехида која лагано прелази у раствор с издвајањем натријумхлорида. Смеса је после додавања натријумхидроксида даље мешана на температури око 95° све док се не издвоје два слоја. После завршене реакције додата је довољна количина воде да се издвојени NaCl раствори, па је доњи водени слој одвојен, а реакциони производ с вишком епихлорхидрином је испран више пута водом и фракционисан у вакуму. Добивено је 42 g (47,0 %) уља слабожухкасте боје т. кљ. 136—140°/0,7 mm, n_D^{20} 1,5612.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{16}O_2$ (178,18) : C 67,40 % H 5,66 %
 Нађено: 67,25 5,73

За глицерин- α -моно-(*o*-формилфенилетар) 17,8 g (0,1 мол) глицид-*o*-формилфенилетра добивеног на горњи начин кувано је с 100 ml воде закишељене са H_2SO_4 . После неутралисања раствора натријумхидроксидом главна количина воде је удаљена у вакуму, а последњи трагови дестилацијом с бензолом. Остатак је растворен у апсолутном алкохолу, раствор је процеђен и алкохол отеран у вакуму. Заостали реакциони производ је прекристалисан из етилацетата. Добивено је 15,0 g (76,5 %) безбојне супстанце т. т. 88—89° (21).

Глицерин- α , γ -диарилетари. — Ови етри су добивени на тај начин што је потребна количина натријума растворена у апсолутном алкохолу, па је овом раствору додата еквимолекулска количина одговарајућих фенола и глицидарилетара. Реакциона смеса је затим загревана с усправним кондензатором да кључа 2 часа, после чега је алкохол предестилован, а остатак изручен у воду. Чврсти производи који се том приликом издвајају после цеђења и прања с водом прекристалисани су из алкохола или неког другог погодног растварача. Производи који се издвајају као уља екстраховани су етром, старски раствор је испран више пута разблаженим раствором натријумхидроксида, а затим водом до неутралне реакције, па је после сушења с анхи-

15,0 g (0,1 мол) глицид-фенилестра. Добивено је 17,3 g (71,0 %) дифенилестра који се после прекристалисавања из алкохола топи на 81—82° (9, 13).

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 123—125°.

Анализа:

Израчунато за $C_{12}H_{11}NO_4$ (363,40): N 3,85 %

Нађено: 3,95

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 119—121°.

Анализа:

Израчунато за $C_{16}H_{15}NO_4$ (413,45): N 3,39 %

Нађено: 3,62

*Глицерин- α , γ -ди-*о*-толилестар*. — У 50 ml апсолутног алкохола растворено је 2,3 g (0,1 g атома) натријума и томе додато 10,8 g (0,1 мол) *о*-крезола и 16,4 g (0,1 мол) глицид-*о*-толилестра. Добивено је 16,9 g (62,2 %) ди-*о*-толилестра т. кљ. 183°/2,2 *mm*, n_D^{20} 1,5615 (14).

Фенилурејан: Тачка топљења (из смесе алкохола и петролестра) 80—82°.

Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_{13}N_2O$ (391,45): N 3,58 %

Нађено: 3,62

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 123—124°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{17}NO_4$ (441,50): N 3,17 %

Нађено: 3,39

*Глицерин- α , γ -ди-*т*-толилестар*. — 2,3 g (0,1 g атома) натријума растворено је у 50 ml апсолутног алкохола и томе додато 10,8 g (0,1 мол) *т*-крезола и 16,4 g (0,1 мол) глицид-*т*-толилестра. Добивено је 17,9 g (66,0 %) ди-*т*-толилестра т. кљ. 185—186°/2 *mm*, n_D^{20} 1,5605 (10, 14). Тачка топљења фенилуретана 79—80° (22).

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 116—118°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{17}NO_4$ (441,50): N 3,17 %

Нађено: 3,61

Глицерин- α , γ -бис-(2-метоксифенилестар). — 2,3 g. (0,1 g атома) натријума растворено је у 50 ml апсолутног алкохола и томе додато 12,4 g (0,1 мол) гвајакола и 18,0 g (0,1 мол) глицид-2-метоксифенилестра. Изручен у воду производ се издваја као уље које стајањем на 0° очвршћава. Добивено је 21,6 g (71,0 %) производа који се после прекристалисавања из алкохола топи на 72—74° (7).

Фенилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 108—110°.

Анализа:

Израчунато за $C_{24}H_{23}NO_6$ (423,45): N 3,31 %

Нађено: 3,06

Нафтилурејан: Тачка топљења (из алкохола) 119 — 120°.

Анализа:

Израчунато за $C_{22}H_{21}NO_6$ (473,50): N 2,96 %

Нађено: 3,24

*Глицерин- α , γ -ди-*т*-толилестар*. — 2,3 g (0,1 g атома) натријума раство-

Фенилураџан: Тачка топљења (из алкохола) 114—116°.

Анализа:

Израчунато за $C_{20}H_{27}NO_4$ (475,60): N 2,95 %

Нађено: 2,90

Глицерин- α , γ -бис-(*о*-формилфенилејтар). — Овај етар се из глицид-*о*-формилфенилетра теже добива у чистом стању, па је стога награђен директно из епихлорхидрина и салицилалдехида. 2,3 g (0,1 g атома) натријума растворено је у 80 ml апсолутног алкохола и томе додато 24,5 g (0,2 мола) салицилалдехида и 9,3 g (0,1 мол) епихлорхидрина. Смеса је с непрекидним мешањем загревана да кључа у току 12—14 часова при чему натријумова со салицилалдехида потпуно прелази у раствор, а заостаје само NaCl. Жуту обојени раствор, одвојен цеђењем од талога, испарен је скоро на половину пробитне запремине и остављен преко ноћи на 0°. Искристалисани производ је оцеђен и испран алкохолом. Добивено је 13 g производа т.т. 112—113°. Испаравањем филтрата издвојено је даљих 5,2 g једињења (укупни принос 60,7 %). Све скупа је прекристалисано из алкохола. Добивено је 15 g једињења жућкасте боје које се топи на 114°, па затим очвршћава и поново се топи на 163° и том приликом потамни.

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{18}O_6$ (300,30): C 67,99% H 5,37%

Нађено: 67,66 5,32

Нитровање глицерин- α -моноарилејтара

Глицерин- α -моно-(2,4-динитрофенилејтар)- β , γ -динитрај (I, Ar = I). — Узето је 8,4 g (0,05 мола) глицерин- α -монофенилетра и лагано унето у 84 ml (126,0 g — 2,0 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°. Смеса је остављена да стоји на собној температури 1 час и изручена на лед. Чврсти производ је оцеђен, испран водом, затим разблаженим раствором натријумкарбоната, па поново водом до неутралне реакције. Прекристалисавањем из ацетона добивено је 13,7 g (78,7 %) слабо жућкасте супстанце т. т. 118—119°. После поновног прекристалисавања производ се топи на 119—120°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1653 (s) и 1271 (s), C-NO₂ 1520 (s) и 1333 (s), Ar-O-R 1297 (s) и 1068 (m), C-O-N 849 (s), 1, 2, 4-супст. 832 (s) и 925 (s); остале траке на 1631 (s), 1597 (s) (1471 (m), 1404 (w), 1304 (m), 1232 (m), 1145 (vw), 1081 (m), 1052 (m), 1030 (m), 951 (w) 913 (s), 750 (s), 742 (s) 715 (s) i 691 (w).

Анализа:

Израчунато за $C_8H_8N_4O_{11}$ (348,20): C 31,05 % H 2,32 % N 16,08 %

Нађено: 31,40 2,22 15,86

Нитратни азот, израчунато 8,04%; нађено 8,21.

Алкалном деградацијом изолован је 2,4-динитрофенол т. т. 113° који у смеси с аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

Глицерин- α -моно-(2,4,6-тринитрофенилејтар)- β , γ -динитрај (I, Ar = II). — За нитровање је узето 8,4 g (0,05 мола) глицерин- α -монофенилетра и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је добивеном раствору додато 50 ml концентровано сумпорне киселине, тако да температура не прелази 20°. Реакциона смеша је затим загревана на воденом купатилу на око 90° у току 30 минута и остављена да стоји на 0° преко ноћи. Издвојена кристална супстанца је оцеђена на порозном стакленом левку, опрана водом, разблаженим раствором натријумкарбоната и поново водом до неутралне реакције. Сирови производ прекристалисан из смесе алкохола и ...

1429 (m), 1412 (m), 1250 (m), 1176 (w), 1075 (m), 1033 (w), 1000 (m), 971 (w), 934 (w), 907 (w), 885 (m), 779 (w), 746 (m), 730 (m), 718 (m) и 704 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_9H_7N_4O_{12}$ (393,20): Нитратни N 7,12 %
Нађено: 7,07

*Глицерин- α -моно-(4,6-динитро-*o*-шолмилејар)- β , γ -динитрај* (I, Ar = III). — За нитровање је узето 4,6 g (0,025 мола) глицерин- α -моно-*o*-толил-етра и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине, па је смеша после стајања на собној температури за време од 1 часа изручена на лед. Сирови производ је после прања прекристалисан из смесе алкохола и ацетона (2:1). Добивено је 7,6 g (83,3 %) слабо жућкасте супстанце т. т. 86—87°. После поновног прекристалисавања производ се топи на 88—89°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1647 (m) и 1263 (vs), C-NO₂ 1538 (vs) и 1340 (vs), Ar-O-R 1287 (s) и 1085 (m), C-O-N 863 (s), 1, 2, 3, 5-супст. 882 (s) и 926 (m); остале траке на 1618 (m), 1605 (m), 1427 (m), 1412 (w), 1206 (m), 1189 (w), 1135 (vw), 1093 (m), 1050 (w), 1010 (s), 953 (vw), 910 (m), 894 (m sh), 802 (s), 774 (w), 749 (s), 735 (m), 704 (m) и 673 (w).

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_{10}N_4O_{11}$ (362,20): C 33,17 % H 2,78 % N 15,46 %
Нађено: 33,76 2,77 15,28
Нитратни азот, израчунато 7,73 %; нађено 8,11.

*Глицерин- α -моно-(2,4,6-тринитро-*m*-шолмилејар)- β , γ -динитрај* — (I, Ar = IV).

а) Из глицерин- α -моно-*m*-толил-етра. — Узето је 4,6 g (0,025 мола) глицерин- α -моно-*m*-толил-етра и унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је добиеном раствору додато 25 ml концентроване сумпорне киселине тако да температура не прелази 20°. Реакциона смеша је загревана на воденом купатилу на око 90° за време од 30 минута и затим остављена да стоји на 0° преко ноћи. Издвојена кристална супстанца је оцеђена на левку од порозног стакла и опрана као што је раније наведено. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добијено је 8,3 g (81,3 %) безбојне супстанце т. т. 126—127°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O-NO₂ 1647 (vs) и 1271 (vs), C-NO₂ 1538 (vs) и 1333 (vs), Ar-O-R 1289 (m) и 1089 (m), C-O-N 855 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 896 (s) и 927 (w); остале траке на 1600 (s), 1406 (w), 1348 (s sh), 1305 (m), 1289 (m), 1235 (w), 1205 (vw), 1174 (w), 1075 (m), 1042 (m), 1012 (m), 909 (m), 870 (s), 799 (m), 769 (w), 758 (m), 752 (m), 727 (s) и 713 (w).

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_8N_6O_{12}$ (407,20): C 29,50 % H 2,23 % N 17,19 %
Нађено: 29,72 2,16 17,03
Нитратни азот, израчунато 6,88 %; нађено 6,66.

б) Из глицерин- α -моно-*ш*-милејра. — Узето је 2,2 g (0,01 мол) глицерин- α -моно-*ш*-милејра и унето у 8,4 ml (12,6 g — 0,2 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, затим је додато 10 ml концентроване сумпорне киселине и реакциона смеша је остављена да стоји на собној температури у току 30 минута. Одмах после додавања сумпорне киселине на површини реакционе смесе се издваја уљни слој који убрзо очвршћава. За време стајања на собној температури издвајају се ситни мехурићи гаса и температура постепено расте, па је стога смеша повремено хлађена ледом. После изручивања на лед издвојено је 3,4 g сировог производа који, прекристалисан из смесе алкохола и етилацетата, даје 3 g (73,7 %) безбојне супстанце т. т. 126—127°.

Глицерин- α -моно-(3,4,5-тринитро-2-метоксифенилестар)- β , γ -динитроид (I, Ar=VI). Узето је 5,0 g (0,025 мола) глицерин- α -моно-(2-метоксифенилестар) и лагано унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине, па је томе додато 25 ml концентроване сумпорне киселине на температури 10—20°. Реакциона смеша је затим загрејана на 50° и остављена да стоји на собној температури 1 час. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и етилацетата добивено је 6,5 g (61,3 %) слабо жућкасто обојене супстанце т. т. 133—135°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O—NO₂ 1647 (vs) и 1267 (vs), C—NO₂ 1558 (vs) и 1351 (vs), Ar—O—R 1299 (s) и 1074 (m), C—O—N 844 (bs), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 906 (s); остале траке на 1603 (m), 1502 (m), 1408 (vw sh), 1244 (s), 1202 (m), 1172 (w sh), 1138 (w), 1096 (m), 1047 (m), 1013 (m), 994 (s), 961 (w), 945 (w), 884 (m), 866 (m sh), 810 (s), 788 (m), 771 (m), 752 (m), 730 (m) и 710 (s).

Анализа:

Израчунато за C₁₀H₉N₅O₁₄ (423,20): C 28,38 % H 2,15 % N 16,54 %
 Нађено: 28,56 1,89 16,16
 Нитратни азот, израчунато 6,60 %; нађено 6,45.

Глицерин- α -моно-(2,4,6-тринитро-3-метоксифенилестар)- β , γ -динитроид (I, Ar = VII). — За нитровање је узето 4,95 g (0,025 мола) глицерин- α -моно-(3-метоксифенилестар) и унето у 21 ml (31,5 g — 0,5 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је томе додато 12,5 ml концентроване сумпорне киселине тако да температура не прелази 10°. Смеса је после стајања на собној температури за време од 2 часа изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 5,4 g (50,9 %) жућкасто-мрко обојене супстанце, т. т. 95—96°. Супстанца се после поновног прекристалисавања топи на 96—97°.

Инфрацрвени спектар (сл. 1): Фреквенције (cm^{-1}) O—NO₂ 1639 (vs) и 1272 (vs), C—NO₂ 1531 (s) и 1333 (vs), Ar—O—R 1087 (s sh) и 1300 (m), C—O—N 849 (bs), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 900 (m) и 926 (w); остале траке на 1613 (s), 1588 (s), 1351 (m sh), 1219 (m), 1091 (s), 1042 (m), 1016 (m), 954 (w), 936 (vw), 800 (m), 788 (w), 775 (vw), 758 (m), 752 (m), 725 (s) и 715 (m sh).

Анализа:

Израчунато за C₁₀H₉N₅O₁₄ (423,20): C 28,38 % H 2,15 % N 16,54 %
 Нађено: 28,60 2,29 16,24
 Нитратни азот, израчунато 6,62 %; нађено 6,45.

Алкалном деградацијом изолован је 2,4,6-тринитрорезорцин т. т. 174° који у смеси са аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.

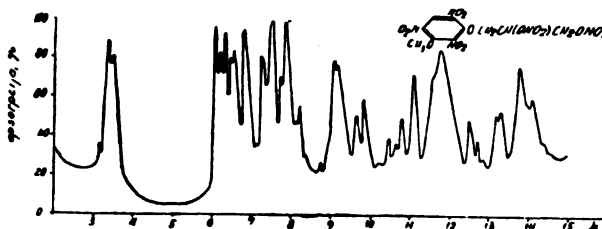
Нитровање глицерина- α , γ -диарилестара

Глицерин- α , γ -бис-(2,4-динитрофенилестар)- β -нитроид (II, Ar = I). — За нитровање је употребљено 4,9 g (0,02 мола) глицерин- α , γ -дифенилестар и 33,6 ml (50,4 g — 0,8 мола) пушљиве азотне киселине. После обраде на уобичајени начин добивено је 7,3 g сировог производа који, прекристалисан из ацетона, даје 6,2 g (66,6%) бледо жућкасте супстанце т. т. 138—139°. После поновног прекристалисавања супстанца се топи на 139—140°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O—NO₂ 1642 (s) и 1266 (s), C—NO₂ 1520 (s) и 1333 (s), Ar—O—R 1282 (s) и 1068 (s), C—O—N 841 (s), 1, 2, 4-супст. 829 (s) и 909 (s); остале траке на 1590 (s), 1504 (s), 1475 (s), 1404 (m), 1145 (w), 1126 (w), 957 (m), 938 (m), 917 (m sh), 872 (s), 757 (w), 742 (s), 729 (w), 710 (m) и 696 (bm).

Анализа:

Глицерин- α,γ -бис-(2,4,6-тринитрофенилметил)- β -нитрат (II, Ar=II). — Узето је 6,1 g (0,025 мола) глицерин- α,γ -дифенилтра и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је затим додато 45 ml концентроване сумпорне киселине на температури 10—20°. Реакциона смеша је загревана на воденом купатилу на око 90° у току 1 часа, при чему се издваја кристална супстанца, чија се количина непрекидно повећава, а црвена боја раствора се постепено губи. Смеса је после хлађења остављена да стоји преко ноћи на 0°, па је кристална супстанца оцеђена и опрана на уобичајени начин. Прекристалисавањем из ацетона добивено је 10,5 g (70,0%) бледо жућкасте супстанце т. т. 178—178,5° (5).



Слика 1 Figure

Инфрацрвени спектар (сл. 2): Фреквенције (cm^{-1}) $O\text{-NO}_2$, 1634 (s) и 1250 (s), $C\text{-NO}_2$, 1527 (vs) и 1347 (vs), $Ar\text{-O-R}$ 1272 (s) и 1087 (m), $C\text{-O-N}$ 847 (s), 1,2,3,5-супст. 901 (m) и 926 (s); остале траке на 1590 (s), 1404 (m), 1233 (m), 1176 (w), 1042 (m), 990 (s), 937 (m), 833 (m), 824 (w), 786 (w), 777 (w), 741 (s), 729 (m), 719 (s), и 695 (m).

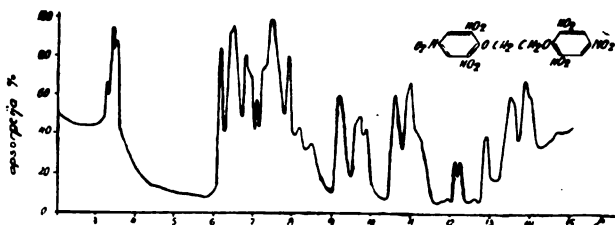
Анализа:

Израчунато за $C_{14}H_9N_7O_{17}$ (559,40): Нитратни N 2,51 %

Нађено:

2,48

Алкалном деградацијом изолован је 2,4,6-тринитрофенол т.т. 122° који у смеси са аутентичним узорком не показује депресију тачке топљења.



Слика 2 Figure

Глицерин- α,γ -бис-(4,6-динитро-*o*-толилметил)- β -нитрат (II, Ar=III). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 6,8 g (0,025 мола) глицерин- α,γ -ди-*o*-толилтра и 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве HNO_3 . Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 8,2 g (66,1%) суштанце жућкасте боје т.т. 153—154°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $O\text{-NO}_2$, 1645 (s) и 1252 (s), $C\text{-NO}_2$, 1538 (vs) и 1333 (vs), $Ar\text{-O-R}$ 1300 (m) и 1053 (m), $C\text{-O-N}$ 834 (m), 800 (s) и 777 (m); остале траке на 1605 (s), 1408 (m), 1280 (m), 1176 (w), 1042 (m), 990 (s), 937 (m), 833 (m), 824 (w), 786 (w), 777 (w), 741 (s), 729 (m), 719 (s), и 695 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{18}N_2O_{13}$ (497,30): C 41,07%, H 3,03%, N 14,08%

Нађено: 41,48 2,85 14,32

Нитратни азот, израчунато: 2,81%, нађено 2,76.

Глицерин- α , γ -бис-(2,4,6-џиринџиро-џолилестар)- β -ниџирај (II, Ar=IV).

а) Из глицерин- α , γ -ди-*т-џолилестра*. Узето је 6,8 g (0,025 мола) глицерин- α , γ -ди-*т-џолилестра* и унето у 42 ml (63,0 g — 1,0 мол) пушљиве HNO_3 , па је затим додато 45 ml концентроване сумпорне киселине. Реакциона се смеша при томе боји интензивном црвеном бојом која се грејањем на воденом купатилу на око 80° за време од 30 минута губи и на површини се издваја уље. После хлађења на собној температури смеша је изручена на лед. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 12,3 g (83,6%) супстанце бледо жућкасте боје т. т. 142—143°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O- NO_2 1642 (s) и 1266 (s), C- NO_2 1538 (vs) и 1333 (vs), Ar-O-R 1304 (s) и 1070 (s), C-O-N 847 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 909 (m) и 917 (m); остале траке на 1613 (s), 1590 (s), 1408 (m), 1193 (w), 1176 (w), 1136 (w), 1031 (m), 978 (m), 943 (w), 869 (m sh), 858 (m), 823 (w), 794 (m), 745 (m), 730 (m), 722 (m), 703 (m) и 676 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{18}N_2O_{11}$ (587,40): C 34,76% H 2,23% N 16,70%

Нађено: 35,03 2,25 16,66

Нитратни азот, израчунато 2,38%; нађено 2,42.

б) Из глицерин- α , γ -диџимилестра. — Узето је 3,6 g (0,01 мол) глицерин- α , γ -диџимилестра и унето у 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине на 0—5°, па је томе додато 18 ml концентроване сумпорне киселине, тако да температура не прелази 10°. Смеса је затим остављена да стоји на собној температури 1 час, при чему се развијају ситни мехурићи гаса и температура постепено расте. Стога је смеша повремено хлађена ледом. Прекристалисавањем сировог производа из смесе алкохола и ацетона добивено је 4,3 g (73,2%) супстанце жућкасте боје т. т. 142—142,5°. Мешани узорак с добивеним једињењем под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри оба једињења су идентични.

Глицерин- α , γ -бис-(4,5-џиринџиро-2-метоксифенилестар)- β -ниџирај (II, Ar — V). — Нитровање је вршено само азотном киселином. Узето је 3,0 g (0,01 мол) глицерин- α , γ -бис-(2-метоксифенилестра) и 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине. После стајања на температури око 0° за време од 15 минута смеша је изручена на лед. Добивено је 4,8 g сировог производа који, прекристалисан из смесе алкохола и ацетона, даје 3,2 g (60,3%) жућкасте супстанце т. т. 175—176°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) O- NO_2 1647 (s) и 1279 (s), C- NO_2 1538 (vs) и 1346 (s), Ar-O-R 1285 (s sh) и 1053 (m), C-O-N 851 (m), 1, 2, 4, 5-супст. 871 (m) и 909 (m); остале траке на 1592 (m), 1330 (s), 1222 (s), 1186 (m), 1078 (w), 1033 (m), 1020 (w), 948 (m), 812 (m), 799 (s), 758 (m sh), 752 (m), 719 (w) и 709 (w).

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{18}N_2O_{16}$ (529,30): C 38,58% H 2,85% N 13,23%

Нађено: 38,72 2,93 12,97

Нитратни азот, израчунато 2,64%; нађено 2,97.

Глицерин- α , γ -бис-(3,4,5-џиринџиро-2-метоксифенилестар)- β -ниџирај (II, Ar = VI). — Нитровање је вршено смесом азотне и сумпорне киселине. Узето је 3,0 g (0,01 мол) глицерин- α , γ -бис-(3,4,5-џиринџиро-2-метоксифенилестра) и 17 ml (25,2 g — 0,4 мола) пушљиве азотне киселине. После стајања на температури око 0° за време од 15 минута смеша је изручена на лед. Добивено је 4,8 g сировог производа који, прекристалисан из смесе алкохола и ацетона, даје 3,2 g (60,3%) жућкасте супстанце т. т. 175—176°.

т. т. 210—211°. После поновног прекристалисавања супстанца се топи на 212—213°.

Инфрацрвени спектар: Фреквенције (cm^{-1}) $O-NO_2$, 1669 (s) и 1277 (s), $C-NO_2$, 1560 (vs) и 1351 (vs), $Ar-O-R$ 1299 (s) и 1083 (m), $C-O-N$ 841 (s), 1, 2, 3, 4, 5-супст. 892 (m); остале траке на 1600 (m), 1499 (s), 1404 (w), 1333 (s), 1232 (m), 1188 (w), 1093 (m), 1050 (m), 1034 (m), 971 (m), 901 (w sh), 868 (m), 820 (vw), 811 (m sh), 804 (m), 799 (w sh), 788 (w), 755 (w), 751 (w) и 719 (m).

Анализа:

Израчунато за $C_{17}H_{18}N_2O_4$, (619,40): C 32,97 % H 2,11 % N 15,84 %
 Нађено: 32,67 2,16 15,31

Микроанализе је извршила *Радмила Димитријевић* у лабораторији за микроанализу Хемиског института Природно-математичког факултета, а инфрацрвене спектре је снимио *Драгослав Јеремич* у Технолошком институту, на чему им срдечно захваљујемо.

И з в о д

Нитровањем неких глицерин- α -моно- и α, γ -диарилетара синтетизована су полинитроједињења типа I и II.

Глицерин- α -моноарилетри добивени су из одговарајућих глицид-арилетара отварањем епоксидног прстена водом у присуству киселина, а глицерин- α, γ -диарилетри отварањем прстена фенолима у присуству база.

Нитровање поменутих етара је вршено пушљивом азотном киселином и смесом азотне и сумпорне киселине. Под овим условима сви наведени етри се лако и ефикасно нитрују, без појаве оксидационих процеса и раскидања етарских веза. При нитровању ових етара бензолов прстен се супституише у положајима како је раније наведено за поједине метилен- и етилен-гликол-моно- и диарил-етре. Код тимолетара и у овом случају изопропилгрупа се замењује нитрогрупом, тако да се добивају одговарајући деривати 2,4,6-тринитро-*m*-крезола, што смо утврдили анализом, тачком топљења мешовитих узорака и идентичношћу инфрацрвених спектра.

Хидроксилне групе у глицеринском остатку, с обзиром на примењене услове, такође се нитрују односно естерификују нитронијумјоном. За постајање нитрата монохидроксилних и полихидроксилних алкохола под условима где је нитронијумјон активни нитрациони агенс, на основу већ објављених података дат је реакциони механизам, према коме се нитронијумјон везује за слободни електронски пар кисеониковог атома, тако да се гради интермедијарни нитроксонијумјон, који у другој фази отпуштањем протона даје одговарајуће O -нитроједињење.

Инфрацрвени спектри награђених нитроједињења показују апсорпционе максимуме за поједине карактеристичне групе чије

SUMMARY

NITRATION OF PHENOL ETHERS
PART II. NITRATION OF SOME GLYCEROL MONO
AND DIARYL ETHERS

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and JOVAN S. ĆIRIĆ

By the nitration of some glycerol α -mono and α,γ -diaryl ethers, polynitro compounds of type I and II have been synthesized.

Glycerol α -mono and α,γ -diaryl ethers have been obtained from the corresponding glycidic aryl ethers by the opening of the epoxide ring with the water in the presence of acids and with phenols in the presence of bases, respectively.

The nitration has been effected by fuming nitric acid or by a mixture of nitric and sulfuric acids. Under these conditions all ethers investigated are easily and effectively nitrated, without any oxidizing process being involved or any breaking of the ether bonds. By the nitration of ethers in question the benzene ring is substituted in the ortho and para positions as cited earlier for methylene and ethylene glycol mono and diaryl ethers. In thymol ethers, as mentioned previously, the isopropyl group is replaced by nitro group, and the corresponding derivatives of 2,4,6-trinitro-*m*-cresol are obtained, what has been confirmed by analysis, melting point of mixed samples, and identity of infrared spectra.

With this method of nitration the hydroxyl groups in glycerol chain are also nitrated, i. e. esterified by means of nitronium ion. The formation of nitrates of mono and polyhydric alcohols, when nitronium ion is the active nitrating agent, has been explained by a reaction mechanism, according to which nitronium ion is added on a lone electron pair of the oxygen atom, giving an intermediate nitroxonium ion which, in the second stage, by elimination of a proton forms the corresponding O-nitro compound.

The infrared spectra of the nitro compounds synthesized show the characteristic absorption maxima for individual groups within the earlier cited regions.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 15, 1959

Литература

- 1) *Стефановић, Ђ., Тирић, Ј. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **23—24**, 431 (1958—1959)
- 2) *Willgerodt, C.*, Ber., **12**, 766 (1879)
- 3) *Desvergnés, L.*, Chimie et industrie, **25**, 811 (1931)
- 4) *Shorigin, P. P., Smirnov, A. T.*, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), **4**, 830 (1934); Chem. Abstr., **29**, 2155 (1935)
- 5) Dinamite Nobel Soc., DRP 294813/1914; Chem. Zentr., 1916, II, 965
- 6) *Brenans, M.*, Bull. soc. chim. France, (4) **13**, 525 (1913)
- 7) *Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., 305 (1912)
- 8) *Fourneau, E.*, J. pharm. chim., (7) **1**, 55, 97 (1910); DRP 228205/1908; Frdl., **10**, 1173
- 9) *von Lindemann, T.*, Ber., **24**, 2145 (1891)
- 10) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., 1807 (1909)
- 11) *Boyd, D. R., Knowlton, H. S.*, J. Chem. Soc., 1802 (1909)
- 12) *Böseken, M. J.*, Rec. trav. chim., **34**, 102 (1915)
- 13) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., 838 (1908)
- 14) *Boyd, D. R.*, J. Chem. Soc., 1135 (1903)
- 15) *Winstein, S., Lucas, H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1576 (1939)
- 16) *Pritchard, J. G., Long, F. A.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2667, 6008 (1956)
- 17) *Blackall, E. L., Hughes, E. D.*, Nature, **170**, 972 (1952)
- 18) *Klein, R., Mentsen, M.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5888 (1951)
- 19) *Israelashvili, S.*, Nature, **165**, 686 (1950); Chem. Abstr., **44**, 8143, (1950)
- 20) *Wheeler, T. S., Willson, F. G.*, Org. Synth., Coll. Vol. I, 296 (1956)
- 21) *Yale, H. L., Pribyl E. J., Braker, W., Bergeim, F. H., Lott, W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3710 (1950)
- 22) *Levas, E.*, Ann. chim., (12) **3**, 172 (1948)

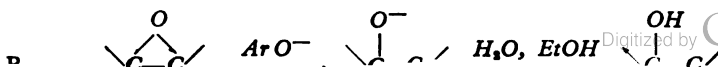
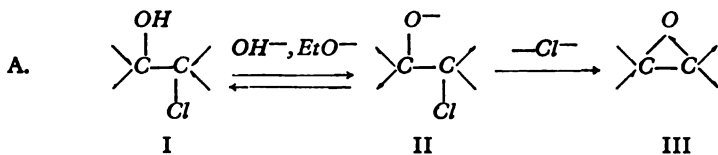
О МЕХАНИЗМУ ПОСТАЈАЊА ЕТАРА ИЗ ХАЛОГЕНХИДРИНА

од

ЂОРЂА СТЕФАНОВИЋА и ЈОВАНА С. ЂИРИЋА

Познато је да се прости и мешовити етри алифатичног и алифатично-ароматичног реда релативно лако добивају *Williamson*-овом синтезом из натријумалкохолата одн. фенолата и одговарајућих алкилхалогенида или халогенхидрина. За просте алкилхалогениде и алкиленхалогениде данас се сматра да се измена врши нуклеофилном заменом халогена, обично према S_N2 механизму. Међутим, механизам постајања етара из халогенхидрина, колико је нама познато, у литератури није дискутован, па бисмо желели то питање ближе да третирамо, нарочито с освртом на постајање етиленгликол-моноарил-етара и глицерин-моно- и диарил-етара чијим смо се добивањем и нитровањем посебно бавили (1).

При разматрању механизма постајања етара из халогенхидрина и алкохолата или фенолата у присуству база од пресудног је значаја присуство алкохолне групе на суседном угљениковом атому. По нашем мишљењу код халогенхидрина (етиленхлорхидрина, глицерин- α -моно- и α, β - или α, γ -дихлорхидрина, епихлорхидрина итд.) под наведеним условима не врши се нуклеофилна замена халогена као у случају алкилхалогенида или алкиленхалогенида већ овде, због присуства алкохолне групе у близини реакционог центра, прво постаје епоксид као интермедијарни производ који даље с присутним алкохолатним или фенолатним јоном даје одговарајуће етре. Према томе општи механизам постајања етара из халогенхидрина био би следећи:



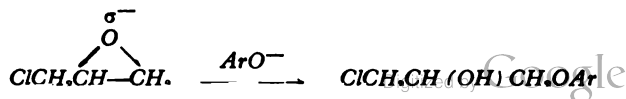
Према предњој схеми дејством база ни халогенхидрин (I) постаје алкохолатни јон (II) јер присуство халогена повећава кисели карактер алкохолне групе. Овако награђени алкохолатни јон стоји у равнотежи с халогенхидрином, а брзина реакције је условљена претварањем овога јона у епоксид (III) (2). У другој фази алкохолатни или фенолатни јон каталитичким дејством база реагује с награђеним епоксидом тако да постаје јонски интермедијаран производ (IV) који примањем протона даје одговарајући етар (V).

Овакав реакциони механизам је у складу с теоријом ефекта суседних група, по којој при супституционим реакцијама у којима је могуће учешће суседних група постају стабилни или нестабилни циклични интермедијарни производи који могу имати пресудни утицај на структуру крајњих производа и стереохемиски ток и брзину реакције (3).

За реакције халогенхидрина у присуству база *Winstein* и *Henderson* (4) претпостављају да се могу вршити преко епоксида. Аутори, међутим, нису третирали питање постајања стара из халогенхидрина, мада у литератури постоје примери који индиректно указују на овакав реакциони механизам. Тако, у овом смислу значајни су радови *Boyd* и *Marle*-а (5) о синтези етиленгликол-моноарилетара из етиленоксида и одговарајућих фенола под утицајем каталитичких количина натријуметилата. Ови етри се исто тако могу директно добити из етиленхлорхидрина и фенола у присуству база (6), где се, вероватно, као интермедијарни производ јавља етиленоксид, како је иначе претстављено већ раније наведеном схемом. На исти начин из етиленхлорхидрина и натријумалкохолата постају и етиленгликол-моноалкилетри (7). За раније претстављени ток реакције значајно је да етиленхлорхидрин с етилатним јоном на 30° у алкохолном раствору реагује 5100 пута брже од етилхлорида (8). Да је реакциони ток исти онда би се због индиректног ефекта хидроксилне групе могао очекивати фактор од 0,1 (9), па пошто то није случај, може се узети као сасвим сигурно да се учешћем хидроксилне групе гради етиленоксид као интермедијарни производ.

У суштини по истом механизму постају и глицерин- α -моноарилетри из глицерин- α -монохлорхидрина (10), као и глицерин- α , γ -диарилетри из епихлорхидрина (11) или глицерин- α , β - или α , γ -дихлорхидрина (12).

За постајање глицерин- α , γ -диарилетара из епихлорхидрина и фенола у присуству база реакциони механизам према раније изнетом био би следећи:

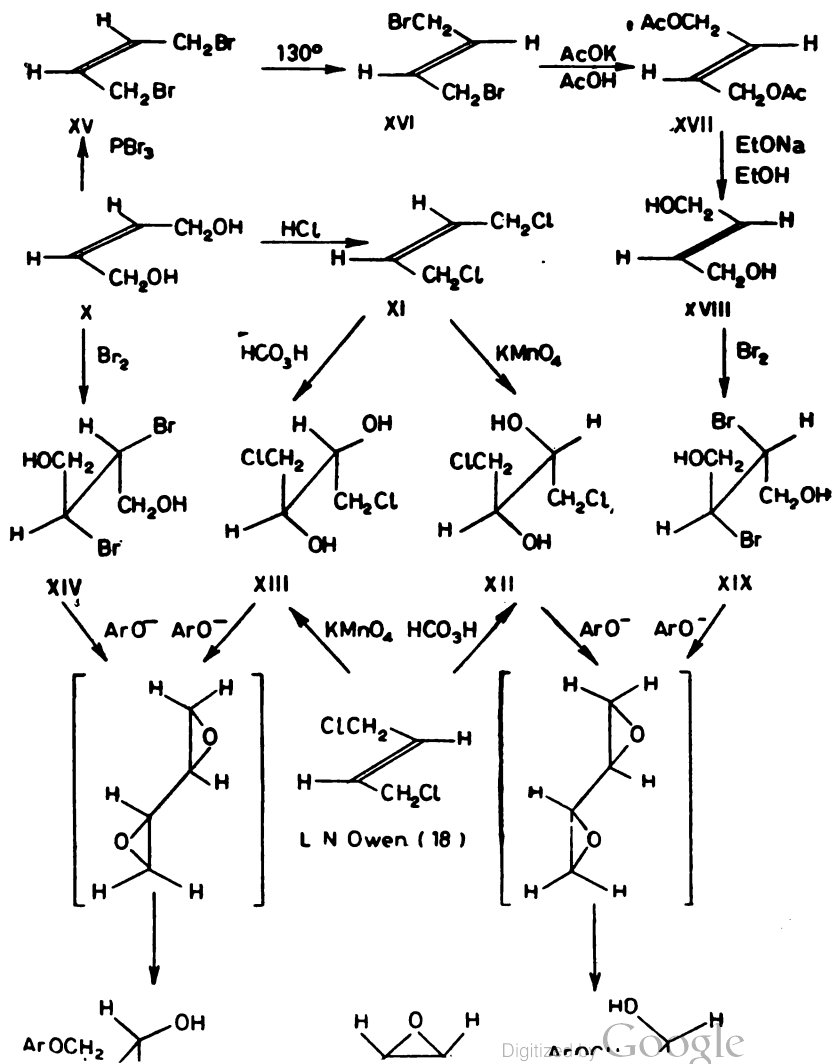


Према предњој схеми епоксидни прстен епихлорхидрина (VI) делимично је поларизован с извесном негативном шаржом на O-атому и истом позитивном шаржом на крајњем C-атому. Фенолатни јон се под датим условима везује за овако поларизовани угљеников атом, тако да се гради γ -Хлор- β -хидрокси- α -арокси-пропан (VII). Постајање овог интермедијарног производа је доказано изоловањем под погодним условима (13), чиме се потврђује претпоставка да у реакцију ступа прво епоксидни прстен. Дејством база γ -хлор- β -хидрокси- α -ароксипропан се даље претвара у одговарајући глицидтар (VIII) који се из реакционе смесе под одређеним условима као стабилан производ лако изолује (11). У завршној фази награђени глицидтар на већ наведени начин с присутним фенолатним јоном даје одговарајући диарилетар (IX). Ова реакција је према томе погодна за добивање глицид-арилетара и глицерин- α , γ -диарилетара. За глицерин- α , γ -диарилетре потребно је да се на сваки мол епихлорхидрина узму најмање 2 мола фенола.

Код несиметричних еоксида, као у случају епихлорхидрина и глицидарилетара, отварањем епоксидног прстена постоји могућност да се добију два структурна изомера или њихова смеша, према томе да ли се раскида веза на примарном или секундарном C-атому или на оба атома истовремено. Међутим, при отварању прстена дејством алкохолатног или фенолатног јона у присуству база (отварање епоксидног прстена каталитичким дејством база) реактивност је знатно већа на примарном C-атому, услед чега под овим условима увек постају секундарни алкохоли. Што се тиче стереохемског тока реакције он се може извести из принципа да су супституенти који се уводе и замењује по могућству међусобно удаљени. То значи да се при затварању и отварању епоксидног прстена увек врши *Walden*-ова инверзија, па ако је њихов број на једном угљениковом атому паран, онда се задржава конфигурација, а ако је непаран онда наступа инверзија конфигурације.

Постајање глицерин- α , γ -диарилетара из глицерин- α , γ -дихлорхидрина може се објаснити истим реакционим механизмом, с том разликом што дејством база у првој фази реакције постаје епихлорхидрин као интермедијарни производ који у даљим фазама реагује на начин као што је горе приказано. У прилог оваквог механизма значајно је постајање глицерин- α , γ -дифенилетра из глицерин- α , β -дибромхидрина и фенола у присуству алкалних кондензационих средства (11b). Иста појава се дешава и при синтези глицерин-диметилетра (14). На основу ових запажања *Fairbourne*, *Gibson* и *Stephens* (12) већ су раније претпоставили да се постојање глицерин- α , γ -диарилетара из глицерин- α , β - или α , β -дихалогенхидрина врши у четири фазе, при чему постају и отварају се два епоксидна прстена наизменично. Овакав механизам се исто тако спазе с објашњењем

Да бисмо пружили даље доказе за раније описани механизам постајање етара из халогенхидрина, ми смо као огледне супстанце изабрали дихалоген-бутандиоле с халогенима у положају 1,4 и 2,3 и употребили их за синтезу одговарајућих диарилетара. За добивање изомерних дихалоген-бутандиола узели смо трговачки бутен-2-диол-1,4 (X) који је добивен парцијалном хидрогенизацијом бутин-2-диола-1,4, а који је у ствари цис-изомер, што смо утврдили тачком топљења дибензоата (16). Дејством HCl на овај



диол (17) награђен је цис-1,4-дихлорбутен-2 (XI). Оксидацијом овог дихлорбутена калијумперманганатом добивен је мезо-1,4-дихлорбутан-2,3-диол (XII), а оксидацијом пермрављом киселином награђен је *DL*-1,4-дихлорбутан-2,3-диол (XIII). Оба ова бутандиола су добивени раније (18) и то први оксидацијом транс-1,4-дихлорбутена-2 пермрављом киселином, а други калијумперманганатом. И у овом случају перманганат и пермравља киселина дејствују стереоспецифично, при чему се врши цис односно транс адиција.

Бромовањем цис-бутен-2-диола-1,4 раствором брома у хлороформу добијен је *DL*-2,3-дибромбутан-1,4-диол, т. т. 92—93° (XIV).

Транс-бутен-2-диол-1,4 добивен је из цис-изомера углавном на начин који је описао *A. Valette* (16a). Из цис-диола и *PBr₃* прво је награђен цис-1,4-дибромбутен-2 (XV) који се загревањем на 130° претвара у транс-изомер (XVI). Овај дибромбутен загревањем с калијумацетатом у сирћетној киселини гради транс-диацетат (XVII) који алкохолизом даје транс-бутен-2-диол-1,4 (XVIII). Бромовањем овог диола у етарском раствору добивен је мезо-2,3-дибромбутан-1,4-диол, т. т. 134° (XIX).

Ови дихалоген-бутандиоли с фенолом, у присуству база, требало би да дају различите диарилетре, уколико би се при реакцији вршила нуклеофилна замена халогена истог типа као и код алкил- односно алкилен-халогенида. Међутим, уколико се реакција врши преко епоксида као интермедијарних производа онда се може очекивати да ће се наградити исти диарилетри из истих стереоизомерних облика (*DL* или мезо), без обзира да ли су халогени везани у положају 1,4 или у положају 2,3 јер и у једном и у другом случају *OH* групе се налазе на суседним *C*-атомима. Ми смо из *DL*-1,4-дихлорбутан-2,3-диола (XIII) и *DL*-2,3-дибромбутан-1,4-диола (XIV) с фенолом, у присуству натријуметилата у алкохолном раствору, добили у оба случаја *DL*-1,4-дифеноксидбутан-2,3-диол, т. т. 142° (XX). Из мезо-1,4-дихлорбутан-2,3-диола (XII) и мезо-2,3-дибромбутан-1,4-диола (XIX), под истим условима, у оба случаја смо добили мезо-1,4-дифеноксидбутан-2,3-диол (XXI), т. т. 185°, који је раније добивен из мезо-1,2-3,4-диепоксибутана и фенола у присуству натријумхидроксида (19). Идентичност ових једињења је утврђена тачком топљења и идентичношћу њихових деривата и инфрацрвених спектра.

На овај начин непосредно смо потврдили ранију претпоставку да се постајање етара из халогенхидрина у присуству база врши преко интермедијарних епоксида према раније описаном механизму.

Експериментални део

Тачке топљења и тачке кључања нису кориговане

1,4758. Из овако пречишћеног диола награђени дибензоат се топи на 64—66°, што значи да је диол цис-изомер (16).

цис-1,4-Дихлорбуџен-2. — Награђен је из 352 g (4 мола) цис-бутен-2-диола-1,4 увођењем суве гасовите HCl на 50° све док се ова више не апсорбује (17). Реакциона смеша је дестилована у вакуму и тежи слој дестилата је одвојен и фракционисан. Добивено је 260 g (52,1%) производа т. кљ. 47—48°/12 mm, n_D^{20} 1,4872.

DL-1,4-Дихлорбуџан-2,3-диол. — 125 g (1 мол) цис-1,4-дихлорбутена-2 унето је у смесу од 500 ml 98% мравље киселине и 150 ml 25% H_2O_2 и добивени хомогени раствор је одржаван на 45—50° за време од 16 часова. После тога времена раствор је показивао сасвим слабу реакцију на пероксиде с јодскробном хартијом. Раствор је затим разблажен с 500 cm воде и испарен у вакуму до сува. Остатак је екстрахован етром, старски раствор је осушен с анхидрованим натријумсулфатом и стар дестилован на воденом купатилу. Овако добивени чврсти сирови производ је прекристалисан из бензола с малим додатком петролестра. Добивено је 23,0 g (14,4%) *DL-1,4-дихлорбутан-2,3-диола*, т. т. 61—62° Тачка топљења диацетата 74° (18).

мезо-1,4-Дихлорбуџан-2,3-диол. — 75 g (0,6 мола) цис-1,4-дихлорбутена-2 растворено је у 1000 ml алкохола и после хлађења на —10°, непрекидно мешајући, постепено је додат раствор од 75 g $KMnO_4$ и 115 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ у 1500 ml воде, при чему је температура реакционе смесе одржавана на —10° до —5°. Затим је додато 120 g $NaHSO_3$ растворених у води и довољна количина 4 N H_2SO_4 , тако да се добије бистар раствор који показује киселу реакцију према конгоцрвеном. Добивени раствор је испаравањем у вакуму концентрисан на око 500 ml и екстрахован три пута етром, па су спојени старски екстракти осушени анхидрованим натријумсулфатом и стар већим делом дестилован, а преостали раствор је остављен да стоји на 0°. Издвојени кристали су процеђени и поново прекристалисани из етра. Добивено је 29,1 g (30,5%) мезо-1,4-дихлорбутан-2,3-диола, т. т. 127—128°. Тачка топљења ди-ацетата 117° (18).

DL-2,3-Дибромбуџан-1,4-диол. — 160 g (1 мол) брома растворено је у 400 ml хлороформа, па је овоме раствору, непрекидно мешајући и хладећи, лагано додато 98 g (1,1 мол) цис-бутен-2-диола-1,4, тако да температура реакционе смесе не прелази 10°. После додавања диола боја брома се потпуно губи, а бромовани производ се издваја у облику уља које лагано очвршћава. Реакциона смеша је остављена на 0° преко ноћи, затим је чврсти производ процеђен и испран хлороформом. Тежина сировог производа 206 g. Прекристалисавањем из смесе хлороформа и алкохола добивено је 173 g (63,6%) кристалног *DL-2,3-дибромбутан-1,4-диола*, т. т. 92—93° (16a).

Дибензоат: Тачка топљења (из алкохола) 82—84°.

Анализа:

Израчунато за $C_{18}H_{16}Br_2O_4$ (456,14): C 47,40 % H 3,53 %

Нађено: 47,13 3,64

цис-1,4-Дибромбуџен-2. — 88,1 g (1 мол) цис-бутен-2-диола-1,4 постепено је унето у раствор од 181 g (0,66 мола) фосфортрибромида у 400 ml хлороформа, непрекидно мешајући и хладећи, тако да температура не прелази 20°. Реакциона смеша је опрана водом, хлороформни раствор је осушен анхидрованим натријумсулфатом, а затим хлороформ отеран и остатак дестилован у вакуму. Добивено је 170 g (79,5%) цис-1,4-дибромбутена-2, т. кљ. 87°/14 mm (16a).

транс-1,4-Дибромбуџен-2. — 107 g (0,5 мола) цис-1,4-дибромбутена-2 загревано је у балону с усправним кондензатором на 130° за време од 4 часа и после хлађења чврсти производ је прекристалисан из петролестра. Добивено је 76,0 g (71,0%) транс-1,4-дибромбутена-2, т. т. 52—53° (16a).

транс-Буџен-2-диол (16b). — 75,0 g (0,35 мол) транс-1,4-дибромбу-

загревано је у балону с усправним кондензатором на 130—140° за време од 6 часова. После додавања воде реакциона смеша је екстрахована етром, старски раствор је осушен анхидрованим натријумсулфатом и стар отеран, а остатак фракциониран у вакуму. Добивено је 43,5 g (72,1%) транс-бутен-2-диацетата-1,4, т. кљ. 121—124°/19 mm, n_D^{20} 1,4429 (16a).

Иранс-Бушан-2-диол-1,4. — Награђен је алкохолизом трансдиацетата на начин који су описали *Marvel* и *Young* (16c). Транс-диацетат, 43,2 g (0,24 мола), загреван је с 110 g 4% натријуметилата у балону с усправним кондензатором за време од 8 часова, затим је већи део алкохола предестилван, па је додато 100 ml воде и смеша загревана на воденом купатилу да се алкохол што потпуније удаљи. Алкални раствор је континуирано екстрахован етром у току 48 часова, па је стар отеран, а остатак дестилван у вакуму. Добивено је 16,2 g (76,7%) транс-бутен-2-диола-1,4, т.кљ. 133—135°/15 mm, n_D^{20} 1,4765. Тачка топљења дибензоата 9,95° (16a, c).

мезо-2,3-Дибромбушан-1,4-диол. — 8,8 g (0,1 мол) трансбутен-2-диола-1,4 растворено је у 50 ml етра и постепено с непрекидним мешањем и хлађењем додато 16 g (0,1 мол) брома, тако да температура не прелази 20°. После цеђења чврсти производ је два пута прекристалисан из смесе бензола и алкохола. Добивено је 16,0 g (64,5%) мезо-2,3-дибромбутан-1,4-диола, т. т. 132-133° (16a).

DL-1,4-Дифеноксидушан-2,3-диол.

а) Из *DL-1,4-дихлорбушан-2,3-диола.* — 4,6 g (0,2 g атома) натријума растворено је у 100 ml апсолутног алкохола, затим је додато 18,8 g (0,2 мола) фенола и 15,9 g (0,1 мол) *DL-1,4-дихлорбутан-2,3-диола*, па је смеша загревана с усправним кондензатором на воденом купатилу 2 часа и изручена у воду. Чврста супстанца је процеђена, испрана више пута водом и осушена на ваздуху. Тежина сировог производа 20,4 g. Прекристалисавањем из алкохола добивено је 19,2 g (70,0%) *DL-1,4-дифеноксидушан-2,3-диола* у облику безбојне растресите супстанце т. т. 141-142°.

Анализа:

Израчунао за $C_{14}H_{18}O_4$ (274,30): C 70,05% H 6,61%
Нађено: 69,93 6,69

Дијацетат: Тачка топљења (из алкохола) 128-129°.

Анализа:

Израчунао за $C_{20}H_{22}O_6$ (358,37): C 67,02% H 6,19%
Нађено: 67,00 6,29

б) Из *DL-2,3-дибромбушан-1,4-диола.* — 4,6 g (0,2 g атома) натријума растворено је у 100 ml апсолутног алкохола, томе је додато 18,8 g (0,2 мола) фенола и 24,8 g (0,1 мол) *DL-2,3-дибромбутан-1,4-диола*, па је смеша загревана с усправним кондензатором на воденом купатилу 2 часа и затим изручена у воду. Чврсти производ је процеђен, испран водом и осушен на ваздуху. Тежина сировог производа 24,0 g. После прекристалисавања из алкохола добивено је 21,2 g (77,3%) *DL-1,4-дифеноксидушан-2,3-диола* т. т. 142-143°. Мешовити узорак с награђеним једињењем под а) не показује депресију тачке топљења. Тачка топљења диацетата 129°. Инфрацрвени спектри овог и претходног једињења су идентични (сл. 1).

мезо-1,4-Дифеноксидушан-2,3-диол.

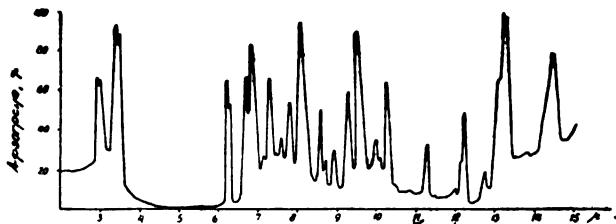
а) Из *мезо-1,4-дихлорбушан-2,3-диола.* — Раствору од 4,6 g (0,2 g атома) натријума у 100 ml апсолутног алкохола додато је 18,8 g (0,2 мола) фенола и 15,9 g (0,1 мол) *мезо-1,4-дихлорбутан-2,3-диола*, па је смеша за-

Дицијетал: Тачка топљења (из алкохола) 109-110°.

Анализа:

Израчунато за $C_{10}H_{12}O_2$ (358,37): C 67,02 % H 6,19 %

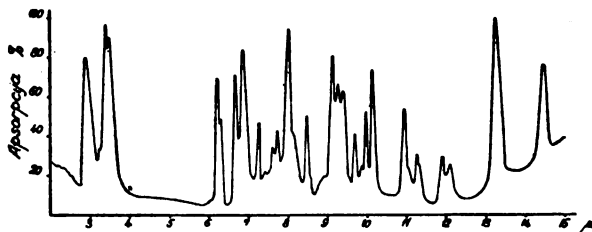
Нађено: 67,00 6,23



Слика 1 Figure

Инфрацрвени спектар DL-1,4-дифеноксибутан-2,3-диола
Infrared spectrum of DL-1,4-diphenoxybutane-2,3-diol

б) Из мезо-2,3-дибромбутиан-1,4-диола. — 0,9 g (0,04 g атома) натријума растворено је у 20 ml апсолутног алкохола, затим је додато 3,7 g (0,04 мола) фенола и 5,0 g (0,02 мола) мезо-2,3-дибромбутан-1,4-диола, па је смеша загревана 2 часа с усправним кондензатором на воденом купатилу и даље третирана на исти начин као што је раније описано. Добивено је 4,0 g (72,7%) мезо-1,4-дифеноксибутан-2,3-диола, т. т. 184-185°. Тачка топљења дијетата 110°. Мешовити узорак с једињењем под а) не показује депресију тачке топљења. Инфрацрвени спектри овог и претходног једињења су идентични (сл. 2).



Слика 2 Figure

Инфрацрвени спектар мезо-1,4-дифеноксибутан-2,3-диола
Infrared spectrum of meso-1,4-diphenoxybutane-2,3-diol

Инфрацрвене спектре је снимно Драгослав Јеремић, а у извођењу експерименталног дела помагала нам је Бранка Раказов-Исаков, на чему им овом приликом срдечно захваљујемо.

И з в о д

При добивању стара Williamson-овом синтезом у погледу реакционог механизма постоји битна разлика између реакције с алкилхалогенидима или алкиленхалогенидима и реакција с хало-

јарни епоксид који с присутним алкохолатним или фенолатним јоном (отварање епоксидног прстена каталитичким дејством база) гради олговарајуће етре. Овакав реакциони механизам смо доказали помоћу *DL*-1,4-дихлорбутан-2,3-диола и *DL*-2,3-дибромбутан-1,4-диола који с фенолом у присуству натријуметилата у алкохолном раствору у оба случаја дају *DL*-1,4-дифеноксидбутан-2,3-диол, као и помоћу изомерних мезо-облика с халогенима у положају 1,4 и 2,3 који под истим условима дају мезо-1,4-дифеноксидбутан-2,3-диол.

Природно-математички факултет
Хемиски институт
Београд

Примљено 15 јула 1959

S U M M A R Y

ON THE MECHANISM OF ETHER FORMATION FROM HALOHYDRINS

by

GJORGJE STEFANOVIĆ and JOVAN S. ĆIRIĆ

In the Williamson synthesis for the preparation of ethers there is an essential difference in the reaction mechanism between the reactions with alkyl or alkylene halides and the reactions with halohydrins. With alkyl or alkylene halides the reaction proceeds by the nucleophilic substitution of halogens, usually in accordance with S_N2 mechanism. With halohydrins, due to the presence of an alcoholic group on the adjacent carbon atom, the epoxy intermediate is formed and this intermediate reacts further with the alkoxide or phenoxide ion (the base-catalyzed opening of the epoxide ring) giving the corresponding ethers. Such a reaction mechanism has been proved in the reactions of *DL*-1,4-dichlorobutane-2,3-diol and *DL*-2,3-dibromobutane-1,4-diol with phenol where, in both instances, in the presence of sodium ethoxide in alcoholic solution, the *DL*-1,4-diphenoxybutane-2,3-diol has been obtained; the corresponding meso-forms with halogens in positions 1,4 and 2,3 gave, under the same conditions, meso-1,4-diphenoxybutane-2,3-diol as well.

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received July 15, 1959

Литература

- 1) *Сийфановић, Б., Тирић, Ј. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) **23—24**, 431, 447 (1958—1954)
- 2) *Winstein, S., Lucas, H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1576 (1939)
- 3) Опширнији приказ о ефекту суседних група дао је *W. Lwowski*, Angew. Chem., **70**, 483 (1958)
- 4) Видети *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Vol. I. Chapter 1, *Winstein, S., Henderson, R. B.*, Ethylene and Trimethylene Oxides, стр. 39, New York, J. Wiley and Sons, 1950
- 5) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1914**, 2117
- 6) За синтезу неких арилетара видети: а) *Bentley, W. H., Haworth, E., Perkin jr., W. H.*, J. Chem. Soc., **1896**, 161; б) *Rindfus, R. E., Ginnings, P. M., Harmack, V. L.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 157 (1920); в) *Sonn, A., Patschke, E.*, Ber., **58**, 96 (1925)
- 7а) *Powell, S. G.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2708 (1923); б) *Cretcher, L. H., Pittenger, W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1503 (1924)
- 8а) *Grant, C. H., Hinschelwood, C. N.*, J. Chem. Soc., **1933** 258; б) *Stevens, J. E., McCabe, C. L., Warner, J. C.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2449 (1948)
- 9) *Streitwieser jr., A.*, Chem. Reviews, **56**, 682 (1956)
- 10) *Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1912**, 305
- 11а) *von Lindemann, T.*, Ber., **24**, 2145 (1891); б) *Boyd, D. R.*, J. Chem. Soc., **1901**, 1221; **1903**, 1135; в) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1908**, 838; **1909**, 1807; д) *Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1912**, 305
- 12) а) *Fairbourne, A., Gibson, G. P., Stephens, D. W.*, J. Chem. Soc., **1932**, 1965; б) *Fairbourne, A., Stephens, D. W.*, J. Chem. Soc., **1932**, 1972
- 13) *Boyd, D. R., Marle, E. R.*, J. Chem. Soc., **1910**, 1788
- 14а) *Gilchrist, S. H., Purves, C. B.*, J. Chem. Soc., **1925**, 2735; б) *Fairbourne, A.*, J. Chem. Soc., **1929**, 1151
- 15) *Abderhalden, E., Eichwald, E.*, Ber., **48**, 1847 (1915)
- 16а) *Valette, A.*, Ann. chim., (12) **3**, 644 (1948); б) *Mislow, K., Hellman, H. M.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 244 (1951); в) *Marvel, C. S., Young, C. H.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1066 (1951)
- 17) *Krzikalla, H., Woldan, E.*, D. P. 857369/1941, издат 27.11.1952; Chem.-Zentr., **1953**, 8984
- 18) *Owen, L. N.*, J. Chem. Soc., **1949**, 241
- 19) *Beech, W. F.*, J. Chem. Soc., **1951**, 2483

**MIKROELEMENTE IN EINHEIMISCHEN
NATURPRODUKTEN UND IN ASCHEN UND SCHLACKEN. I.
QUALITATIVE SPEKTROGRAPHISCHE ANALYSE DER
ASCHEN EINIGER EINHEIMISCHER KOHLEN*)**

von

PANTA S. TUTUNDŽIĆ und VERA Č. ŠĆEPANOVIĆ

Technologische Fakultät, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie;
Institut für Anorganische Chemie, Beograd

(Eingegangen den 15. Juni 1957)

Es wurden in breiterem Ausmasse spektrographische Untersuchungen der Mikroelemente und ihres gegenseitigen Verhältnisses in verschiedenen einheimischen Naturprodukten, wie z. B. im Gestein, Erzen, taubem Gestein, fossilen Materien, wie Infusorienerde und ähnlichem, Roherdöl, bituminösem Schiefer, Kohlen, in verschiedenen alten und neuen Schlacken und Flugstaub unternommen.

Es wurden zuerst die Aschen der Lignite Kolubara, Kosovo, Kičevo und Kakanj und zwei Fraktionen des Ganges von Kakanj untersucht.

In den Aschen untersuchter Kohlen und Gänge wurden mittels der Methode der synthetischen Standardprobe, neben üblichen Makroelementen, zehn Mikroelemente, *Ti, Mn, Ni, Cr, V, Zn, Sn, Pb, Cu* und *B*, gefunden, von denen die drei ersten nach der Anzahl der bestimmten Spektrallinien, als Träger der Hauptmasse der Mikroelemente in diesen Kohlen angesehen werden können.

Ausserdem wurden bestimmte Indikationen über die Anwesenheit von *In* in den Kohlen Kolubara und Kosovo und von *Re* in den Kohlen Kičevo und Kolubara erhalten.

Qualitative und quantitative Untersuchung der Mikroelemente und ihres gegenseitigen Verhältnisses in verschiedenen Naturprodukten, wie z. B. im Gestein, Erzen, taubem Gestein, fossilen Materien, wie Infusorienerde und ähnlichem, Roherdöl, bituminösem Schiefer, Kohlen und ihren mineralischen Bestandteilen in Form von Asche, in verschiedenen alten und neuen Schlacken und Flugstaub, werden immer interessanter und wichtiger, mit immer tieferer allgemeiner wissenschaftlicher Erforschung der Naturprodukte und Erscheinungen

*) Vorgetragen am IV Chemikerkongress der Serbischen Chemischen Gesellschaft, Januar 1957.

und ihrer immer intensiveren und rationelleren Nützung, unter zeitgemässen Bedingungen. Ihre Erforschung hat immer grössere theoretische und praktische Bedeutung für verschiedene Gebiete unseres wissenschaftlichen, technischen und gesellschaftlichen Interesses. Geochemische, biogeochemische, geologische, chemische, biologische, metallurgische, agrökulturelle, archäologische und historische Forschungen bedienen sich auf ihren theoretischen Gebieten, sowie in ihren Anwendungen, immer mehr der Forschungsergebnisse der Untersuchung der Mikroelemente in verschiedenen Naturprodukten und ihres gegenseitigen Verhältnisses, sowie der funktionellen Abhängigkeit des Vorkommens dieser Atomarten von ihrer Atomstruktur, oder von ihrer katalytischen oder stimulativen Wirkung, so dass diese Forschungen neben den angeführten beiden Aspekten, theoretischen und praktischen, immer grössere Bedeutung auch für die regionale Erforschung der Mikroelemente in Naturprodukten und in ihren künstlichen Transformationen, erlangen. Einerseits haben solche Untersuchungen eine allgemeine Bedeutung für die angeführten wissenschaftlichen Gebiete durch Auffinden neuer Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten und andererseits werden sie zunehmend wichtiger für immer tieferes Kennenlernen der Naturprodukte vom regionalen Standpunkt aus und für ihre intensivere und rationellere praktische Nutzung.

Aus diesen Gründen und mit diesen Zielen wurde die Untersuchung der Mikroelemente in einheimischen Naturprodukten unternommen, zuerst an Aschen einheimischer Kohlen.

Bis vor etwa 25 Jahren wurde die Kohlenasche grösstenteils als ein unnützlich und uninteressantes Abfallprodukt betrachtet. Einer von den Ersten, der das Interesse auf die Kohlenasche gelenkt hat, war *Goldschmidt*, durch seine Arbeit über Germanium in den Steinkohlen und ihren Verbrennungsprodukten (1), sowie durch die Arbeit über die Anreicherung der Spurenelemente in Steinkohlen (2). Nach ihm, durch weitere Entwicklung des Interesses für dieses Problem, ist man zu sehr interessanten Resultaten über die Zusammensetzung der Asche verschiedener Kohlen gekommen. Neben etwa zehn chemischen Elementen die im allgemeinen die Hauptbestandteile der Kohlenaschen ausmachen (*Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, P, O, K, Na*), wurden bis jetzt in den Aschen verschiedener Kohlen noch etwa 50 chemische Elemente, in Spuren vorhanden, nachgewiesen (3). Quantitative Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kohlenaschen stark durch diese Mikroelemente angereichert sind, d. h., dass ihre Konzentration in den Aschen im allgemeinen überhaupt bedeutend grösser ist, als ihr durchschnittlicher Gehalt in der Erdkruste (3).

Die Erforschung der Anhäufung verschiedener Mikroelemente in Kohlenaschen, sowie des Prozesses und des Mechanismus der Anreicherung, kann eine vielseitige Bedeutung erlangen. Einerseits sind solche Untersuchungen von theoretischer Wichtigkeit für biogeo-

die Fähigkeit einiger bestimmter Gewächsorten an, in sich bestimmte mineralische Materien aufzunehmen und aufzuspeichern, was im Zusammenhange mit der Selektionsmöglichkeit und Kultivierung solcher Arten auf bestimmten Kulturgebieten zur Aufnahme und Aufspeicherung einiger nützlicher seltener Elemente steht, inwiefern sie nicht in die fossile organische Materie durch Inkrustierung am Anfang oder im Verlaufe geologischer Geschehnisse eingedrungen sind. Vom geochemischen Standpunkte aus können solche Forschungen dem besseren Kennen der Zusammensetzung der Erdkruste, des Alters und der Zykusse einzelner chemischer Elemente oder ihrer Gruppen beitragen.

Andererseits kann die Erforschung der Bereicherung der Kohlen, bzw. ihrer Aschen mit bestimmtem chemischen Elementen neben einer theoretischen, auch eine praktische Bedeutung haben (5), besonders in bezug auf seltene Metalle, die in Aschen einiger Kohlen in solchen Konzentrationen zu finden sind, dass sie auch ein Rohstoff für ihre industrielle Gewinnung werden können, wie es mit Germanium der Fall war (1, 2), der heute industriell aus der Asche und dem Flugstaub einiger Kohlen in industriellem Ausmasse gewonnen wird (6, 7). Es wurde festgestellt, dass ausser Germanium in Kohlen auch andere nützliche seltene Metalle wie *Ga*, *In*, *U*, *Re*, (8) und Edelmetalle *Ag*, *Au*, *Pt*, *Pd* (9) und andere angereichert sind, was auch von praktischer Bedeutung sein könnte, besonders wenn man in Betracht zieht, dass heutzutage viele seltene Elemente technisch sehr wichtig geworden sind und dass ihre sonstigen, bisher bekannten, Lagerstätten selten und inhaltsarm sind. Aus allen diesen Gründen stellt die Kohlenasche heute zweifellos ein sehr interessantes Objekt der Forschung dar, die durch zeitgemässe Methoden und verfeinerte Arbeitstechnik ermöglicht und erleichtert ist.

Die Aschen einheimischer Kohlen wurden bisher, soweit uns bekannt ist, in Bezug auf die Mikroelemente, fast überhaupt nicht untersucht. *Popović* hat nur die Edelmetalle in Aschen einiger Kohlen aus dem Timok Bassin bestimmt (9) und *Njegovan* hat auf die Notwendigkeit systematischer Nachforschung nach seltenen Metallen hingewiesen und erwähnt, dass in der Kohlenasche einer einheimischen Kohle spektographisch Germanium nachgewiesen wurde (10), ohne dabei, auch nach nachträglicher mündlicher Aussprache, eine nähere Auskunft darüber geben zu können.

Unsere Untersuchungen haben wir an Ligniten Kolubara, Kosovo, Kičevo und Kakanj und an zwei Fraktionen des Ganges Kakanj angefangen, deren Aschenzusammensetzung in Bezug auf die hauptsächlichlichen Makroelemente, der Kalorienwert und deren Aschengehalt in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.*)

Bei der Kohlenauswahl wurden wir an erster Stelle von der Tatsache geleitet, dass Jugoslawien sehr reich an Kohlen jüngster Formation ist, wobei ausserdem auch die Tatsache mitgespielt hat,

*) Kohlenproben mit näheren Angaben bekamen wir vom Kohlenforschungsinstitut in Belgrad.

Tabelle 1.

Asche	Aschenzusammensetzung										Kalorienwert		Asche %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Kalorienwert			
										oberer	unterer		
ra	52,64	23,74	7,91	7,00	2,07	6,02	Spuren	0,20	0,38	3536	3301	19,11	
"	25,41	10,37	7,06	36,0	6,64	12,75	—	2,35	—	4288	4173	9,34	
"	38,99	21,76	10,72	11,60	3,83	10,91	0,10	—	—	3991	3645	12,57	
"	44,63	22,71	13,5	8,65	3,09	4,9	0,34	2,73	—	—	—	24,30	
tau- stein	39,57	18,35	9,0	23,35	2,88	3,92	0,23	2,06	—	—	—	32,5	
enes Ge-	43,44	19,60	8,06	20,25	2,44	3,58	0,21	2,31	—	—	—	35,6	

dass im allgemeinen die jüngeren Kohlen oft an interessanten und verschiedenen anorganischen Bestandteilen bereichert sind. Als ein Beweis dafür, kann ein Lignit aus Kolumbien dienen, dessen Asche 2—9% Germanium, neben beträchtlichen Mengen von Vanadium, Chrom, Gallium, Kupfer und anderem, enthält (11).

Die Aschen der von uns untersuchten Kohlen haben wir durch Verbrennung fein gemahlener Kohlen, in dünner Schicht in flachen Behältern, bei Temperaturen die so niedrig wie möglich gehalten wurden, bereitet. Die Verbrennung erfolgte in *Lindberg's* elektrischen Öfen mit automatischer Temperaturregelung während etwa 7 Stunden, bei Temperaturen bis 400°, unter zeitweiligem Mischen der Kohle. Das Einhalten dieser relativ niedriger Versaschungstemperaturen war nötig, um die Verluste flüchtiger Verbindungen, die bei Temperaturen über 450° als Gase oder Flugstaub entweichen, zu vermeiden, was besonders für Verbindungen des Galliums, Germaniums, Arsens, Antimons, Zinns, Nickels, Mollibdens und anderer Bestandteile beträchtlich sein kann. Unter unseren Versuchsbedingungen haben wir nicht immer eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz erreicht, was keine Störungen bei der spektrographischen Untersuchung und bei Aufnahmen verursacht hat.

Für die Bestimmung der Mikroelemente in untersuchten Kohlenaschen haben wir die spektrographische Methode, die uns für unsere Zwecke die besten Möglichkeiten geboten hatte, gewählt, was auch im Verlaufe weiterer Untersuchungen vollauf gerechtfertigt wurde. Spektrographische Analysen wurden mit einem grossen Universalspektrographen von *Hilger*, Type E 478, mit relativ grossem Auflösungsvermögen, mittels der Methode der synthetischen Standardprobe nach *Aubrey* (13), mit einigen Änderungen, ausgeführt.* Die synthetische Asche die wir als Standardprobe bereitet haben, bestand aus 40% SiO_2 , 10% Fe_2O_3 , 15% Al_2O_3 , 15% CaO , 3% MgO , 2% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ und 15% Kohlenpulver von den Elektroden, deren wir uns bei spektrographischen Analysen bedient haben. Zur Bereitung dieser synthetischen Aschen haben wir an Stelle spektrographisch reiner Chemikalien reinste chemische Substanzen p. a. angewandt und uns durch spektrographische Kontrolle vergewissert, dass sie für unsere Zwecke genügend rein waren.

Die Aschenexcitation zur Gewinnung ihres Spektrums wurde im Gleichstrombogen zwischen Kohlenelektroden unter folgenden Arbeitsbedingungen ausgeführt: 240 V, Stromstärke 6—7 Amp., Excitationsdauer etwa 7—8 Sekunden. Die untere Elektrode, als Anode geschaltet, war an ihrem freien Ende in Form eines Kraters ausgehöhlt, der mit gepulverter Asche gefüllt wurde und etwa 50 mg davon aufnehmen konnte. Die obere Elektrode, als Kathode geschaltet, war an ihrem freien Ende konisch zugespitzt. Die Untersuchungen wurden in ultraviolettem Gebiete von 2600 Å bis zu 5000 Å im sichtbaren Teile des Spektrums ausgeführt, wobei einige Aufnahmen auch in Gebieten von 2350—2600 Å und 5000—6500 Å gemacht wurden.

Die Identifikation der Wellenlängen der Spektrallinien in den Spektren untersuchter Aschen wurde durch Interpolation mittels des Spektrums reinen Eisens, das immer parallel zwischen zwei Aschenspektren aufgenommen wurde, meistens unter Anwendung der Aufnahmen und Tabellen von *Brode* und *Harrison* (14, 15), ausgeführt. In Spektren untersuchter Kohlenaschen wurden alle Linien, die im Spektrum des Standardes — der synthetischen Asche — nicht vorhanden waren, indentifiziert. Zum sicheren Beweis eines chemischen Elementes wurden immer wenigstens 2—3 Linien gefordert, und der ungefähre Gehalt einzelner Atomarten konnte nach der Zahl und nach der Intensität der Linien geschätzt werden.

Die Resultate ausgeführter spektrographischer Untersuchungen sind für verschiedene Kohlenaschen in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Kohlenasche	Gefundene Atomarten									
	Ti	Mn	Ni	Cr	V	Zn	Sn	Pb	Cu	B
Kolubara	+++	+++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+
Kosovo	+++	+++	++	+	+	++	±	++	+	++
Kičevo	+++	+++	++	+++	+++	+	±	±	-	
Kakanj „Nuss“	+++	++	+++	++	+++	+	±	±	+	
Kakanj „nasses taubes Gestein“	+++	++	+++	++	+	+	+	+	+	
Kakanj „trockenes taubes Gestein“	+++	++	+++	++	+	-	±	±	+	

+++ starke Linien, ++ mittelstarke Linien, + schwache Linien, ± sehr schwache Linien, - keine Linien.

Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, wurden in untersuchten Kohlenaschen folgende zehn chemische Mikroelemente: *Ti*, *Mn*, *Ni*, *Cr*, *V*, *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Cu* und *B* aufgefunden, die in der Tabelle mit der abfallenden Zahl der aufgenommenen Linien angeordnet sind. Nach der Zahl der Spektrallinien gefundener Elemente kann man die drei ersten angegebenen Atomarten, *Ti*, *Mn* und *Ni* als Träger der Hauptmasse der Spurenelemente in den untersuchten Aschen ansehen. Es soll dabei hervorgehoben werden, dass man eine erhöhte Intensität bestimmter Linien einiger von den angeführten Mikroelementen nur bei einigen von untersuchten Kohlenaschen feststellen konnte, worauf fassend man den Schluss ziehen kann, dass diese Aschen wahrscheinlich an diesen Elementen besonders reich sind, wie z. B. die Asche der Kohle Kičevo an *Cr* besonders und *V*, und die Asche der Kohle Kolubara an einer Anzahl verschiedener Elemente, an erster Stelle an *Cu*, für welches besonders starke Linien erhalten wurden, sowie an *Pb*, *Sn* und *Zn*.

Die Aschen der Gänge der Kohle Kakanj sind nicht besonders reich an gefundenen Mikroelementen, wobei einige von ihnen auch nicht bewiesen werden konnten.

Über die Anwesenheit der Elemente *In* und *Re* konnten bei einigen der untersuchten Kohlenaschen nur schwache Indikationen erhalten werden, wie z. B. für *In* in den Kohlen Kolubara und Kosovo und für *Re* in den Kohlen Kičevo und Kolubara, so dass ein sicherer Beweis dafür erst durch Anwendung einer speziellen Arbeitstechnik zu erbringen wäre.

Die Aschen der Gänge der Kohle Kakanj sind nicht besonders reich an gefundenen Mikroelementen, wobei einige von ihnen auch nicht bewiesen werden konnten.

ИЗВОД

МИКРОЕЛЕМЕНТИ У ДОМАЋИМ ПРИРОДНИМ
ПРОИЗВОДИМА И У ПЕПЕЛИМА И ТРОСКАМА. I.
КВАЛИТАТИВНА СПЕКТРОГРАФСКА АНАЛИЗА
ПЕПЕЛА НЕКИХ ДОМАЋИХ УГЉЕВА

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА И ВЕРЕ Ч. ШЋЕПАНОВИЋ

Предузета су у ширем обиму спектрографска испитивања микроелемената и њиховог међусобног односа у различитим домаћим природним производима, као напр. у стенама, рудном материјалу, јаловинама, фосилним материјама, као инфузоријској земљи и сличном, сировој нафти, битуминозним шкриљцима, угљевима, у различитим старим и новим троскама и у полетини.

Испитани су пепели лигнита Колубара, Косово, Кичево и Какањ и две фракције јаловине угља Какањ.

У пепелима испитиваних угљева и у јаловинама нађена су помоћу методе синтетичке стандардне пробе, поред уобичајених макроелемената, десет микроелемента, *Ti, Mn, Ni, Cr, V, Zn, Sn, Pb, Sn* и *B*, од којих се прва три, према броју одређених спектралних линија, могу сматрати носиоцима главне масе микроелемената у овим угљевима.

Поред тога добивене су извесне индикације о присуству *In* у угљевима Колубара и Косово и *Re* у угљевима Кичево и Колубара.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију

Примљено 15 јуна 1957

Завод за неорганску хемију
Београд

Литература

- 1) *Goldschmidt, V. M.*, *Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, **30**, 398 (1930)
- 2) *Goldschmidt, V. M.*, *Peters, Cl.*, *Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, **33**, 371 (1933)
- 3) *Клочко, М. А.*, *Наука и живот*, **2**, 26 (1947)
- 4) *Gustavson, P.*, *Архив за хемију*, **XXIII**, 23 (1951)
- 5) *Wein, M.*, *Кемиски вјестник (Архив за хемију и технологију)* **XV**, **XVI**, 136 (1941—2);
с. f. *Chem. Ztg.* **44**, 186 (1941)
- 6) *Chirside, R. C.*, *Cluley, H. J.*, *G. E. C. Journal*, **XIX**, 94 (1952)
- 7) *Шћепановић, В.*, *Хемиски преглед*, **V**, 126 (1954)
- 8) *Gott, G. B.*, *Nuait, D. G.*, *Beroni, E. P.*, *U. S. Geol. Survey Circ. № 22031*, (1952) и *C. A.* 1953, 6314 h.
- 9) *Појковић, А.*, *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)*, **10**, 305 (1954)
- 10) *Njegovan, N. N.*, *Архив за хемију*, **XX**, 152 (1948)
- 11) *Stadnichenko, T.*, *Murata, K. J.*, *Axelrod, J. M.*, *Science*, **112**, 109 (1950)
- 12) *Mukherjee, B.*, *Dutta, R.*, *Fuel*, **XXIX**, 190 (1952)
- 13) *Aubrey, K. V.*, *Fuel*, **XXXI**, 429 (1952)
- 14) *Banda, W. R.*, *Chemical Spectroscopy*. New York John Wiley & Sons Inc. 1946

MINOR CONSTITUENTS IN NATIVE NATURAL PRODUCTS, ASHES AND SLAGS. II.

VANADIUM CONTENT IN THE COAL ASH FROM THE RASHA COAL MINES*) **)

by

PANTA S. TUTUNDŽIĆ and VERA Č. ŠĆEPANOVIĆ

Faculty of Technology, Institut for Physical Chemistry and Electrochemistry;
Institut for Inorganic Chemistry, Beograd

(Received June 15, 1957)

Vanadium content was determined in the ash from the coal of the Rasha coal mines excavated in the so-called „new layer“, „old layer“, as well as from the Rasha mud. Spectrographic method was employed using standards made of pure silicon dioxide and of synthetic ash of a composition similar to that of the natural ash of the investigated coal (relative to the main constituents), with the addition of molybdenum as an internal standard.

It was established that the ash of the Rasha coal from the so-called „new layer“ contains more than 0.5 % of vanadium, while that from the other two sources contains less than 0.1 %. Consequently, the coal from the new layer is considerably enriched with vanadium.

It was shown that a quantitative spectrographic determination of vanadium in concentrations larger than 0.1 % can be successfully carried out, within the usual limits of error encountered in such determinations, with the standards based on pure silicon dioxide, instead of the synthetic ash, and when molybdenum is used as the internal standard.

Considering the considerable enrichment of the ash of the Rasha coal from the so-called „new layer“ and also the considerable amounts of that ash which appears as a by-product, it is possible to envisage an industrial exploitation of that ash for obtaining vanadium and its salts.

Vanadium can be of a special importance among the minor constituents contained in coal. Using qualitative spectrographic analysis, we have ascertained the presence of this element in the ash of a larger number of domestic coals from the mines of Bogovina, Despotovac, Vidnik, Jerma, Kakanj, Kolubara, Kičevo, Kost-

lac, Kosovo and Rasha (1). In the course of these investigations the number and intensity of vanadium spectral lines indicated that the ash of the Rasha coal is particularly enriched in vanadium.

The coal from Rasha is extensively used as a heat source in our industry and transport because of its relatively high caloric value as well as because of its abundance. Besides, the coal from Rasha is an important and almost essential component of the coking mixtures in the domestic coke production.

The presence of vanadium in a coal ash can be interesting and important from several different aspects. The ash formed in hearths upon coal combustion, and containing vanadium, can under certain circumstances provoke strong corrosion of the furnace lining (2). Beside the corrosive action of vanadium, there are some data indicating that the presence of vanadium can have considerable influence on the coking process (3). From the geological point of view the presence of vanadium can render information about the age of the particular coal concerned (4), while biology and biogeochemistry can use the same information for the study of the role of mineral components in the life and development of plants (5, 6).

The determination of vanadium in the ash of coals, mineral oils and related materials has been carried out by various methods comprising chemical analysis, colorimetry, polarography and spectrography. With the exception of spectrography, all those methods required certain rather complicated preliminary chemical preparations, and their application is often limited because of the influence of other elements present. The advantage of the spectrographic method is in its high sensitivity which, with the application of modern apparatus of high dispersion and modern techniques, enables a direct determination of microelements in ashes, without any preliminary chemical treatment and in a relatively simple and reliable manner.

Out of a variety of methods for spectrographic determination of vanadium in different materials, we have applied the method of diluting the investigated sample with silicon dioxide in order to diminish the influence of the matrix. Thus, we have avoided the use of the synthetic standard sample method, whose application is connected with considerable difficulty when materials are investigated which contain a larger number of different components, as it is the case with the coal ash. *Shavrin* suggested (7) that in such cases and for materials which already contain silicon dioxide as a natural constituent, standards should be made based on pure silicon dioxide, and that also the material to be analyzed should be diluted by pure silicon dioxide in ratios 1:1, 1:4 to 1:8, depending on the composition of the material. He used that method for vanadium determination first in copper bearing sandstones and then in titanomagnetite, introducing molybdenum as the internal standard. *Anderson and Hughes* (8) also applied the method of dilution by silicon-

known concentrations of vanadium. Instead, they used a special matrix which in itself was ash. They only partly investigated the influence of the elements of the matrix. Analyzing the titanium-magnetite, *Shavrin* investigated the influence of each of the constituents separately, i. e. TiO_2 , CaO , MgO and Fe_2O_3 , on the intensity ratio of the spectral lines of the analytical pair V/Mo . *Anderson* and *Hughes* also limited their investigation of the influence of the matrix, to two mixtures containing Al_2O_3 and Fe_2O_3 on one side and CaO , MgO and $NaCl$ on the other.

In order to carry out a systematic investigation of the influence of all major element-constituents of the ash, as well as the adequacy of the method of dilution with silicon dioxide and the use of pure silicon dioxide as matrix in making standards, we have made for our investigations of vanadium in the ash of the Rasha coal, the standards both of pure silicon dioxide and of a synthetic ash of a composition quite similar to that of the investigated ash samples.

Chemical analysis of ash of a sample of the Rasha coal, numbered as 201—91***) revealed the major constituents shown in table 1.

Table 1

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_2
8.5%	15.0%	16.5%	21.1%	5.4%	27.3%

Following that composition of the ash of the Rasha coal, we have prepared synthetic ash of the composition shown in table 2.

Table 2

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_2	Na_2C_2O	K_2CO_3	(Na_2O)	(K_2O)
8.5%	15.5%	16.5%	20.0%	7.5%	28.6%	0.2%	0.014%	(0.12%)	(0.097%)

A preliminary semi-quantitative analysis has established that the investigated ash of the Rasha coal contains about 0.5% of vanadium and this was a reference point for making standards for the quantitative spectrographic analysis on the two basis mentioned above. One standard was made based on pure silicon dioxide and having vanadium contents of 0.3, 0.6, and 1%, while the other was based on the synthetic ash of the composition shown in table 2 and contained the same concentrations of vanadium. Molybdenum was used as the internal standard in these investigations, for titanium was unsuitable because of its presence in the investigated ash in the concentrations which made its use as the internal standard impossible. The spectral lines at 3110.7 Å for vanadium and 3112.2 Å for molybdenum were used as the analytical pair. Molybdenum was in the form of $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ —analytical reagent quality, and was added to pure silicon dioxide to the concentration

***) The sample was obtained from the Institut für ...
Received by the courtesy of the Director Mr. F. ...

of 3%. This mixture was then added in 1:3 ratio to the standard samples of known vanadium concentrations as well as to samples of the investigated ash.

All samples were first well pulverized in an achat dish and then, after being weighed and mixed with additives, they were homogenized by stirring in a smooth ceramic dish with an achat pestle. The standards thus prepared, as well as the pulverized ash samples were placed into crater of the graphite electrodes. The electrodes used were 6 mm in diameter. The crater of the lower electrode was 3 mm in diameter and 2 mm deep. The edges around the crater were machined to the form of a flattened cone, its smaller circle being 3.2 mm in diameter. The free end of the upper electrode was also machined into a flattened cone with the smaller circle 3.2 mm in diameter. The spectrographic investigation was carried out on the large Hilger spectrograph, with the slit adjusted to 0.03 mm, the distance between the electrodes adjusted to 6 mm and using the current of 7 ± 0.5 amp.****) The recording was done on Ilford—Ordinary plates with an exposure of 60 sec, which provided for a complete combustion of the samples. The spectral region covered was between 2600 and 4000 Å. Line intensities were measured on Hilger microphotometer and the obtained analytical curves are shown in fig. 1.

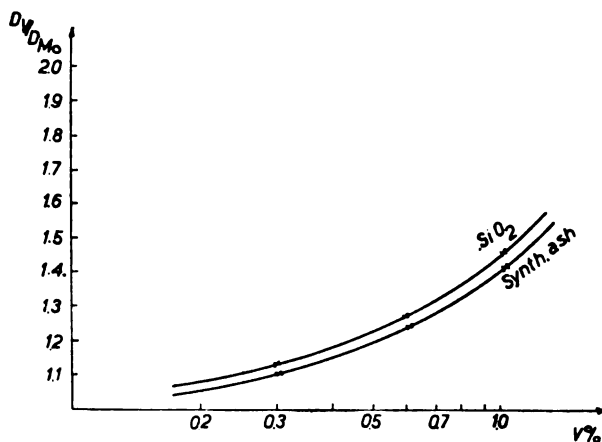


Figure 1

From the shape of the curves it is possible to conclude that the influence of the ash matrix falls within the limits of the usual error of spectrographic determinations. Hence, for the concentrations of vanadium larger than 0.2%, pure silicon dioxide can be used for the preparation of standards instead of the complicated standard based on a synthetic ash. It can be seen from the position of the curves that larger deviations arise for vanadium concentrations below 0.2% indicating a stronger influence of the ash matrix. In this lower concentration range that influence could possibly be reduced by increasing the ratio of dilution with silicon dioxide to 1:4 or 1:5.

****) The authors are indebted to Professor P. Savič for his readiness to make the apparatus and material of the Spectrographic Department of the Laboratory for Physical Chemistry of the Nuclear Research Institute, Boris

The vanadium content of the ash of the Rasha coal was also determined by the volumetric redox titration with ferrous sulphate, using diphenylamine as indicator. A simultaneous volumetric determination of chromium was effected and a chromium content of about 0.3% was found in the same ash sample.

All the obtained results are presented in table 3. They are in fair agreement, the differences being within the limits of error acceptable for the applied methods.

Table 3

The vanadium content of the ash of the Rasha coal from the „new layer“, 201-S-I

Spectrographically by the standard on the basis of		Volumetrically
synthetic ash	pure SiO ₂	
0,57 %	0,52 %	0,54 %

Beside the sample 201-S-I of the Rasha ash, resulting from the combustion of coal from the so-called „new layer“, the vanadium content of two other samples of ash were investigated: one sample from the coal excavated in the old layer and bearing the notation *K. M.*, and one sample of the Rasha mud. Vanadium concentrations in both samples were below 0.1%.

According to the reported investigations it is possible to conclude that the ash of the Rasha coal from the so-called „new layer“ is considerably enriched in vanadium. Besides the harmful aspects of the presence of this microelement in considerable amounts in the coal, regarding the corrosion of the furnace hearths or the influence of coking of various mixtures, it is possible to foresee an industrial exploitation of this ash for obtaining vanadium, since considerable amounts of this ash containing over 0.5% of vanadium are presently discarded as a by-product.

И з в о д

МИКРОЕЛЕМЕНТИ У ДОМАЋИМ ПРИРОДНИМ
ПРОИЗВОДИМА И ПЕПЕЛИМА И ТРОСКАМА. II.

ВАНАДИЈУМ У ПЕПЕЛУ УГЉА РАША

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА И ВЕРЕ Ч. ШЋЕПАНОВИЋ

У пепелима угља Раша из тзв. „новог слоја“, угља из старог слоја и муља Раша одређен је ванадијум квантитативном спектрографском методом помоћу еталона израђених на основи чистог силицијумдиоксида и на основи синтетичког пепела приближног састава у погледу макроелемената природном пепелу испитаног угља, уз додаток мољбдена као унутрашњег стандарда.

Утврђено је да пепео угља Раша из тзв. „новог слоја“ садржи преко 0.5% ванадијума, док је његов садржај у осталим двема врстама пепела испод 0.1%, т.е. чега процијене да је угљ из „новог“ слоја знатно обогаћен ванадијумом.

Показало се да се квантитативно спектрографско одређивање ванадијума при концентрацијама већим од 0.2% може, са уобичајеним грешкама спектрографског одређивања, изводити са еталонима израђеним на основи од чистог силицијумдиоксида, наместо од синтетичког пепела, уз разблаживање узорака чистим силицијумдиоксидом, применом мољбдена као унутрашњег стандарда.

С обзиром на знатну обогаћеност пепела угља Раша из тзв. „новог слоја“ и на знатне количине пепела који се појављује као споредан производ, може се помишљати на индустријско коришћење овог пепела за добијање ванадијума и његових соли.

Технолошки факултет

Завод за физичку хемију и електрохемију
Завод за неорганску хемију
Београд

Примљено 15 јуна 1957

Библиографија

- 1) *Тутунџић, П. С., Шћепановић, В. Ч.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **23-24**, 473 (1958—1959)
- 2) *Evans, C. T.*, Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Pub., 108, 1950.
- 3) *Pavlović, G.*, private reference
- 4) *Каченков, С. В.*, Доклади Акад. Наук СССР, **62**, 361 (1948)
- 5) *Саттон, Н. Л.*, Am. J. Sci **250**, 735 (1952)
- 6) *Ошироумов, Е. А., Силма, О. М.*, Доклади Акад. Наук СССР, **86**, 365 (1952)
- 7) *Шаврин, А. М.*, Извест. Акад. Наук СССР, Сер. Физ., **14**, 673 (1950)
- 8) *W. Hughes*, N. K., Anal. Chem., **23**, 1358 (1951)

MINOR CONSTITUENTS IN NATIVE NATURAL PRODUCTS, ASHES AND SLAGS. III.

TRACE ELEMENTS IN ASHES OF NATIVE COALS OF VARIOUS AGE*) (**)

by

PANTA S. TUTUNDŽIĆ and VERA Č. ŠČEPANOVIĆ

Faculty of Technology, Institut for Physical Chemistry and Electrochemistry;
Institut for Inorganic Chemistry, Beograd

(Received February 10, 1958)

Spectrographic investigation was carried out of the hard coals from the Jerma, Rasha, Rtanj and Ranovac mines, as well of brown coals from Bogovina, Vrdnik, Stamnica, Plevlje and Rasna and the lignites from Despotovac, Dimitrovgrad, Kostolac and Negotin on Vardar, in search of 47 various minor constituents. The following 27 trace elements were detected: *Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As* and *Sb*. In the investigated coals all the elements of the first, second, sixth and thirteenth group of the periodic system according to *Werner*, were found.

Ashes of most of the investigated coals contained *Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co* and *Mo* and these seven minor constituents, headed with titanium, could be described as a kind of carriers of the main body of minor constituents in the ashes of native coals of varying age investigated so far. From the group of very rare elements special attention is attracted to the presence and enrichment of *Ge, Ga* and *In*.

If the accumulation of the minor constituents is observed as a function of the age of the coal they originate from, one can deduce that in general older coals have a higher degree of enrichment in minor constituents. Young coals from Negotin on Vardar and from Despotovac are exceptional in this respect. The coal from the Rasha coal mines has the largest variety and enrichment in trace-elements of all the coals investigated.

According to the couple *Noddack*, all chemical elements are always present in trace-amounts in all minerals, each element having a certain statistical limiting concentration below which it is present everywhere. This concentration of general presence amounts e. g. for iron to $2,5 \cdot 10^{-2} \%$, for molybdenum to $10^{-5} \%$, for rhenium to $7 \cdot 10^{-9} \%$ etc.

*) Reported at the VI Convention of Chemists of the PR of Yugoslavia, 1957.

The investigations of the constitution of coal ashes have shown that the concentration of many rare elements, which constitute 0.1 % of the earth crust — beside the 15 elements, constituting 99.9 % — is much higher in the coal ashes than is their concentration of general presence. The enrichment coefficients of some rare elements reach sometimes values of over 10.000 and in such cases the coal ash can serve as an ore and be exploited for obtaining the element concerned (1). Examples of such cases are found in uranium and germanium, which are presently obtained commercially from coal ashes (2, 3, 4, 5). In our previous communications (6, 7) a detailed discussion of the scientific and practical aspects of the phenomenon of enrichment in rare elements of coal ashes was given. Also, the analysis of the content of rare elements in some native coal ashes was presented.

Our first investigations (6, 7) comprised primarily some sorts of our youngest coals because of the fact that just the younger formations — the lignites, are most abundant in Yugoslavia. However, it was subsequently realized that a systematic and detailed study of the appearance of minor constituents in native coals must take into account all sorts of coal as well as many more chemical elements which were present there.

Our more recent investigations were oriented towards 47 atomic species, beside the ten which are the major constituents of a coal ash. In the majority of native coals we have detected the presence of 27 atomic species. The purpose of this communication is to report the results of the investigations of the hard coal ash from Jerma, Rasha, Rtanj and Ranovac mines, of the brown coals from Bogovina, Vrdnik, Stannica, Plevlje and Rasna and of the lignites from Depotovac, Dimitrovgrad, Kostolac and Negotin on Vardar.

A similar procedure to that reported earlier (6, 7) was used for obtaining ash samples for the spectrographic investigations. The coal was burnt in a thin layer in shallow dishes placed into electric ovens and heated carefully to 400°, to avoid the loss of possibly present volatile elements at higher temperatures. Mean samples of the investigated coals were primarily used. The combustion of 100 *gms* of coals rendered 10—35 *gms* of ash. Prior to use, the ash was homogenized by careful stirring and grinding in an achat dish. Fifty milligrams of each sample prepared in this way was used for spectrographic analysis.

The spectrographic analysis was carried out by the previously described method of synthetic ash standards (6, 7), combined with the persistent lines method according to *Meggors and Scribner* (8). The spectral region encompassed was considerably extended relative to previous investigations and covered the range between 2000 and 10000 Å. This fact provided for the possibility of detecting several interesting minor constituents more. Large automatic Hilger spectrograph was used for the spectrographic investigations.*) The excitation was effected by a DC arc between graphite electrodes, this having been recommended as the best source for detecting minor constituents (9). The crater of the lower electrode was always filled with approx. 50 *mg* of homogenized ash.

*) We should like to use this opportunity to express our gratitude to Professor P. Savić, for the use of the spectrograph in the Department of the I. I.

For recording in the ultra-violet between 2000 and 2350 Å specially sensibilised, emulsions of the Ilford Q_1 plates were used with a much longer exposure of 3 minutes. The ultraviolet region between 2350 and 4000 Å as well as the visible spectrum between 4000 and 7500 Å was taken on the ordinary panchromatic emulsion with a much shorter exposure time i. e. 15 sec. Gewaert emulsions were used for the infra-red, which, combined with an exposure time of 3 min, made the recording possible up to 10.000 Å.

Beside the major constituents of the ashes, 27 out of the 47 minor constituents investigated were detected with certainty. Those were: *Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As* and *Sb*.

The results of these investigations arranged according to the periodic system of chemical elements of *Werner*, are presented in table 1.

Some of the investigated coals contain all chemical elements of the first group of the periodic system i. e. *H, Li, Na, K, Rb* and *Cs* except the radioactive francium. Considering the high spectral sensitivity in detection of alkaline metals, the presence of their lines in the spectrum of ashes does not necessarily imply any particular enrichment of the ash in these elements. The exceptions are lithium and cesium contents in the ash of the coals from Jerma and Rtanj mines.

Similarly, all the elements of the second group of the periodic system, except the radioactive radium, i. e. *Be, Mg, Ca, Sr* and *Ba*, are found in the ash of the investigated coals. Beside calcium and magnesium, which represent the main constituents of the coal ashes, some of the native coal ashes are enriched in certain chemical elements of the second group, as e. g. Rasha coal with beryllium, Jerma, Rasha, Rtanj and Pevlje coals with strontium and Bogovina, Pevlje and Dimitrovgrad coal with barium.

The presence of the elements of the third group of the periodic system i. e. *Sc, Y, Ac* and the rare earths (*La, Ce* and *Eu* being searched for), could not be detected in any of the investigated ashes. This does not necessarily mean that they are not present there, since the spectrographic detection of these elements was in most cases impossible because of the presence of the CN-bands.

In the fourth group of elements, i. e. *Ti, Zr, Hf* and *Th*, only the first two were investigated and only titanium is found with certainty. According to the intensity and number of the spectral lines of titanium one could deduce that in the majority of the investigated ashes it was present in relatively higher concentrations. In some samples the concentration of titanium reached the order of 1%. This can be explained by the fact that titanium is one of the fifteen most abundant elements in the earth crust.

From the fifth group of elements, i. e. *V, Nb, Ta* and *Pa*, the first two were investigated and only vanadium was the only one

Table 1

Ash of the coal	Detected elements according to the periodic system of Werner																		
	I			II			IV		V		VI			VII	IX	X			
	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Ti	Zr	V	Cr	Mo	W	Mn	Co	Ni				
Jerma	++	+	++	—	++	+	+++	—	+++	+++	++	++	+++	++	++				
Jerma shale	+	±	+	—	++	+	++	—	++	++	—	—	++	+	++				
Rasha „new layer“	±	±	+	++	++	+	++	—	+++	+++	++	—	+	±	+				
Rtanj VI layer	±	+	++	—	++	+	+++	—	++	+++	++	±	+++	+	++				
Rtanj X layer	+	+	++	—	++	+	+++	—	+++	+++	++	+	+++	++	++				
Ranovac	±	+	±	±	—	++	++	—	+++	+++	+++	+	+++	+++	++				
Vrdnik	±	±	+	±	++	++	+++	±	++	+++	+	—	+++	+++	+++				
Stamnica	+	+	+	±	+	++	++	—	+++	+++	++	+	++	+++	+				
Bogovina	±	±	—	±	++	++	++	—	++	++	+	—	+	±	++				
Đevlje klas.	—	±	+	—	+	++	++	—	±	+	±	—	++	+	++				
Đevlje chunk	—	—	±	±	++	++	+++	±	±	±	—	—	++	±	+				
lasna	±	—	—	+	++	++	+	—	+	++	—	—	+++	++	++				
Respotovac	+	—	±	±	++	++	++	±	+	++	±	—	++	+	++				
Đimitrovgrad	—	—	—	—	+	++	+	—	+	+	±	—	++	+	++				
Čostolac	±	—	±	—	+	++	+	—	±	+	±	—	+++	±	—				
Jegetin on Vardar	±	±	+	—	+	+	+++	—	+++	+++	—	+	+++	+	++				

LEGEND: +++ very strong lines; ++ strong lines; + weak lines; ± very weak lines; — no lines.

Table 1

.sh of the coal	Detected elements according to the periodic system of Werner														
	XI		XII		XIII			XIV			XV				
	Cu	Ag	Zn	B	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb			
ia	+	-	-	++	++	-	-	-	-	++	-	-			
ia shale	±	-	-	+	±	-	-	-	-	++	-	-			
ha „new layer“	+	++	±	+++	++	±	+	+	++	+++	-	-			
nj VI layer	+	-	±	+++	++	+	-	+	+	++	-	-			
nj X layer	+	-	+	+++	++	-	-	+	+	++	-	-			
iovac	+	++	+++	+++	++	±	-	++	+	+++	+	+			
lnik	+	-	±	+++	-	-	-	-	-	+	-	-			
mnica	+	++	+	++	-	-	-	-	-	++	-	-			
govina	-	±	++	+++	-	-	-	±	±	+	-	-			
:vije klas.	-	+	++	++	±	-	-	-	-	-	-	-			
:vije chunk	-	-	+	++	-	-	-	±	-	-	-	-			
sna	±	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-			
:spotovac	±	-	+	+++	-	-	-	-	-	-	-	-			
imitrovgrad	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-			
ostojac	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-			
legotin on Vardar	±	-	-	+++	+	-	-	-	+	++	-	-			

mines contains about 0,5—0,8% of vanadium. Present investigations have shown that ash from the coals of Jerma, Rtanj, Stannica, Ranovac and Negotin on Vardar mines had similar vanadium contents.

All the elements of the sixth group of the periodic system of *Werner* i. e. *Cr*, *Mo*, *W* and *U* were found in the investigated ashes, uranium being detected by other methods as well. It appears that ash from the coals of Jerma, Rasha, Rtanj, Vrdnik, Stannica, Ranovac and Negotin on Vardar mines is considerably enriched in chromium, whose concentration e. g. in the ash of the Rasha coal, as determined by the quantitative spectrographic method, amounts to about 0,3%. The Rasha, Rtanj and Ranovac coal ashes are apparently molybdenum enriched.

From the elements of the seventh group, i. e. *Mn*, *Tc* and *Re*, only manganese and rhenium were investigated. Considerable manganese enrichment was positively found in all the investigated coal ashes except that of the Rasha and Bogovina coal.

Among the elements of the ninth group, i. e. *Co*, *Rh* and *Ir*, only cobalt was detected. According to the intensity of the recorded spectral lines the largest amount of cobalt is found in the ashes of Vrdnik, Rtanj, Stannica and Ranovac coals.

Nickel was the only element of the tenth group (*Ni*, *Pd* and *Pt*) that could be detected and its presence was particularly pronounced in the ashes of the coals from Vrdnik, Rtanj, Rasha, Dimitrograd and Negotin on Vardar.

Among the elements of the eleventh group, i. e. *Cu*, *Ag* and *Au*, copper and silver were detected and it appears that the coal ashes from Rasha, Stannica and Ranovac are enriched to a certain extent with those elements.

In the twelfth group of elements (*Zn*, *Cd*, *Hg*) only zinc could be detected. Some degree of enrichment appears to be attained by the Bogovina and Ranovac coal ashes.

Similarly to the first and the second group, the thirteenth group of elements i. e. *B*, *Al*, *Ga*, *In* and *Tl*, is fully present in the investigated coal ashes. The presence of boron in the coal is considered almost a normal phenomenon, while some interest may be found in the presence of the rare elements, such as *Ga*, *In* and *Tl*, which had been detected earlier in many foreign coals. As evident from table 1, the degree of enrichment with these rare elements is usually higher in the oldest native coals, although gallium appears in the ash of the youngest native lignite, i. e. Negotin on Vardar lignite as well.

All the elements of the fourteenth group, i. e. *C*, *Si*, *Ge*, *Sn* and *Pb* are also present in the investigated coal ashes. Most interesting among those is undoubtedly the rare element germanium.

In the fifteenth group of elements (*N, P, As, Sb* and *Bi*) the investigation was limited to *As, Sb* and *Bi*. Only *As* and *Sb* were detected in the ash of the Ranovac coal, arsenic being known to appear together with germanium in coal ash.

Chemical elements of the sixteenth group, i. e. *O, S, Se, Te* and *Po*, of the seventeenth group, i. e. *F, Cl, Br* and *J*, as well as those of the eighteenth group, i. e. *He, Ne, Ar, Kr, X* and *Rn* were outside the scope of the present investigation.

As evident from the results of these investigations there is a definite trend in the presence of some trace constituents in the majority of the investigated native coal ashes. The most pronounced is the presence of titanium which is followed further by *V, Cr, Mn, Ni, Co* and *Mo*. These seven minor constituents, headed by titanium, can be considered to be some sort of carriers of the bulk of minor constituents in the ashes of the native coals of varying age that were investigated so far.

Among the rare elements, special attention is attracted also by the presence and enrichment of *Ge, Ga* and *In* in the ashes of the investigated native coals.

In regard to the problem of accumulation of the minor constituents in coals as a function of the the age of the latter it could be deduced that in general the accumulation is higher in the older coal. This generalisation is not quite accurate if the results of the investigation of Negotin on Vardar and Bogovina coal ashes are taken into account. As far as the enrichment in minor constituents is concerned the Rasha coal ash is quite outstanding among all the investigated coal ashes. It is a real ore of various rare and precious elements. The appearance of such a large number of minor constituents in relatively high concentrations renders an explanation of the fact that the results of the chemical analysis of the Rasha ash on major constituents add up to a value of only 93,75%.

Considering that extensive further work on this subject is in progress the discussion about the biochemical and structural implications of the appearance, distribution and enrichment of minor constituents in the coal ashes will be given at a later instance.

ИЗВОД

МИКРОЕЛЕМЕНТИ У ДОМАЋИМ ПРИРОДНИМ
ПРОИЗВОДИМА И ПЕПЕЛИМА И ТРОСКАМА. III.
МИКРОЕЛЕМЕНТИ У ПЕПЕЛИМА ДОМАЋИХ УГЉЕВА
РАЗЛИЧИТЕ СТАРОСТИ

од

ПАНТЕ С. ТУТУНЦИЋА и ВЕРЕ Ч. ШЋЕПАНОВИЋ

Спектрографски су испитани камени угљеви Јерма, Раша, Ртањ и Рановац, мрки угљеви Боговина, Врдник, Стамница, Плевље и Расна и лигнити Деспотовац, Димитровград, Костолац и Неготин на Вардару на 47 врста микроелемената, од којих је нађено 27 врста *Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As* и *Sb*.

У испитаним угљевима нађени су сви елементи прве, друге, шесте и тринаесте групе периодног система по *Werneru*.

У пепелима већине испитаних угљева нађени су *Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co* и *Mo* и ових седам микроелемената, на челу са титаном, могли би се означити неком врстом носилаца главне масе микроелемената у пепелима досада испитаних домаћих угљева разног доба старости. Од врло ретких елемената привлачи нарочиту пажњу присуство и обogaћење *Ge, Ga* и *In*.

У погледу накупљања микроелемената у угљевима у вези са њиховом старошћу може се извести закључак да су уопште узевши старији угљеви у већој мери обogaћени разним микроелементима, при чему млади угљеви Неготин на Вардару и Деспотовац претстављају изузетак. По разноврсности и обogaћењу микроелемената, од свих испитаних угљева највише се истичу пепели угља Раша.

Технолошки факултет

Завод за физичку хемију и електрохемију

Завод за неорганску хемију
Београд

Примљено 10 фебруара 1958

Bibliography

- 1) *Клочко, А. М.*, Наука и Живњ 2, 26 (1947)
- 2) *Lexow, S. G., Maneschi, E. P.*, Anales asoic. quum Argentina, 38, 225 (1950)
- 3) *Powell, A. R. et al.*, J. App. chem., 1, 541 (1951)
- 4) *Crawley, R. H. A.*, Nature (London), 175, 291 (1955)
- 5) *Headlee, A. J. W., Hunter, R. G.*, Ind. Eng. chem., 45, 548 (1953)
- 6) *Туйунџић, П. С., Шћейановић, В. Ч.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd) 23—24, 473 (1958—59)
- 7) *Туйунџић, П. С., Шћейановић, В. Ч.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull.

О ДЕЈСТВУ АЦЕТОНСКОГ РАСТВОРА КАЛИЈУМПЕРМАНГАНАТА НА ДИКАРБОНСКЕ КИСЕЛИНЕ

од

ДРАГОМИРА К. ВИТОРОВИЋА, МИЛИЦЕ В. ЂУРИЧИЋ
и ЉУБИНКЕ Б. ЂОРЂЕВИЋ

Оксидацију ацетонским раствором калијумперманганата применили су недавно *Стефановић* и *Вишоровић* за проучавање структуре органске материје парафинских шкриљаца (1). При овим студијама констатовано је да се као интермедијарни или крајњи производ оксидације добива низ монокарбонских, дикарбонских и вероватно поликарбонских киселина које нису раније доказане у деградационим производима шкриљаца.

Пошто је поменути рад био оријентационог карактера и имао за циљ да само квалитативно испита могућност примене ове методе за проучавање природе керогена, приступили смо испитивању парафинских шкриљаца разних локалитета да бисмо утврдили утицај различних фактора, количине перманганата, трајања оксидације и другог, на принос и особине оксидационих производа. У оквиру ових радова било је потребно проучити дејство ацетонског раствора калијумперманганата под условима који се примењују при студијама керогена, на различне класе дефинисаних органских једињења, нарочито на дикарбонске киселине, за које претпостављамо да се могу јављати у производима или као интермедијарни производи оксидативне деградације самих шкриљаца.

Од дефинисаних производа досада су ацетонским раствором калијумперманганата третиране незасићене масне киселине (2), естри засићених масних киселина (2), чаулмугрова и хиднокарпна киселина (3) и други.

У овоме раду дајемо резултате о дејству ацетонског раствора калијумперманганата на оксалну, глутарну, адипинску и себацинску киселину.

У литератури су дати многи подаци о дејству различних оксидационих средстава на оксалну киселину. Према наводима аутора она је постојана према алкалном раствору калијумперманганата (4); у киселој средини, у присуству сумпорне или хлороводоничне киселине, оксална киселина се калијумперманганатом

О оксидацији глутарне киселине калијумперманганатом у киселој средини нема података; оксидацијом у алкалној средини под одређеним условима 57,7% угљеника глутарне киселине оксидује се у угљендиоксид, а 41,1% у оксалну киселину (6).

Оксидацијом адипинске киселине калијумперманганатом у алкалној средини под одређеним условима *Randall* и сар. (6) добивају 58,6% угљеника као угљендиоксид, а 41,8% као оксалну киселину.

Carrete (7) оксидује себацинску киселину калијумперманганатом у неутралној и киселој средини; у оба случаја он добива исте резултате: себацинска киселина се потпуно оксидује, а као производи се добивају ћилибарна, глутарна и адипинска киселина.

У нашим испитивањима оксидоване су оксална, глутарна, адипинска и себацинска киселина ацетонским раствором калијумперманганата (20 g киселине, 300 g $KMnO_4$, загревано у ацетону за 48 часова). При томе се оксална киселина потпуно оксидује до угљендиоксида, а глутарна, адипинска и себацинска киселина се највећим делом не мењају; глутарна киселина је регенерисана у приносу од 86,40%, адипинска у приносу од 97,65%, а себацинска у приносу од 77,90%.

Експериментални део

Ацетон је пречишћаван кувањем с калијумперманганатом, затим је сушен анх. калцијумхлоридом и предестилован. Калијумперманганат је употребљаван као фини прах.

При свим огледима служили смо се истим поступком. Смесу киселине и ацетона загревали смо да благо кључа и при сталном мешању додавали чврст перманганат мало по мало у року од 9 часова; нове количине перманганата додаване су тек пошто се евентуално бурна реакција стиша. Пошто је сав перманганат додат загревање смо наставили још 39 часова. Огледе смо изводили у балону с округлим дном, запремине 1000 ml, с два гљачана грлића од којих је један нарочитог наставка снабдевен механичком мешалицом са живиним затварачем и усправним кондензатором с калцијумхлоридном цеви. Перманганат смо додавали из крушкастог суда с повијеним грлићем причвршћеног за други отвор балона. Овако радећи избегава се губитак ацетона при додавању перманганата.

После 48 часова удаљавали смо највећи део ацетона дестилацијом, затим смо балон хладили споља ледом и најзад смеси додавали толику количину ледене воде да се може без тешкоће мешати. Затим је вршена редукција вишка перманганата и мангандиоксида сумпордиоксидом, при чему смо смесу хладили ледом и стално мешали.

Редукованој смеси смо додавали хлороводоничну киселину (1:1) и оксидационе производе екстраховали етром, па их одвајали једне од других и идентификовали тачкама топљења, киселинским и сапонификационим бројевима.

С обзиром да употребљени ацетон и поред пречишћавања није био потпуно хемијски чист, вршили смо истовремено и контролне огледе под идентичним условима ради евентуалног уношења корекције.

а) Оксална киселина

20,00 g анх. оксалне киселине
300 g калијумпер-

По додатку перманганата раствор се пенуша.

После сушења етарског екстракта и удаљавања растварача оксална киселина није доказана у оксидационом производу; дакле, она је под условима експеримента потпуно оксидована до угљендиоксида.

б) Глутарна киселина

20,00 g глутарне киселине (В. Д. Н.); еквивалент ове киселине је 66,92 (теоријски 66,00). Овај податак је узет у обзир при обрачунавању приноса регенерисане киселине.

300 g калијумперманганата

400 ml ацетона

После сушења етарског екстракта и удаљавања растварача, добијено је 16,53 g сирове киселине. Киселински број сировог производа је 819,4 а еквивалент 68,40 (теоријске вредности за глутарну киселину су $Kb=848,5$, $E=66,00$).

Супстанца је прекристалисана из хлороформа; добијени су бели игличасти кристали т. т. $97-97,5^{\circ}$ (т. т. глутарне киселине је 97°). Киселински број кристалне супстанце је 848,3 а еквивалент 66,01. Под претпоставком да се мрка сирова киселина састоји углавном од глутарне киселине и примеса, на основу еквивалента израчунат је садржај чисте, непромењене глутарне киселине. Он износи 16,18 g (80,92 % од употребљене количине).

Заостали водени раствор испарен је до сува, остатак је испарен и екстрахован апс. метилалкохолном. После удаљавања алкохола добијен је чврст остатак који је растворен у мало воде и после закисељавања хлороводоничном киселином екстрахован етром. Етарски екстракт је осушен и стар удаљен. Добивено је још 1,4 g сирове глутарне киселине која је пречишћена из хлороформа ($Kb=787,1$, $E=71,15$). После поновљеног прекристалисања т. т. киселине је 93° . На основу еквивалента сировог производа (83,66) израчунат је садржај чисте накнадно регенерисане киселине: 1,1 g (5,48 % од ползаве киселине).

Према томе, регенерисано је укупно 17,9 g глутарне киселине (86,40 % од употребљене количине).

в) Адипинска киселина

20,00 g адипинске киселине (В. Д. Н., најмање 99 % киселине)

300 g калијумперманганата

400 ml ацетона.

После редукције сумпордиоксидом у смеси је заостала извесна количина талога који је одвојен цеђењем. Раствор (а) и талог (б) посебно су третирани.

а) Закисељени раствор је екстрахован етром; после сушења и удаљавања растварача добијено је 16,63 g чврсте мрке супстанце киселинског броја 767,0 и еквивалент 78,05 (адипинска киселина $Kb=767,0$, $E=73,00$). Пречишћавањем из воде добијена је кристална супстанца т. т. 152° (т. т. адипинске киселине је $151-153^{\circ}$), $Kb=763,3$, а $E=73,36$. Под претпоставком да се сирова супстанца састоји само од адипинске киселине и примеса, израчунат је садржај чисте адипинске киселине; он износи 15,55 g.

б) Талог је осушен и екстрахован апс. етилалкохолном у Soxhlet-овом апарату. Растварач је удаљен под смањеним притиском; заостаје 6,18 g мрке уљасте супстанце пријатног етарског мириса. Супстанца је фракционо дестилувана под смањеним притиском; у интервалу од $113-115^{\circ}$ (4 mm Hg) предстиловало је 5,51 g безбојне течне супстанце; остатак у балону је 0,47 g није даље испитиван; губитак 0,20 g. Средња вредност сапонификационог броја дестилата је 554,8 (Sb диетилестра адипинске киселине је 554,4). Киселина добијена сапонификацијом има т. т. 152° , а еквивалент 71,00. 5,51 g добијеног естра адипинске киселине еквивалент је 3,08 g

г) Себацинска киселина

20,00 g себацинске киселине (В. Д. Н., најмање 98 % киселине)
300 g калијумперманганата
400 ml ацетона

Себацинска киселина је третирана на исти начин као и друге киселине. После редукције вишка перманганата и мангандиоксида, раствору смо додали хлороводоничну киселину (1:1) и заједно с талогом екстраховали стром. Етарски екстракт сушен је и концентрован на малу запремину.

Ради удаљавања киселина које су растворне у води (евентуалних деградационих производа) од непромењене себацинске киселине, етарски раствор је екстрахован с 200 ml воде (10 пута са по 20 ml). Етарски раствор (а) и водени екстракт (б) посебно су испитивани.

а) Етарски раствор је осушен; после удаљавања етра добивено је 18,14 g мрке супстанце киселинског броја 476,0 еквивалента 117,60 (теоријска вредност за чисту себацинску киселину је $Kb = 554,4$, $E = 101,20$). Супстанца је прекристалисана из воде; добивени су сјајни бели кристали т. т. 131,5° (т. т. себацинске киселине је 133°). Киселински број кристалне супстанца је 553,4, а еквивалент 101,20. Ако се претпостави да се сирова супстанца састоји само од себацинске киселине и примеса, на основу еквивалента се израчунава садржај себацинске киселине у смеси: 15,58 g одн. 77,90 % од полазне количине.

б) Из воденог раствора изоловано је 6,11 g сирове киселине $Kb = 642,8$, $E = 87,11$. После естерификовања диазометаном, добивени метилестри су фракционо дестиловани под смањеним притиском; добивене су 4 фракције којима су одређени сапонификациони бројеви; изолованим киселинама одређене су тачке топљења и еквиваленти. Естри су и анализирани (C, H). Услови дестилације као и резултати испитивања приказани су у таблици 1.

Таблица 1 Table

Фракција Fraction	Интервал кључања Boiling range	Принос Yield g	Фракције естара Ester fractions			Изоловане кис. Isolated acids	
			Sb	% C	% H	Еквивалент Equivalent	т. т. - м. п.
1	98—102°/15 mm	1,33	689,1	53,59	7,64	67,27	123—126°
2	108—110°/15 mm	1,26	628,9	56,21	8,34	75,05	110,5°
3	160—165°/4 mm	0,84	464,3	58,59	8,15	106,60	104°
4	165—171,5°/4 mm	0,80	452,7	59,06	8,18	107,90	104—105°

Остатак у балону после дестилације 0,65 g.

И з в о д

Да би се утврдило дејство ацетонског раствора калијумперманганата на дикарбонске киселине за које се претпоставља да се јављају у производима, или у интермедијарним производима оксидативне деградације керогена парафинских шкриљаца, оксална, глутарна, адипинска и себацинска киселина (по 20 g) куване су с калијумперманганатом (300 g) у 400 ml ацетона за време од 48 часова.

Оксална киселина се притом потпуно оксидује у угљендиоксид, а глутарна, адипинска и себацинска киселина се нај-

S U M M A R Y

ACTION OF POTASSIUM PERMANGANATE IN ACETONE
SOLUTION ON DICARBOXYLIC ACIDS

by

DRAGOMIR K. VITOROVIĆ, MILICA V. DJURIČIĆ
and LJUBINKA B. DJORDJEVIĆ

In order to ascertain what was the action of potassium permanganate in acetone solution on dicarboxylic acids, supposed to occur in the products (or intermediate products) of the oxidative degradation of oil-shale kerogens, oxalic, glutaric, adipic and sebacic acids (20 g each) were boiled each with potassium permanganate (300 g) in 400 ml of acetone for 48 hours.

Oxalic acid was thereby completely oxidised to carbon dioxide, while glutaric, adipic and sebacic acids for the most part did not change (they were recovered in the yield of 86,40%, 97,65%, 77,90%, respectively).

Faculty of Science
Institute of Chemistry
Beograd

Received June 12, 1959

Литература

- 1) *Стефановић, Б., Вийоровић, Д.*, Глас Одељења природно-математичких наука, **16**, 101 (1958)
- 2) *Armstrong, E. F., Hilditch, T. P.*, Chemistry and Industry, **44**, 44T, 180T (1925)
- 3) *Stefanović, Gj., Pejković, I.*, Compt. rend., **238**, 697 (1954)
- 4) *Hoogewerff, S., van Dorp, W. A.*, Ber., **11**, 1202 (1878); Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, II, 509
- 5) *Zimmermann, C.*, Ann., **213**, 312 (1882)
Gooch, F. A., Peters, C. A., Z. anorg. Chem., **21**, 185 (1899)
Baxter, G. P., Zanetti, J. E., Amer. Chem. J., **33**, 500 (1905), cit. po Chem. Zentr., **1905**, I, 1741
- 6) *Randall, R. B., Benger, M., Grocock, C. M.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **165**, 432 (1938)
- 7) *Carette, M. H.*, Compt. rend., **101**, 1498 (1885)

ПИРОГАЛОЛ КАО РЕАГЕНС У НЕОРГАНСКОЈ ХРОМАТОГРАФИЈИ

од

ЖИВОТЕ М. РАДИВОЈЕВИЋА

Пирогалол је до данас употребљаван за доказивање антимона, бизмута, баријума, калцијума, церијума, кобалта, ниоба, бакра, злата, гвожђа, лантана, молибдена, неодијума, јодата, нитрата, нитрита, осмијума, празеодијума, стронцијума, тантала, торијума, титана и ванадијума (1). Исти реагенс примењен је за одређивање алуминијума, антимона, бизмута, борне киселине, кадмијума, угљенмоноксида, церијума, ниоба, злата, гвожђа, молибдена, јодата, нитрата, нитрита, кисеоника, сребра, тантала и титана (1). Применом „spot test“ методе доказивани су њиме и злато (2), јодати, јодиди, хромати, персулфати, нитрати и бромати (3). Усамљен пример употребе пирогалола као реагенса у неорганској хроматографији је изазивање земноалкалних метала од стране *Сџефановића* и *Јањића* (4, 5).

Изазивање елемената појединих аналитичких група у хроматографији на хартији често се врши са више реагенаса. При томе се добивају различито обојене зоне, које омогућују идентификацију појединих компонената. У случајевима када се изазивањем добивају зоне исте боје, онда се идентификација врши на основу R_f -вредности, због чега се за изазивање хроматограма може употребити и не специфичан реагенс као што је пирогалол. Због тога смо приступили систематском испитивању могућности примене пирогалола за доказивање хроматографски одвојених елемената.

Испитивања смо вршили на тај начин што смо прво „spot test“ методом утврдили који све елементи ступају у реакцију са пирогалолом на 20° , 60° и 100° у киселој, неутралној и алкалној средини. Тада смо уочили да се помоћу пирогалола могу доказати и галијум, олово, телур, платина, жива, никал, манган, цинк, уран, фероцијанид, ферицијанид, перманганат, волфрамат, ванадат, молибдат и селенат, што није до сада описано у литератури.

На основу тога, да бисмо испитали могућност шире примене пирогалола као реагенса у хроматографији на хартији, по-

ковати после хроматографског одвајања. Ово је важно због тога што би присуство киселина у хроматографским растварачима могло да има утицај на доказивање и осетљивост одговарајућих реакција.

Растварачи које смо употребили за хроматографска одвајања, а који су већ раније описани у литератури, су следећи:

1. 85 ml изо-пропанола, 5 ml воде и 10 ml концентроване азотне киселине (6) и

2. 60 ml метанола и 40 ml 11 N азотне киселине (8) за сребро, талијум, олово, живу, титан, телур, молибден, платину и церијум;

3. 82 ml изо-бутанола, 3 ml концентроване хлороводоничне киселине и 15 ml воде (9) за кадмијум, бакар и живу;

4. 90 ml ацетона и 10 ml 6 N хлороводоничне киселине (9) и

5. 75 ml глацијалне сирћетне киселине и 25 ml метансла (9) за никал, кобалт, манган, цинк, гвожђе, алуминијум, хром и уран;

6. 87 ml апсолутног етанола и 13 ml воде (10) за баријум, стронцијум, калцијум и магнезијум;

7. бутанол засићен 1,5 N амонијаком (7) за нитрате, бромате, јодате, ферицијаниде и ферсцијаниде; и

8. 70 ml изо-пропанола, 30 ml воде и 20 g амонитрата за волфрамате, хромате, молибдате, селенате, ванадате, перманганате и персулфате.

Као што се из изложеног види у тску рада испитали смо већи број растварача и утврдили да састав растварача нема утицаја на изазивање, ако се хартија пре изазивања добро осуши у сушници на 100°.

Изазивање смо вршили потапањем трака у свеже награђен 4%-тни раствор пирогалола (алкалан, неутралан, кисео) при чему су се наградили мрке зсне.

Добивени резултати дати су у таблџи 1 и из ње се види, да највећи број елемената ступа у реакцију са пирогалолом у алкалној средини, а да се осетљивост крће од $7 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ g.

На крају може једним примером да се истакне корисност пирогалола као реагенса за изазивање јсна. Раније се III аналитична група изазивала са три раствора а четири реагенса (9), док се овим реагенсом може одредити у једном поступку. Мгље псејединих елемената на хроматограму се јасно уочавају, а хроматограм је чист.

Као што се из изложеног види, употреба овог реагенса смогућава да се на једноставан начин докаже читав низ елемената после хроматографског одвајања (таблџа 1).

Експериментални део

Огледе смо вршили на хартији за цеђење *Whatman* № 1.

Реагенс смо справљали растварањем 4 g пирогалола у 100 ml метанола. Алкални раствор правили смо додатком 5 ml концентрованог амонијака, а кисео раствор додавањем 20 ml *N* хлороводоничне киселине.

И з в о д

Испитана је могућност употребе пирогалола као реагенса за изазивање јона у хроматографији на хартији. После хроматографског развијања извршен је већи број огледа са солима елементарна и то на хартији за цеђење и установљено је да у киселој, неутралној и алкалној средини са пирогалолом дају обојене реакционе продукте низом јона (таблица 1). Такође је одређена количина за сваки елемент, која се може доказати под оптималним условима поменути реагенсом у алкалном раствору пирогалола на 100°. Уочене су неке реакције на које нисмо наишли у литератури.

Медицински факултет
Хигијенски институт
Београд

Примљено 6 октобра 1959

PIROGALLOL AS REAGENT IN INORGANIC CHROMATOGRAPHY

by

ŽIVOTA M. RADIVOJEVIĆ

The use of pyrogallol as reagent for detection of ions (developer) in paper chromatography was investigated. Numerous experiments were carried out with salts of various elements on filter paper, after chromatographic separation was effected. It was established that a number of ions (cf. table 1) renders coloured reaction products with pyrogallol in acid, neutral and alkaline media. The smallest amounts of elements detectable under optimum conditions, i.e. in alkaline solution at 100°C, with the pyrogallol reagent were determined. Some reactions were found to occur which have not been recorded in the literature.

The reagent was made by dissolving 4 g of pyrogallol in 100 ml of methanol. The alkaline solution was prepared by adding 5 ml concentrated ammonia, while 20 ml of 1 *N* hydrochloric acid were added for the acid solution.

Таблица 1 Table

Боја мрље — Spot colour	Раствор пирогалола — Pirogalol solution										Осетљивост* Sensitivity*	
	алкалан alkaline			неутралан neutral			кисело acid					
	20°	60°	100°	20°	60°	100°	20°	60°	100°			
Црна — Black	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7.10 ⁻⁶ g
Сиво ружичаста — Gray-pink		+	+									4.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown		+	+									4.10 ⁻⁶ g
Јаворено црвена — Dark red	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8.10 ⁻⁶ g
Јаворено мрка — Light brown		+	+									2.10 ⁻⁶ g
Мрко црвена — Brown-red		+	+									2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown		+	+									3.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown		+	+									1,5.10 ⁻³ g
Заворено мрка — Dark brown	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	1.10 ⁻⁶ g
Црна — Black	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	3.10 ⁻⁶ g
Заворено сива — Dark gray	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	3.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	9.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7.10 ⁻⁶ g
Сиво зелена — Gray-green		+	+									2.10 ⁻⁶ g
Заворено сива — Dark gray	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8.10 ⁻⁶ g
Сиво ружичаста — Gray-pink		+	+									8.10 ⁻⁶ g
Сиво ружичаста — Gray-pink		+	+									8.10 ⁻⁶ g

	20°	60°	100°	20°	60°	100°	20°	60°	100°	20°	60°	100°	
Мрка — Brown	+	+	+										2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+										2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+										3.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+										2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+										2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+										2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							3.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							3.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							2.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+							4.10 ⁻⁶ g
Мрко зелена — Brown-green	+	+	+		+	+							2.10 ⁻⁶ g
Мрко црвена — Brown-red	+	+	+		+	+							3.10 ⁻⁶ g
Затворено плава — Dark blue	+	+	+		+	+				+			2.10 ⁻⁶ g
Сиво ружичаста — Gray-pink	+	+	+		+	+				+			9.10 ⁻⁶ g
Мрко црвена — Brown-red	+	+	+		+	+				+			4.10 ⁻⁶ g
Мрка — Brown	+	+	+		+	+				+			4.10 ⁻⁶ g

*) Осетљивост је одређена утврђивањем најмање количине супстанце која се може изазвати алкалним раствором пиридина на 100°, после хроматографског одвајања, на хартији за цеђење.

*) Sensitivity is estimated by determining the smallest amount of substance which can be detected on the filter paper with alkaline pyridine solution at 100°, after chromatographic separation.

Литература

- 1) *Welcher, F. J.*, Organic Analytical Reagents, sec. prin., Vol. I, New York, Van Nostrand Company, 1948, p. 161
- 2) *Feigl, F.*, Spot tests, fourth completely revised English Edition, Vol. I, London, Elsevier Publishing Company, 1954, pag. 126
- 3) *Feigl, F.*, Spot tests, fourth completely revised English Edition, Vol. I, London, Elsevier Publishing Company, 1954, pag. 277
- 4) *Стефановић, Б., Јањић, Т.*, Гласник хемиског друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 569 (1955)
- 5) *Стефановић, Б., Јањић, Т.*, Гласник хемиског друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 125 (1956)
- 6) *Lederer, B., Lederer, M.*, Chromatography, Sec. Ed., Amsterdam, Elsevier, 1957, pag. 493
- 7) *Lederer, B., Lederer, M.*, Chromatography, Sec. Ed., Amsterdam, Elsevier, pag. 518
- 8) *Пелай, М. В., Радивојевић, Ж. М.*, Гласник хемиског друштва Београд, (Bull. soc. chim. Beograd,) **23—24**, 59 (1958—1959)
- 9) *Пелай, М. В.*, Гласник хемиског друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 345 (1957)
- 10) *Пелай, М. В.*, Гласник хемиског друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **21**, 225 (1956)

ХИДРАЗИНОМЕТРИСКО ОДРЕЂИВАЊЕ МАНГАНДИОКСИДА

од

МОМИРА С. ЈОВАНОВИЋА, ДРАГОСЛАВА В. ПОПОВИЋА и
ЈЕЛЕНЕ И. ВУКАШИРОВИЋ

Пре кратког времена *J. Bitskei* (1) описао је хидразинометриску методу за одређивање оловодиоксида. Проучавајући овај рад дошли смо на помисао да би методу требало модификовати утолико, што се вишак неизреагованог хидразинсулфата не би одређивао титрацијом са натријум-хидразинсулфатом, што не представља најбоље решење, већ на неки други, погоднији начин. Поред тога, желели смо да покушамо, да област примене хидразинометрије проширимо и на одређивање мангандиоксида, што на крају свог рада и сам аутор предлаже.

Модификација методе J. Bitskei-a

Стандардна метода за одређивање хидразинсулфата коју препоручује *E. Merck* (2) за препарат своје производње, јесте титрација раствором јода у присуству натријумбикарбоната по *Stollé*-у (3). Примењујући ову методу за одређивање вишка неизреагованог хидразинсулфата, анализе оловодиоксида (*S. Erba*, 99.66 %) вршене су на следећи начин.

Измерени препарат раствара се у 60 ml 4 N хлороводоничне киселине скоро на температури кључања толико дуго, док не престане развијање гаса. Раствор се охлади, дода натријумбикарбоната у довољном вишку и 5 ml раствора скроба и неизреаговани хидразин титрује јодом. При овоме, базни карбонат и сулфат олова не чине тешкоће одређивању завршне тачке титрације. Неки од резултата наведени су у таблици 1.

Таблица 1 Table

0.1 N (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ml укупно ml total	измерено препарата Preparation taken mg	нађено PbO ₂ PbO ₂ found mg	% PbO ₂
25.00	43.6	43.3	99.33
25.00	102.4	102.0	99.63
25.00	200.4	199.9	99.73

Средња вредност: 99.53 % уместо 99.66 % PbO₂.

Middle value: 99.53 % PbO₂ instead of 99.66 %

Као што се види, модификована метода даје сасвим сагласне резултате који се поред тога и лако репродукују.

Одређивање мангандиоксида

У недостатку довољно чистог фабричког препарата употребљен је мангандиоксид добивен редукцијом калијумперманганата (E. Merck, р. а.) помоћу етилалкохола. Овако добивени препарат испитан је по *Fresenius-Will* (4) - *Mohr*-овој (5) методи, при чему је утврђено да

препарат садржи 72.66 % MnO_2

Хидразинометриском методом, на сличан начин како је то описано код оловодиоксида, добивени су резултати од којих су неки наведени у таблица 2.

Таблица 2 Table

0.1 N $(NH_4)_2 \cdot H_2SO_4$ ml укупно ml total	измерено препарата Preparation taken mg	нађено MnO_2 MnO_2 found mg	% MnO_2
25.00	58.3	42.3	72.47
30.00	120.5	88.0	73.00
50.00	194.0	140.7	72.55

Средња вредност: 72.67 % уместо 72.66 % MnO_2

Middle value: 72.67 % MnO_2 , instead of 72.66 %

Нажалост, овако добри резултати нису се могли добити при анализама нечистог, трговачког препарата. Употребљени трговачки пиролузит (Coleman & Bell, assay min. 85 %) испитан је претходно

а) по *Fresenius-Will* (4) - *Mohr* (5)-овој оксалатној методи при чему је утврђено да је

процент MnO_2 . . . 87.09

б) по јодидно-фосфатној методи E. Rupp-а (6) при чему је утврђено да је

процент MnO_2 . . . 87.14 и

в) по дестилационој методи *Bunsen*-а (7) при чему је утврђено да је

процент MnO_2 . . . 87.19

Резултати добивени хидразинометриским одређивањем овог

хидразином. У пристству Fe^{3+} јона, количина јода која се троши на реакцију са хидразином мања је него што је то нормално потребно, као што се види из таблице 3.

Таблица 3 Table

0.1 N $(NH_4)_2.H_2SO_4$ ml	раствор Sol. $Fe(III)$ ml	0.1 N J_2 ml
25.00	—	9.65
25.00	1.00	8.60

Узрок смањене потрошње јода лежи у томе, што фери гвожђе регенерише хидразинем редуковани јод. Како је $T_{Fe} = 6.0678 \text{ mg Fe/ml}$ излази да је са овом количном гвожђа реаговало 13.79 mg јода, што одговара запремини од 1.06 ml 0.1 N раствора колика је разлика и наложена.

Методe за одређивање хидразина *I. M. Issa*-е и *R. M. Issa*-е (8) одн. *I. M. Kolthoff*-а (9) у овом случају такђе нису могле бити примењене са успехом. Закључак је био, да се што се тиче одређивања вишка неизреагованог хидразина, треба држати тачне и једноставне *Stollé*-ове методе, али на неки начин учинити да гвожђе не регенерише хидразином редуковани јод.

Основ за даља испитивања пружа је *Bunsen*-ова (7) дестилациона метода где се хлор, ослобођен дејством хлороводоничне киселине на пиролузит, дестилује у калијумјодид и издвојени јод титрује тиосулфатом. Док је у нашем случају простојно нераздвојено место раздвајања хлора од његовог дејства на хидразин, дестилациона метода ова два места просторно раздваја, при чему гвожђе остаје у суду из кога се хлор дестилише.

Дестилациона апаратура која је примењена састојала се из дестилационог балона са брушеним запушачем, мале испиралице са стакленом вуном, ерленмајера за раствор хидразинсулфата и ерленмајера за раствор калијумјодида. У први ерленмајер стави се измерена запремина стандардизованог раствора хидразинсулфата у вишку и воде до 100 ml ; у други ерленмајер раствор калијумјодида који служи само као контрола реакције хлора са хидразином. Сада се у дестилациони балон стави измерена количина пиролузита који мора бити најситније спрашен и око 60 ml 4 N хлороводоничне киселине, а затим се дестилује док се запремина течности у балону не смањи на једну трећину. Хлор дестилује и реагује са хидразином; међутим, да би ова реакција била потпуна, потребно је ерленмајер хладити водом, у противном нешто хлора може да пређе и у раствор калијумјодида. Неизреаговани део хидразина, после додатка довољно натријумбикарбоната и раствора скроба, одређује се јодометриски по *Stollé*-у. Неки од резултата испитивања фабричког препарата пиролузита који је напред већ поменуто, приказани су у табlici 4.

Таблица 4 Table

0.1 N $(NH_4)_2.H_2SO_4$ ml укупно ml total	измерено препарата Preparation taken mg	нађено MnO_2 MnO_2 found mg	% MnO_2
25.00	40.4	35.2	87.12
30.00	115.4	100.5	87.11
50.00	200.0	174.2	87.08

Средња вредност: 87.10 % уместо 87.14 % MnO_2

Као што се види, под условом да се присутно гвожђе учини нешкодљивим, пирулузит може и хидразинометриски да се одреди.

И з в о д

Хидразинометриска метода за одређивање оловодиоксида предложена од *J. Bitskei*-а (1) модификована је утолико, што се вишак неизреагованог хидразинсулфата одређује јодометриски, уместо титрацијом са натријумхипохлоритом.

Поред тога, разрађена је метода за хидразинометриско одређивање пирулузита. Пошто присуство гвожђа омета јодометриско одређивање вишка неизреагованог хидразина, дестилацијом се раздваја место растварања пирулузита у хлороводоничној киселини, од места реакције хлора са хидразином.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 7 јануара 1959

S U M M A R Y

HYDRAZINOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE DIOXIDE

by

MOMIR S. JOVANOVIĆ, DRAGOSLAV V. POPOVIĆ
and JELENA I. VUKAŠINOVIĆ

The hydrazinometric method for the determination of lead dioxide suggested by *J. Bitskei* (1) was modified, so that the excess of hydrazine sulfat was determined iodometrically instead of using sodium hypochlorite solution.

It was shown that manganese dioxide could also be determined hydrazinometrically. However, the presence of iron averts the iodometrical determination of the excess of hydrazine. This to avoid, it was necessary to separate the places where the chlorine was liberated by the reaction between manganese dioxide and hydrochloric acid, from the place where chlorine reacted with hydrazine. It was done by means of the destillation.

Faculty of Technology
Chemical-technical Institute
Београд

Received January 7, 1959

Литература

- 1) *Bitskei, J.*, *Z. anal. Chem.*, **154**, 260 (1957)
- 2) *Merck, E.*, *Prüfung d. chem. Reag. auf Reinheit* S. 219 (1939)
- 3) *Stollé, R.*, *J. prakt. Chem.*
- 4) *Е.*

БРЗА ЕЛЕКТРОГРАВИМЕТРИСКА ОДВАЈАЊА WINKLER-ОВИМ ЕЛЕКТРОДАМА. II.

од

МОМИРА С. ЈОВАНОВИЋА, БРАНКА М. ЈОВАНОВИЋА
и РАДМИЛЕ М. СТОЈИЉКОВИЋ

Завршавајући раније започета испитивања могућности примене модификованих *Winkler*-ових електрода (1, 2), испитивали смо електрогравиметриски системе бакар-гвожђе и кадмијум-цинк, а како нам досада није пошло за руком (2, 4, 5) да успешно применимо *Sand*-ову (3) методу за одређивање калаја, покушали смо да и овоме нађемо узрок.

Одвајање бакра од гвожђа

Познато је још из радова *A. Fischer*-а (6), да је одређивање бакра у присуству гвожђа отежано, како због секундарне реакције између издвојеног бакра и фери јона у раствору, тако и због анодне оксидације фери јона у фери облик. *E. L. Larison* (7) је утврдио да присуство фери гвожђа успорава катодно таложење бакра само у малој мери и да долази само до делимичне оксидације у фери облик; присуство фери гвожђа, пак, успорава издвајање бакра за 50 % иначе потребног времена. *W. D. Treadwell* (8) издваја електролизом бакар у присуству гвожђа из амонијачног раствора тартарата, а *G. Galfajan* (9, а, б) одн. *Fife* и *Torrance* (10) предлажу одвајање католита од анолита мембраном.

Из већ раније наведених разлога (1) желели смо да и ова испитивања вршимо у киселом раствору са сумпорном киселином, тако да смо се обилато користили искуствима *E. Larison*-а (7). Поред тога, желели смо да при условима електролизе на модификованим *Winkler*-овим електродама, проучимо применљивост идеје о употреби мембране. Најзад, да бисмо се што више приближили условима у пракси најчешћим, испитивали смо систем куприсулфат-ферисулфат.

Бакар се из раствора запремине око 130 ml закисељеног са 1 ml концентроване сумпорне киселине, може катодно да издваја на модификованим електродама при напону од 4 V на крајевима електрода на почетку. Међутим, у присуству фери јонова, при овоме напону бакар почиње на катоди да се издваја са извесним закашњењем, чему је узрок претходна редукција фери гвожђа у феро облик. Како је из литературе већ познато да се при овим условима бакар почиње да издваја и пре потпуне редукције фери облика (7, 8) желели смо да одговоримо на питање, при каквом односу фери облика према феро облику гвожђа, почиње катодно издвајање бакара.

Мерењем потенцијала платинске индикаторске електроде у односу на 2N сулфатну электроду, утврдили смо да при потенцијалу катодне e_{kN_0} од $-0.33 V$, који одговара почетку издвајања бакара, до издвајања бакара долази тек пошто се на индикаторској електроди успостави потенцијал e_{iN_0} од $0.783 V$, што одговара потенцијалу e_{i0} од $0.11 V$. Применом *Nernst*-ове једначине може се израчунати, да до издвајања бакара долази тек пошто се успостави однос фери облика према феро облику као 1:1.

Из раствора описаног састава, загрејаног на 65° бакар треба катодно таложити при напону од 4 V на крајевима модификованих електрода све док не исчезне плава боја раствора. Потом, напон треба смањити на 2.4 V и одржавати га док струја не опадне на вредност од 100 до 200 mA. У случају одвајања сасвим малих количина бакара од великих количина гвожђа, напон у другој фази електролизе треба да износи 3.2 V уместо 2.4 V. Последница овога је изостанак иначе беспрекорног квалитета талога; он је, међутим, и у овоме случају погодан за мерење. Уколико се жели, овај се талог може растворити у топлој разблаженој сумпорној киселини по дудатку мало водоникпероксида и раствор поново електролизовати при чему се добија жељени квалитет талога. После завршене електролизе у раствору могу да се докажу само незнатне количине фери облика гвожђа, што доказује да се анодна оксидација феро облика дешава само у врло малој мери. Испираве електрода врши се без прекидања струје два пута водом и једном алкохолем, катода се суши на 80° и мери.

Количина гвожђа у преосталом раствору контролисана је перманганатометриски, пошто ова метода, по наводима *A. Fischer-a* (11), има предности над електрогравиметриском методом. Неки од резултата наведени су у табелици 1.

Таблица 1 Table

измерено <i>Cu</i> Taken g	нађено <i>Cu</i> Found g	разлика Diff. mg	измерено <i>Fe</i> (III) Taken g	време Time min.
0.3921	0.3921	0.0	0.3862	60
0.3921	0.3919	-0.2	0.3862	60
0.3921	0.3921	0.0	0.3886	50
0.3921	0.3916	-		
0.0392				
0.0392				

Пошто је ова метода показала потпуно задовољавајуће резултате, желели смо да испитамо евентуалне предности примене мембране. Употребљена је специјално направљена мембрана од печене, негледјасане глине без икаквог даљег третирања, чија је дужина била 100 *mm*, спољни пречник 14 *mm* и унутрашњи 10 *mm*. Мембрана је навучена на ротирајућу спиралну аноду (сл. 1) и преко једног перфорисаног гуменог чепа механички је спрегнута са њом, тако да је приликом ротирања аноде ротирала и мембрана.

Као католит употребљен је раствор напред поменутог састава, а као анолит разблажена сумпорна киселина (1:6), чији је ниво увек био виши од нивоа католита, како би се хидростатичким притиском спречила дифузија католита у анолит. Отступајући од горе поменутих радних услова само утолико, што је завршни напон на крајевима електрода увек износио 2.4 *V*, добили смо резултате од којих су неки наведени у таблици 2.

Таблица 2 Table

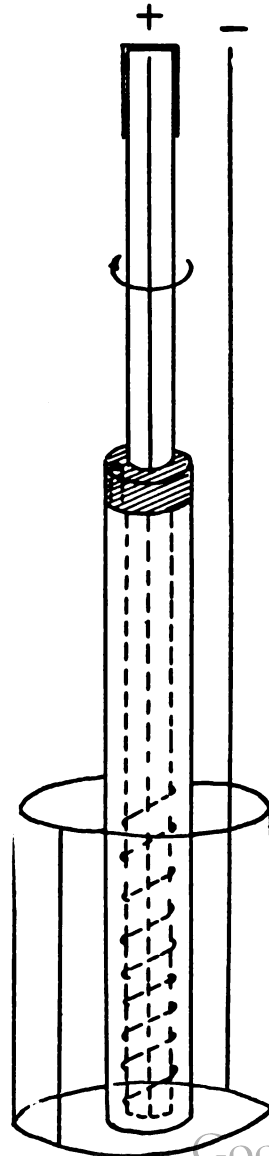
Измерено <i>Cu</i> Taken <i>g</i>	Нађено <i>Cu</i> Found <i>g</i>	Разлика Diff. <i>mg</i>	Измерено <i>Fe</i> (III) Taken <i>g</i>	Време Time min.
0.3937	0.3936	-0.1	0.3862	40
0.3937	0.3932	-0.5	0.3862	40
0.3937	0.3937	0.0	0.0386	35
0.3937	0.3933	-0.4	0.0386	35
0.0393	0.0394	+0.1	0.3862	20
0.0393	0.0391	-0.2	0.3862	20

Према томе, примена мембране не пружа никакве друге предности, осим што у извесној мери скраћује време одређивања.

Како се у аналитичној пракси руда бакра са примесама гвожђа најчешће раствара у азотној киселини, покушали смо да бакар из једне овакве руде одредимо и непосредно после растварања. Показало се да се бакар из концентрата, међупроизвода и јаловине добијене флотацијом руде из Бора чији је састав:

<i>SiO</i> ₂	44.24%
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	11.70
<i>Fe</i>	16.48
<i>Cu</i>	1.46
<i>CaO</i>	0.70
<i>S</i>	17.80
укупно	92,38%

(Саставак по 100% садржавају: *SiO*₂, *CaO* и вода)



Слика 1 Figure

може одређивати без претходног цеђења нерастворног остатка из раствора запремине око 130 ml у коме се налази 3 ml концентроване азотне киселине и 1 g хидразинсулфата.

Катодно издвајање бакра треба вршити из хладног раствора при напону од 4.5 V на крајевима модификованих електрода. Завршетак издвајања познаје се по томе, што се при додавању воде, до тада неуроњени део електроде не превлачи више бакром. Талог на катода је, и поред добрих механичких особина, тамно црвене боје и садржи оклудован нерастворни остатак. Раствор који преостаје и у коме је фери гвожђе највећим делом редуковано до фери облика не показује ни трагове nestаложеног бакра. Да би се добио талог бакра жељеног квалитета, треба га растворити и поново катодно издвајати. Растварање овог талога врши се без скидања електроде са статива у раствору који се састоји од 100 ml воде, 1—2 ml концентроване сумпорне киселине, 1 ml 3%-ног водоникпероксида. Пре почетка поновног издвајања бакра треба краткотрајном електролизом при напону од 2 V разорити вишак водоникпероксида. Услови поновне електролизе слични су напред већ описаним. Раствор је после завршеног издвајања потпуно безбојан са slabим замућењем које потиче од нерастворног остатка оклудованог у првобитно сталоженом бакру.

Резултати врло велике серије анализа ове руде показују задовољавајућа слагања.

Одвајање кадмијума од цинка

W. P. Treadwell и K. S. Guiterman (12) и E. Brenecke (13) указују на важност хомогеног електричног поља између електрода, како би се умањила тенденција издвајања кадмијума у кристалима на катода. С тога је било интересантно утврдити до које се мере може успешно одвојити кадмијум од цинка на модификованим Winkler-овим електродама.

Претходним одређивањем раствора кадмијумсулфата слабо закисељеног сумпорном киселином, како на модификованим електродама (1) тако и по методи E. Brenecke на Fischer-овим електродама (13), утврђено је да

40.00 ml раствора $CdSO_4$ садрже 0.4110 g Cd.

Претходним испитивањем раствора цинксулфата електролизованог у присуству довсљног вишка натријумхидроксида (1), утврђено је да

40.00 ml раствора $ZnSO_4$ садрже 0.4064 g Zn.

Одређујући горњу вредност напона на крајевима електрода који се при издвајању кадмијума не сме да прекорачи, да не би дошло до једновременог издвајања и цинка, по методи B. P. Richardson-а (14), утврдили смо да се равнотежни потенцијал кадмијумове електроде у раствору цинксулфата успоставља скоро тренутно и при напону од 4.7 V на крајевима електрода. При овоме напону потенцијал катоде има вредност e_{AN} од —1.25 V који је иначе потребан да би се кадмијум издвојио до

Одвајање кадмијума од цинка треба вршити из раствора запремине око 150 ml закисељеног са 0.5 ml концентроване сумпорне киселине и при температури од 60°. Првих 30 минута катодно издвајање кадмијума врши се струјом од 400 mA, следећих 20 минута струјом од 1 A и последњих десет минута струјом од 1.5 A. У зависности од количине кадмијума која се одређује, напон варира од 3.5 V у почетку до 6.2 V на крају. Талог је потпуно задовољавајућег квалитета са слабо израженим кристалима по доњем рубу мрежасте катоде. Испирање и сушење како је напред описано.

Из раствора који преостаје, цинк се одређује после додатка раствора натријумхидроксида у вишку. Уколико је дебљина кадмијумове превлаке довољна, цинк се може таложити на кадмијумом заштићеној cathodi, иначе се ова мора претходно побакрити. Катодно таложње цинка врши се на собној температури тако, што се струја са почетне вредности од 1.2 A сваких 5 минута повећава за 200 mA све до вредности од 2.6 A. Напон, у зависности од количине цинка, варира од 3.7 до 5.4 V. Осетно издвајање водоника означава скори завршетак издвајања, а талог који је иначе голубије боје, захваљујући овоме, у мањој мери се отире под прстима. Неки од резултата наведени су у таблици 4.

Таблица 4 Table

измерено Cd Taken g	нађено Cd Found g	разлика Diff. mg	измерено Zn Taken g	нађено Zn Found g	разлика Diff. mg
0.4110	0.4112	+0.2	0.4065	0.4081	+1.6
0.2055	0.2051	-0.4	0.2032	0.2026	-0.6
0.2055	0.2056	+0.1	0.0203	0.0201	-0.2
0.2055	0.2050	-0.5	0.0203	0.0202	-0.1
0.0205	0.0206	+0.1	0.2032	0.2027	-0.5
0.0205	0.0201	-0.4	0.2032	0.2032	0.0

Резултати су, као што се види, сагласни. Превлака од 400 mg кадмијума не показује довољно добре особине да би на њој могао цинк успешно да се одређује, па је и због овога, као и због појаве кристала у нешто већој мери, препоручљиво радити са мањим количинама.

Одређивање калаја њо Sand-овој методи

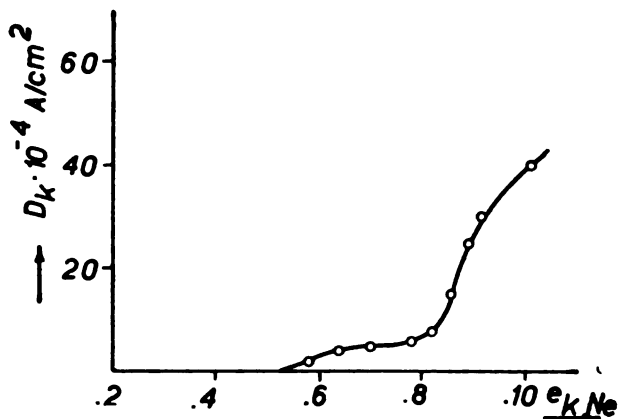
1908 године H. J. S. Sand (3) је предложио нову методу за одвајање антимона од калаја, при чему је, да би спречио хидролизу, електролитички издвајао антимон из раствора који на 80 ml запремине садржи 40 ml концентроване сумпорне киселине. Из раствора који преостаје, после неутралисања киселине амонијаком, аутор је одређивао калај. Покушавајући да по овој методи одредимо калај, нама то у више махова није пслазило за руком.

Наша су испитивања показала:

а) да издвајање калаја из раствора каквог предлажа Sand, почиње при e_k од $-0.79 V$ према 2N сулфатној електроди, што претставља пуну потврду ауторових навода (сл. 2);

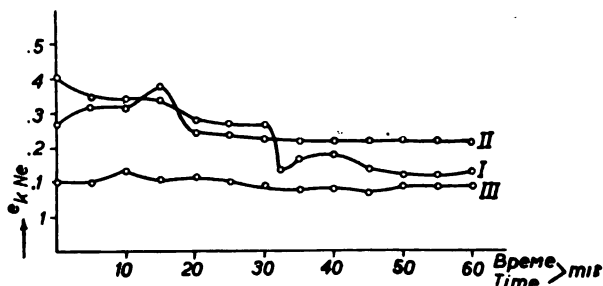
б) да се волоник на катодом превлаченој електроли почиње

порном киселином, одн. при e_{kNe} од $-1.13 V$, ако се таквом раствору дода хидроводонична киселина и хидроксиламин хлорхидрат. Први одн. други састав раствора одговарају првој, одн. другој фази *Sand*-ове методе;



Слика 2 Figure

в) да постоји различито варирање катодног потенцијала током електролизе ако се она изводи тачно по *Sand*-овој методи (сл. 3, I), одн. само по првој фази те методе (сл. 3, II), одн. само по другој фази методе (сл. 3, III);



Слика 3 Figure

г) да се у присуству скоро 93 g амонијумсулфата колико се гради приликом неутрализације придржавајући се *Sand*-ових упутстава, потпуна репродуктивност резултата за калај тешко може постићи.

Потребно је међутим нагласити, да су сва испитивања вршена на *Fischer*-овим мрежастим електродама уместо на *Sand*-овим, са којима је аутор ове методе и радио.

У току даљих испитивања при којима смо употребљавали метални калај (Mallinckrodt, 99.97 %), показало се могућим да се добију врло добри резултати са добром репродуктивношћу и

сумпорне киселине пре неутрализације амонијаком није прелазила 10 ml и уколико се од почетка електролизовало у присуству хлороводоничне киселине и хидроксиламин-хлорхидрата. Овакав електролит погодан је стога, што је количина амонијумсулфата који се током неутрализације гради далеко мања и што једино по овој другој фази *Sand*-ове методе, катодни потенцијал не прелази вредност при којој се и водоник почиње да издваја. Разумљиво је, да евентуално претходно одвајање антимоана из раствора далеко богатијег у сумпорној киселини, искључује могућност примене оваквог електролата при одређивању калаја. Сва одређивања калаја, од којих нека наводимо у табlici 5, извршена су на модификованим *Winkler*-овим електродама.

Таблица 5 Table

измерено Sn Taken g	нађено Sn Found g	разлика Diff. mg	%
0.5034	0.5026	—0.8	99.84
0.5070	0.5068	—0.2	99.97
0.2564	0.2560	—0.4	99.84
0.2506	0.2506	0.0	100.00
0.0592	0.0590	—0.2	99.68
0.0522	0.0522	0.0	100.00
Средња вредност		99.88 %	
Middle value		99.88 %	

Извод

Бакар се на катоди у присуству гвожђа почиње да издваја тек пошто се претходно једна половина присутног фери гвожђа катодно редукује. Употреба мембране скраћује време електролизе за једну трећину.

Кадмијум се од цинка може успешно да одваја и на модификованим *Winkler*-овим електродама из раствора слабо киселих са сумпорном киселином.

По *Sand*-овој методи калај може успешно да се одређује, уколико је у раствору присутна само умерена количина амонијумових соли.

Технолошки факултет
Хемиско-технички завод
Београд

Примљено 13 маја 1958

S U M M A R Y

RAPID ELECTROGRAVIMETRIC DETERMINATIONS
USING WINKLER ELECTRODES. II.

by

MOMIR S. JOVANOVIĆ, BRANKO M. JOVANOVIĆ and
RADMILA M. STOJILJKOVIĆ

Copper begins to deposit cathodically, only after the previous reduction by the current, of one half of the amount of ferric ions present. The application of a diaphragm, reduces the time necessary for one third.

Cadmium can be separated from zinc also on modified Winkler electrodes using slightly acid (H_2SO_4) solutions.

Tin can be determined according to Sand's method if the amount of ammonium salt present, does not exceed a moderate quantity.

Faculty of Technology
Chemical-Technical Institute
Beograd

Received Mai 13, 1958

Литература

- 1) *Јовановић, М. С., Вуковић, Р. Ј.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 221 (1957)
- 2) *Јовановић, М. С., Косјић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **22**, 353 (1957)
- 3) *Sand, H. J. S.*, J. Chem. Soc. London, **93**, 1582 (1908)
- 4) *Јовановић, М. С.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 43 (1955)
- 5) *Јовановић, М. С., Јанковић, С. Ђ.*, Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd), **20**, 128 (1955)
- 6) *Fischer, A.*, Elektroanalyt. Schnellmeth., S. 203 (1908)
- 7) *Larison, E. L.*, Chem. Ztg., **31**, 515 (1907)
- 8) *Treadwell, W. D.*, Chem. Ztg., **36**, 962 (1912)
- 9) *Galfajan, G.*, Z. anal. Chem., a) **90**, 421 (1932); b) **92**, 357 (1933)
- 10) *Fife, J. G., Torrance, S.*, Analyst, **62**, 29 (1937)
- 11) *Fischer, A.*, Elektroanalyt. Schnellmeth., S. 157 (1908)
- 12) *Treadwell, W. P., Guiterman, K. S.*, Z. anal. Chem., **52**, 468 (1913)
- 13) *Brenecke, E.*, Z. anal. Chem., **75**, 368 (1928)
- 14) *Richardson, B. P.*, Z. anorg. u. allgem. Chem., **84**, 303 (1914)

АУТОМАТСКА ПОТЕНЦИОМЕТРИСКА ТИТРАЦИЈА ЦИНКА КАЛИЈУМФЕРОЦИЈАНИДОМ

од

СРЕТЕНА Н. МЛАДЕНОВИЋА

Волуметриско одређивање цинка са спољним индикаторима које се код нас примењује у највећим предузећима и рудницима цинка је за сада једина метода. Услови за извођење ове титрације за аналитичара су врло неподесни; држање у рукама доста топлих раствора, стално вађење раствора за титрацију у циљу одређивања завршне тачке титрације и интензивно ручно мешање у врло великој мери замарају аналитичара који у току дана треба да изврши са својим помоћником бар 100 одређивања цинка.

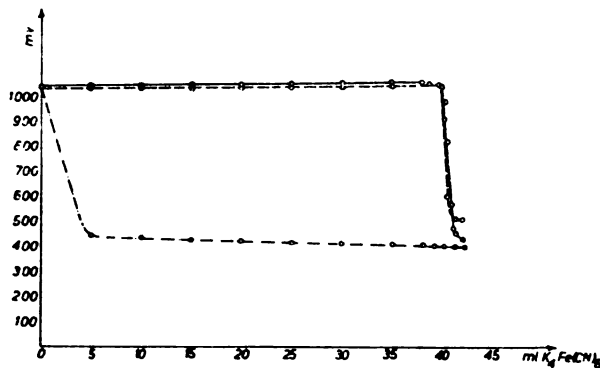
Увођењем аутоматске потенциометриске титрације аналитичар је ослобођен свих поменутих операција; шта више, време које је потребно за саму титрацију може искористити у друге сврхе.

При свакој аутоматској потенциометриској титрацији битно је познавање области потенцијала у којој се постиже еквивалентна тачка титрације, односно потенцијални скок. Ова област потенцијала са еквивалентном тачком титрације и потенцијалним скоком добија се већином цртањем криве потенциометриске титрације. У циљу одређивања граничних вредности потенцијала између којих се јавља потенцијални скок са еквивалентном тачком титрације, потенциометриски смо титрисали стандардни раствор цинка раствором калијумфероцијанида са натријумкарбонатом и без натријумкарбоната и раствором калијумфероцијанида са натријумсулфитом. Натријумкарбонат и натријумсулфит се додају калијумфероцијаниду као средства за стабилизацију и конзервисање раствора калијумфероцијанида.

Криве потенциометриске титрације су приказане на слици 1.

Сл. 1 показује да су криве потенциометриске титрације цинка калијумфероцијанидом без карбоната и са карбонатом нормалног облика и да је средина потенцијалног скока око 750 mV при титрацији калијумфероцијанидом са карбонатом, а око 800 mV при титрацији калијумфероцијанидом без карбоната. При титрацији калијумфероцијанидом са натријумсулфитом потенцијални

потенцијалног скока одмах по испуштању прве количине калијумфероцијанида долази због SO_3^{2-} јона присутног у калијумфероцијаниду. Ради успостављања равнотежног потенцијала реакције $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ на индикаторској платинској електроди у циљу индикације завршне тачке титрације из про-



Слика 1 Figure

— потенциометријска титрација цинка калијумфероцијанидом у присуству натријумкарбоната; — — потенциометријска титрација цинка калијумфероцијанидом; — · — потенциометријска титрација цинка калијумфероцијанидом у присуству натријумсулфита

— potentiometric titration of zinc with potassium ferrocyanide in presence of sodium carbonate; — — potentiometric titration of zinc with potassium ferrocyanide; — · — potentiometric titration of zinc with potassium ferrocyanide in presence of sodium sulfite

мене потенцијала у раствору за титрацију се налази извесна количина калијумфероцијанида који одмах оксидује SO_3^{2-} -јон, што доводи до смањења количине калијумфероцијанида и наглог смањења електромоторне силе спрега између индикаторске платинске и стандардне засићене каломелове електроде. После овога скока се не јавља потенцијалан скок у моменту када је количина додатог калијумфероцијанида еквивалентна количини присутног цинка. На основу овога смо закључили да сумпордиоксид, односно SO_3^{2-} јон снемогујују на само волуметријску титрацију са унутрашњим индикаторима (1) које они редукују, већ и потенциометријску титрацију која се нормално изводи. Могућност аутоматске потенциометријске титрације калијумфероцијанидом са натријумсулфитом према томе уопште не постоји, пошто се у еквивалентној тачки не јавља потенцијални скок и не може се тачно одредити при коме је потенцијалу индикаторске електроде постигнута еквивалентна тачка титрације.

Оштар потенцијални скок на кривама потенциометријске ти-

Beckmann-овом титратору стави неки напон који одговара електроmotorној сили образоване спреге при потенцијалном скоку, увек се раствор претитрује, пошто је потенцијал индикаторске електроде у еквивалентној тачки титрације цинка увек позитивнији од потенцијала индикаторске електроде при потенцијалном скоку и пошто се на индикаторској електроди не успоставља тренутно равнотежни потенцијал; због тога релејни уређаји не затварају бирету у моменту када је према количини додатог калијумфероцијанида постигнута еквивалентна тачка титрације. Ова претитрација не би била тако велики недостатак методе, када би се увек репродуковала, а то се не дешава због тога, што се потенцијални скок не јавља увек при истим и константним вредностима потенцијала индикаторске електроде. Промене потенцијала индикаторске електроде су утолико веће, уколико раствори за титрацију садрже више примеса. Ова нерепродуктивност и нестаљност потенцијала индикаторске електроде при потенцијалном скоку онемогућују аутоматску потенциометриску титрацију која се најидеалније изводи када је напон који се ставља преко главног потенциометра једнак електроmotorној сили спреге између индикаторске и засићене каломелове електроде у еквивалентној тачки титрације. Међутим, како и потенцијал индикаторске електроде при свим титрацијама цинка нема константну вредност и како њему не претходи никакав потенцијални скок који би означио крај титрације, не би с тога било поуздано одређивање цинка ни при вредности потенцијала индикаторске електроде у еквивалентној тачки титрације.

У току извођења потенциометриске титрације на *Beckman*-овом аутитратору дошли смо до услова под којима се аутоматска потенциометриска титрација може извести, а да потенцијал индикаторске електроде у завршној тачки титрације, што је најважније, не буде исти при свим титрацијама и да се не мора унапред знати. Пре укључења уређаја за аутоматску потенциометриску титрацију одреди се електроmotorна сила спреге који се састоји од индикаторске платинске електроде и засићене каломелове електроде; после укључења уређаја за аутоматску потенциометриску титрацију напон који се ставља у циљу компензације електроmotorне силе система: платина – засићена каломелова електрода се смањи за 5 до 10 mV ; на *Beckman*-овом аутитратору довољно је напон смањити само толико да се индикаторска сијалица само трајно угаси; у близини завршне тачке титрације индикаторска сијалица се повремено пали и гаси; крај титрације обележен је паљењем индикаторске сијалице која се више не гаси. У сврху утврђивања да ли је стварно завршена титрација, дода се 0,1 ml титрационог средства, измеша и мери електроmotorна сила електродног система; по правилу по додатку ове количине титрационог средства наступа увек потенцијални скок, пошто се електроmotorна сила нагло мења и смањује бар за 150 до 200 $mV/0,1 ml$ титрационог средства. Оваква једноставна техника извођења аутоматске потенциометриске титрације не захтева нарочиту претходну спрему извођача, ни много квалификовано особље за рад. Велики број изведених огледа је показао да је репродуктивност резултата врло добра, као што се види из таблице 1 у којој су приказани неки од резултата аутоматске титрације стандардних раствора цинка.

Из података таблице 1 може се закључити да је количина нађеног цинка ипак увек нешто већа од узете количине цинка и да између употребених количина калијумфероцијанида и осталих

смо закључили да и при овим условима еквивалентна тачка титрације наступа раније и да се према томе у раствору налази изванредно константан вишак калијумфероцијанида који условљава нелинеарност између утрошених количина калијумфероцијанида и узетих количина цинка. При волуметриском одређивању стандардних раствора цинка са амонијуммолибдатом као спољним

Таблица 1 Table

Средство за титрацију: 21,4 гр/л $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ $\sim 60^\circ$
 Titrating agent:

Индикатор: амонијуммолибдат — Indicator: ammoniummolybdate

$K_4Fe(CN)_6$ ml	Цинк — Cink		$K_4Fe(SN)_6$ вишак Excess ml	Цинк коригов. Zinc corrected mg	Примедба Remark
	узето taken mg	нађено found mg			
20,70	100,0	102,9	0,41	100,7	$K_4Fe(CN)_6$ са Na_2CO_3
20,65	100,0	102,6	0,41	100,4	"
20,60	100,0	102,4	0,41	100,2	"
30,70	150,0	152,5	0,41	150,3	"
30,60	150,0	152,0	0,41	149,8	"
30,65	150,0	152,3	0,41	150,1	"
40,65	200,0	202,0	0,41	199,8	"
40,60	200,0	201,7	0,41	199,5	"
40,60	200,0	201,7	0,41	199,5	"
40,70	200,0	202,2	0,41	200,0	$K_4Fe(CN)_6$ без Na_2CO_3
40,65	200,0	202,0	0,41	199,8	"
40,65	200,0	202,0	0,41	199,8	"

индикатором (таблица 2) такође се утврдило да нема линеарности између количина калијумфероцијанида и цинка. Ову појаву је лако разумети, ако се има у виду да се и при волуметриском одређивању мора после завршене титрације да дода мали вишак калијумфероцијанида који реагује са индикатором тек после потпуног таложења цинка. Према томе мали вишак калијумфероцијанида који се увек налази присутан и при волуметриском и потенциометриском одређивању, проузрокује зависност између калијумфероцијанида и цинка. Због овог малог вишка калијумфероцијанида добија се више цинка него што је узето. За одређивање стварне количине цинка постоје углавном две алтернативе: а) рачунско или графичко одређивање вишка калијумфероцијанида на основу титрација познатих количина цинка и б) одређивање непознате количине цинка према познатој количини цинка која троши приближно исту количину калијумфероцијанида, као што се обично у пракси

могуће је и тачно је само у том случају, ако се одбије мали вишак калијумфероцијанида који се мора обавезно додати раствору за титрацију у циљу одређивања завршне тачке титрације (таблице 1 и 2).

Добро слагање резултата (таблица 1) при употреби калијумфероцијанида се натријумкарбонатом и свеже припремљеним

Таблица 2 Table

Средство за титрацију: 21,7 gr/1 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ + 7 gr/1 $NO_2SO_3 \cdot 7H_2O$
 Titrating agent:

Индикатор: амонјуммолибдат — Indicator: ammoniummolybdate

$K_4Fe(CN)_6$	Цинк — Zinc		$K_4Fe(CN)_6$ вишак Excess ml	Цинк коригов. Zinc corrected mg	При- медба Remark
	узето taken mg	нађено found mg			
20,2	100,0	101,8	0,34	100,1	
20,2	100,0	101,8	0,34	100,1	
30,1	150,0	151,7	0,34	150,0	
30,2	150,0	152,2	0,34	150,5	
40,0	200,0	201,5	0,34	199,8	
40,0	200,0	201,5	0,34	199,8	

калијумфероцијанидом без натријумкарбоната показују да се могу користити и један и други калијумфероцијанид.

При волуметриском и потенциометриском одређивању цинка калијумфероцијанидом мора се водити рачуна о утицају температуре. При титрацији прокључалих раствора по правилу се добијају много виши резултати, него што се очекује (таблица 3).

Објашњење овог феномена је у следећем. Аналогно реакцији:



вероватно се и у раствору за титрацију који садржи хлороводоничну киселину дешава иста реакција. Према томе феријон који се појављује троши такође титрационо средство, због чега се на завршетку добијају знатно виши резултати од стварних вредности. Најбољи доказ да ли је резултат титрације поуздан или не јесте боја иститрисаног раствора; уколико је раствор на завршетку титрације зелено обојен (талог после извесног времена поплави), титрација није успела. Утврдили смо да се на температури око 60° не дешава приметно разлагање калијумфероцијанида.

Волуметриска титрација цинка калијумфероцијанидом која се изводи око 75 год. на и данас је метода која се у пракси најчешће употребљава у свим лабораторијама. Међутим, ова метода и при употреби спољних и унутрашњих индикатора има својих

Таблица 3 Table

Средство за титрацију: $21,4 \text{ gr/l } K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O + 0,2 \text{ gr/l } Na_2CO_3, t > 80^\circ$
 Titrating agent:

Цинк из Zinc from	$K_4Fe(CN)_6$ ml	Цинк — Zinc		Грешка Error %
		узето taken mg	нађено found mg	
стандард. раствора	21,1	100,0	104,8	4,8
„	20,9	100,0	103,8	3,8
„	31,4	150,0	156,0	4,0
„	30,6	150,0	152,0	1,3
„	41,15	200,0	204,5	2,2
раствора од лужења	26,6	124,6	132,1	6,0
пречишћеног раствора	28,0	132,5	139,1	5,0

Примедба — Количина нађеног цинка није коригована, пошто број ml утрошеног $K_4Fe(CN)_6$ за исту пробу може доста варирати; када би се на једној температури или у једној широј области температуре разлагала иста количина $K_4Fe(CN)_6$ или количина пропорционална количини цинка, корекција би била могућа.

Remark — The quantity of zinc found was not corrected, since the number of ml of the $K_4Fe(CN)_6$ used for the same sample could vary largely; if the same quantity of the $K_4Fe(CN)_6$ or a quantity proportional to the quantity of zinc were decomposed at a constant temperature or in a wider range of temperatures, a correction would be possible.

Таблица 4 Table

Средство за титрацију: $K_4Fe(CN)_6 + Na_2CO_3, t \sim 60^\circ$
 Titrating agent:

Цинк из Zinc from	Цинк — Zinc		Грешка Error %
	узето taken mg	нађено found mg	
стандардног рас- твора + 5 mg Mn	100,0	105,3	5,3
„	100,0	106,3	6,3
пречишћеног раствора	130,5	136,6	4,7
„	130,5	136,6	4,7
„	130,5	137,4	5,3
„	130,5	138,1	5,8

Резултати су израчунавани упоређивањем према стандардним раство-
 рима цинка.

Врло важан циљ аутоматске потенциометриске титрације који је требало постићи у скраћењу трајања титрације био је у томе, да се омогући да се цинк непосредно одређује без претходног одвајања гвожђа и мангана који се редовно јављају у растворима, напр. у електролизи цинка у Шапцу — Зорки. У томе циљу изводили смо потенциометриску титрацију под условима које су дали *Арефьев, Гинзбург, Троцкаја и Фаинберг* (2). Међутим, као што се из резултата види (таблица 4), нисмо успели да у границама грешке одредимо цинк у првом реду због већег садржаја мангана који је потпуно везан у комплекс са пирофосфатом само при одређеном pH (2,8—3,2). Утврдили смо квалитативно да је утрошак калијумфероцијанида за везивање мангана у неутралном раствору мањи него у киселом. Извели смо потенциометриску аутоматску титрацију и у растворима који су уместо сумпорне киселине и сулфата (2) садржавали хлороводоничну киселину и хлориде, али смо и овог пута добијали више резултате, што значи да пирофосфат под условима при којима се изводи титрација, не може да веже сав манган у комплекс.

Због тога су из раствора цинка који садрже гвожђе и манган претходно гвожђе и манган одвојени смешом амонијумхлорида и амонијумхидроксида по поступку који се примењује за волуметриско одређивање цинка калијумфероцијанидом; после цеђења, испирања и неутралисања раствор се закисели хлороводоничном киселином, па се цинк титрише калијумфероцијанидом на *Beckman*-овом аутитратору; резултати ових огледа су приказана у табlici 5.

Таблица 5 Table

Средство за титрацију: $K_4Fe(CN)_6 + NO_2CO_2$, $t \sim 60^\circ$
 Titrating agent:

Цинк из Zinc from	Цинк — Zinc		Разлика Difference mg	Примедба Remark
	потенц. potenc. mg	волумет. volumet. mg		
раствора од лужења	137,3	137,0	0,3	аликвот
„	129,4	128,5	0,9	„
„	136,0	135,0	1,0	„
„	135,0	135,0	0,0	са испирањем
пречишћеног раствора	137,3	137,0	0,3	аликвот
„	125,1	124,6	0,5	са испирањем
„	128,3	128,5	—0,2	„
„	128,2	128,5	—0,3	аликвот
талога од лужења	102,0	101,2	0,8	са испирањем
„	101,2	101,2	0,0	„

Резултати су израчунавани упоређивањем према стандардним растворима цинка.

The results are computed by comparasion with standard zinc solutions.

Добри резултати показују да одређивање цинка није зависно од количине присутних хлорида.

Да би се избегло врло споро и заморно испирање талога при одвајању гвожђа (0,010—0,020 *gr/l*) и мангана (1—5 *gr/l*) из раствора за лужење, пречишћених раствора, хладног и отпалог електролита цинка, поступљено је на следећи начин: 2 *ml* сваког овог раствора се разблаже водом до 30 *ml*, раствор загреје, а потом додају 10 *ml* 4 %-ног амонијумперсулфата, 40 *ml* концентрованог амонијумхидроксида и 20 *ml* 25 %-ног амонијумхлорида, па се затим раствор загреје до кључања и после тога загревање продужи још 3—5 минута; после охлађења раствор са талогом се пренесе у месколбен од 200 *ml*, допуни водом до ознаке, измућка, процеди и од филтрата узима аликвот од 100 *ml* у чашу од 400 *ml*, дода се 100 *ml* воде и 2—3 капи метилоранжа, раствор неутралише хлороводоничном киселином, дода 5 *ml* хлороводоничне киселине (3 + 1), загреје на нешто више од 60°, дода 10 капи 1 %-ног калијумферицијанида и потом се цинк одмах аутоматски титрише.

По истом поступку одређивана је позната количина цинка коме су претходно додати гвожђе и манган у количинама које су приближно једнаке количинама гвожђа и мангана у испитиваним узорцима и растворима. На основу резултата из таблице 5 закључује се да се количине цинка одређене или поступком са испирањем или поступком аликвота добро слажу. Разлика између ова два поступка је само у погледу брзине извођења; поступак аликвота је нешто бржи и лакши баш због тога, што нема испирања.

Узимајући у обзир да аутоматска потенциометриска титрација цинка траје просечно 3 минута, да се аналитичар не замара типловањем и мућкањем раствора за титрацију, да за време титрације може друге послове да обавља, јасно је да је боље, корисније, брже и лакше изводити аутоматску потенциометриску титрацију него волуметриску титрацију која поред осталог траје просечно 4 до 5 минута.

И з в о д

Рад приказује ток криве потенциометриске титрације цинка раствором калијумфероцијанида са натријумкарбонатом, натријумсулфитом и без њих. Променљив потенцијал индикаторске електроде у еквивалентној тачки титрације условио је нову технику извођења аутоматске потенциометриске титрације која је у раду описана и примењена за одређивање цинка при контроли производње металног цинка.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и електрохемију
Београд

Примљено 31 јула 1958.

S U M M A R Y

AUTOMATIC POTENTIOMETRIC TITRATION OF ZINC
WITH POTASSIUM FERROCYANIDE

by

SRETEN N. MLADENOVIC

Potentiometric titrations of zinc with potassium ferrocyanide in presence or in absence of sodium carbonate and of sodium sulfite have been performed. The resulting variable potential of the indicator electrode in the equivalence point has been used for a new technique of potentiometric titration, as described in this work, and applied for the determination of zinc in the control of the production of metallic zinc.

Faculty of Technology
Institute for Physical Chemistry and
Electrochemistry
Beograd

Received July 31, 1958

Литература

- 1) *Княпович, Ю. Н., Морачевского, Ю. В.*, Анализ минерального сырья, Москва, Госхимиздат, 1956, стр. 482
- 2) *Арефьева, Т. В., Гинзбург, Л. Б., Троцкая, М. И., Файнберг, С. Ю.*, Современные методы анализа в металлургии; Москва, Металлургиздат, 1955, стр. 122.

ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ЦИНКА У КАДМИЈУМУ

од

СРЕТЕНА Н. МЛАДЕНОВИЋА

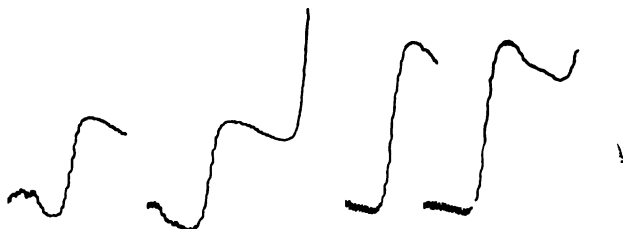
Поларографско одређивање цинка који се јавља као нечистоћа у кадмијуму није могуће ни у једном до сада познатом основном електролиту, без претходног одвајања кадмијума од цинка (1, 2, 3); талас кадмијума који се јавља увек пре таласа цинка је хиљаду и више пута већи од таласа цинка, а могућности поларографа за редукцију и уклањање таласа који се јављају пре таласа материја које се одређују јако су ограничене, те због ограничених могућности апарата и врло велике количине кадмијума није могуће уклањање таласа кадмијума „контра струјом“.

Уклањање кадмијума класичном методом таложења ради поларографског одређивања цинка је дуго и несигурно. Одвајање кадмијума од цинка електролизом на живиној или другој катоди при ограниченом потенцијалу (1, 2) је најсигурнији начин одвајања, али због дугог трајања електролизе ни ова метода одвајања кадмијума од цинка, после чега следи упаравање и поларографско одређивање цинка, није погодна за контролу погона електрометалургије кадмијума, односно за одређивање цинка и других метала неплеменитијих од кадмијума који се налазе у катодном и топљеном кадмијуму.

Најпогоднија метода за одвајање кадмијума од цинка у погледу брзине је метода која се користи у Совјетском Савезу (3). По овој методи кадмијум од цинка се одваја екстракцијом етром из амонијумроданидног раствора, после чега се етар уклања упаравањем, роданид разара сумпорном киселином, а на крају поларографски одређује. Врло добра страна овог поступка је у томе што одвајање кадмијума од цинка екстракционим поступком траје само један минут.

Међутим, ова метода има и своје недостатке. Највећи недостатак ове екстракционе методе је у томе што при екстракцији 1 g кадмијума прелази у етарски слој 5 до 10 mg кадмијума у зависности од тога да ли се екстракција изводи једанпут или двапут. Ова количина кадмијума чини знатне тешкоће при поларографском одређивању цинка, нарочито у случају ако цинка има

при оним осетљивостима поларографа при којима се добија мерљив талас цинка. У присуству ове количине кадмијума поред снажних и великих осцилација пера која се некад тешко могу пригушити, саме поларографске криве у уобичајеном основном електролиту за цинк ($NH_4Cl + NH_4OH$) имају ненормалан облик (слика 1), пошто део криве са предструјом и део криве са граничном струјом иду одозго на доле и то не потпуно паралелно, тако да је доста отежано мерење висине таласа цинка.



Слика 1 Figure

Из ових разлога тражили смо такав основни електролит у коме кадмијум, иако претходно није одвојен, неће да смета или ће пак његов утицај да буде сведен на најмању меру. Амонијумкарбонат као основни електролит испуњавао је ове услове: кадмијум се таложи амонијумкарбонатом у облику кадмијумкарбоната, док цинк остаје у раствору, будући да гради комплекс у вишку амонијумкарбоната. Према томе амонијумкарбонат је био врло примамљив реагас као основни електролит.

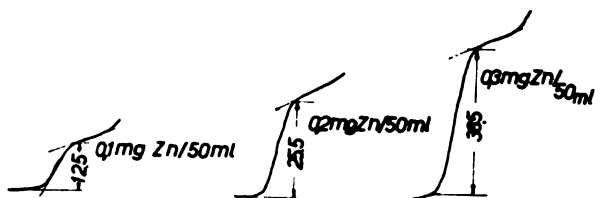
Поларографисањем цинка у амонијумкарбонату као основном електролиту дошли смо до резултата који су приказани у табlici 1.

Таблица 1 Table

Висина таласа mm Wave height mm	Запремина ml Volume ml	Узето цинка mg Taken zinc mg	Примедба Remark
13,0	50,0	1,00	са 50 mg Cd
26,0	50,0	2,00	„
52,5	50,0	4,00	„
12,5	50,0	0,10	са 5 mg Cd
25,5	50,0	0,20	„
38,5	50,0	0,30	„

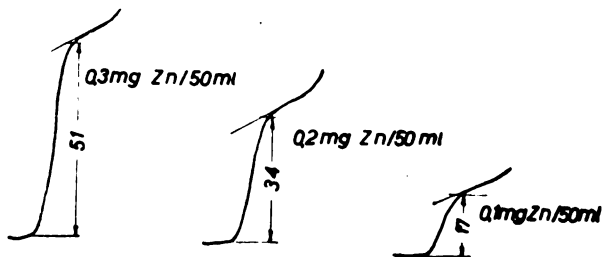
При овом поларографском одређивању за основни електролит је употребљен засићен раствор амонијумкарбоната, а одре-

јума и 1 mg до 4 mg цинка са 50 mg кадмијума у 50 ml раствора. Из висина степеница (таблица 1) види се да постоји линеарна зависност концентрације од дифузионе струје. Облик поларографских кривих које се добијају при оваквом одређивању цинка приказан је на сликама 2 и 3.



Слика 2 Figure

Из слика 2 и 3 се види да криве и поред тога што немају строго идеалан облик, могу врло добро да се искористе при поларографском одређивању. Оне показују да висине истих концентрација цинка у раствору са кадмијумкарбонатом и без кад-



Слика 3 Figure

мијумкарбоната нису једнаке и да су веће у раствору без кадмијумкарбоната.

Покушај да се милиграмске и мање количине цинка одреде поред 250 mg и још већих количина кадмијума није успео, јер је копреципитација тако малих количина цинка од стране великих количина ситног, кристалиничког талога кадмијумкарбоната скоро стопроцентна, па се талас цинка једва и примећује. Ови резултати су показали да се ни ова врло примамљива метода не може непосредно, без одвајања кадмијума, да употреби за директно поларографско одређивање цинка поред већих количина кадмијума.

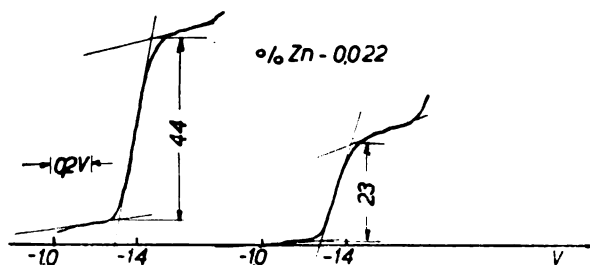
Усвајањем екстракционог поступка у циљу одвајања кадмијума од цинка и поларографским одређивањем цинка у амонијумкарбонату као основном електролиту дошли смо до поуздане методе за брзо одређивање цинка у катодном и анодном кадми-

Резултати оваквог поларографског одређивања цинка у катодном и топљеном кадмијуму дати су у табlici 2.

Таблица 2 Table

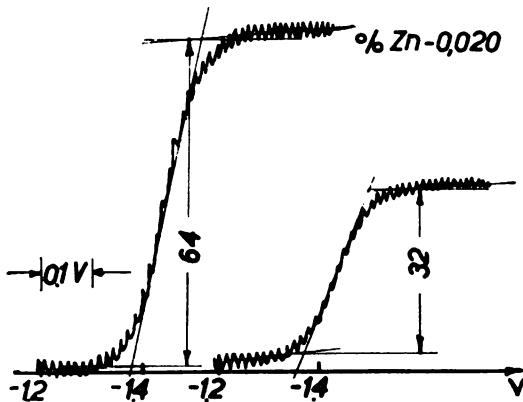
Узорак кадмијума Sample of cadmium	Висина таласа Wave height		Стандард цинка Zinc added		% Zn
	узорка sample mm	узорка и стандарда sample + standard mm	mg/ml	ml	
катодни. 2638—102	32,0	64,0	0,10	2,0	0,020
катодни. 665—769	35,0	60,0	0,10	2,0	0,028
катодни. 478—530	23,0	44,0	0,10	2,0	0,022
катодни. 564—594	26,0	46,0	0,10	2,0	0,026
катодни. 386—436	23,0	46,0	0,10	2,0	0,020
катодни. 355—455	27,0	69,0	0,10	2,0	0,013
катодни. XXII	16,0	42,0	0,10	2,0	0,012
катодни. XXIII	24,0	44,0	0,10	2,0	0,024
катодни. 514	17,0	22,5	0,10	1,0	0,031
катодни. 514	17,0	28,5	0,10	2,0	0,031
топљени. 1	16,0	28,0	0,10	1,0	0,013
топљени. 1	16,0	39,0	0,10	2,0	0,014

Садржај цинка у кадмијуму проверавали смо посредно. Разни узорци кадмијума су поларографски одређивани са разним количинама стандардног раствора цинка и без стандардног раствора цинка под потпуно истим условима. Повећање таласа је било сразмерно количинама стандардног раствора цинка, односно проценат цинка у једном кадмијуму, израчунат преко разних количина стандардног раствора цинка, био је увек исти.



Слика 4 Figure

Овај поступак који се данас због своје брзине и добре тачности примењује за одређивање цинка у катодном и топљеном кадмијуму хемиске индустрије — Зорка — у Шапцу у којима се садржај цинка креће од неколико хиљадитих до неколико стотих делова процента, изводи се на следећи начин: 1 грам кадмијума се раствори у азотној киселини и упари до сува; потом се дода 25 ml воде и након растварања пренесе у левак за одвајање; са других 25 ml воде се опере чаша у којој се вршило упаравање и тај раствор се пренесе у левак за одвајање; затим се у њега дода 5 ml 60%-ног амонијумроданида и 20 ml 1 N сумпорне киселине којом је претходно опрана чаша у којој је растворан кадмијум. После тога се дода 50 ml етра и врши екстракција у времену од 1 минута. Пошто се издвоје слојеви, водени слој се испушта, одводна цев опере, па етарски слој квантитативно пренесе у једну чашу која се ради отпаравања етра стави на водено купатило. После отпаравања етра изводи се разлагање роданида са 5 ml сумпорне киселине (1 + 1) која се на крају сасвим истера. По престанку развијања белих пара зидови чаше се оперу водом и упари вода. Испирање и упаравање се потом још једном понови. После тога се цинк поларографски одређује, пошто се дода свеж засићен раствор амонијумкарбоната и желатин. У овај основни електролит не додаје се никакво средство за уклањање кисеоника, пошто амонијумкарбонат врши ту функцију.



Слика 5 Figure

Поларографске криве добијене овим поступком су нормалног облика, нормалних осцилација, без степенице кадмијума или са врло малом степеницом кадмијума која се може лако отстранити и редуковати. Због оваквих својстава поларографских кривих и чињенице да извесне количине кадмијума не сметају пошто се таложне и да само одређивање цинка код извезбаног аналитичара не траје дуже од 30—45 минута, ова метода је врло погодна за брзо одређивање цинка у катодном и топљеном кадмијуму.

И з в о д

У првом делу рада приказани су добри резултати поларографског одређивања цинка (0,1—4 mg) поред кадмијума (5—50 mg) у амонијумкарбонату као основном електролиту у коме се кадмијум таложи.

Други део приказује могућност поларографског одређивања цинка у амонијумкарбонату као основном електролиту поред већих количина кадмијума пошто се највећи део кадмијума одвоји од цинка екстракцијом из роданидног раствора помоћу етра.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију и
електрохемију
Београд

Примљено 9 августа 1958

S U M M A R Y

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ZINC IN CADMIUM

by

SRETEN N. MLADENOVIC

In the first part of this work good results have been obtained in the polarographic determination of zinc (0,1 — 4 mg) in presence of cadmium (5 — 50 mg), with ammonium carbonate as supporting electrolyte resulting in the precipitation of cadmium.

The second part shows the possibility of polarographic determination of zinc in the supporting electrolyte ammonium carbonate, in presence of larger amounts of cadmium, after the largest part of the cadmium present has been removed by ether extraction in rhodanide solution.

Faculty of Technology
Institute for Physical Chemistry and
Electrochemistry
Beograd

Received August 9, 1958

Литература

- 1) *Milner, G. W. C.*, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, London, Longmans, Green & Co., 1957, p. 393
- 2) *Lingane, J. J.*, Anal. Chimica Acta, 2, 595 (1948)
- 3) Анализ руд цветних металлов и продуктов их переработки. Металлургиздат, 1956, стр. 138 (Макаръянц. А И Заглодина, Т. В., Шувалова, Пац, Р. Г., По

ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ КАДМИЈУМА ПОРЕД ВЕЋИХ КОЛИЧИНА БАКРА

од

СРЕТЕНА Н. МЛАДЕНОВИЋА

Познато је више метода за поларографско одређивање незнатних количина кадмијума поред већих количина бакра (1,2). Пошто се бакар и кадмијум врло добро поларографски одређују из киселих и алкалних основних електролита, основни задатак свих метода за одређивање незнатних количина кадмијума поред знатно већих количина бакра је у томе, да се спречи појава поларографске степенице бакра чији се јони и у киселој и у алкалној средини редукују пре јона кадмијума и висином своје степенице чине одређивање кадмијума практично немогућим, због ограничене могућности поларографа да редукује и отклони тако велике дифузне струје које су пропорционалне концентрацији јона бакра. Поред тога, већ при нешто већем садржају бакра од кадмијума долази у неким основним електролитима и до суперпонирања таласа бакра и кадмијума. Досада није познат комплексни јон бакра који се редукује после јона кадмијума и стога се код свих метода за поларографско одређивање кадмијума поред већих количина бакра, бакар претходно уклања хемиски или електрохемиским таложењем. Одвајање бакра (3) од кадмијума електролизом при ограниченом потенцијалу је врло поуздан поступак. Хемиски поступак одвајања већих количина бакра од мањих количина кадмијума путем таложења је доста непоуздан, због копреципитације кадмијума од талог бакра. Главни недостатак познатих поступака за одвајање бакра од кадмијума је релативно дуго време трајања поступка. У предузећима за добијање и прераду бакра и другим металуршким предузећима (електролиза кадмијума) у свету, а у последње време и код нас, појавила се потреба за брзим методама одређивања нечистоћа, међу њима и кадмијума у бакуру, у прерађевинама од бакра и у растворима са већом концентрацијом бакра; ове брзе методе имале би у првом реду да послуже за контролу металуршког и технолошког процеса, а потом и за контролу квалитета финалних производа.

одвајања милиграмских и мањих количина кадмијума

Метода коју су дали *Шчербов* и *Гужова* за одређивање кадмијума поред великих количина бабра (2) међу свим методама показала се као најпоузданија, најбржа и за контролу погона за електролитичко добијање кадмијума најпогоднија. Према свој методи бакар се из раствора који садржи хлороводоничну киселину уклања цементацијом оловом. Међутим, ни ова метода не може у потпуности да задовољи у погледу брзине, јер цементација оловом понекад траје доста дуго, 45 минута и дуже.

Из тога разлога смо модификовали методу *Шчербова* и *Гужове* и извели смо знатно брже одвајање бабра од кадмијума цементацијом бабра помоћу цинка на топло из раствора бабра који садржи сумпорну киселину. Ова цементација бабра траје максимално 15 минута и мога се изводити у доста киселој средини, па што се у слабо киселој и неутралној средини почиње да цементира односно издваја и кадмијум. Друга добра страна ове методе је у томе што кисели раствор након уклањања цементованог бабра цеђењем може да се користи као основни електролит. *Шчербов* и *Гужова* (2) нису користили за основни електролит кисели раствор у коме су вршили цементацију бабра свакако због присутног тровалентног гвожђа и олова који у киселој средини дају талас пре кадмијума. Међутим, при цементацији бабра цинком фер и јон се редукује до феро јона који се на живиној капљућој електроди редукује при негативнијем потенцијалу него кадмијум и због томе присутно гвожђе не смета поларографском одређивању кадмијума, уколико се цементација бабра изводи цинком. Јони цинка редукују се на живиној капљућој електроди и у киселој и у алкалној средини после кадмијума, због чега јони цинка који одлазе у раствор при цементацији бабра цинком не сметају поларографском одређивању кадмијума ни у киселој, ни у алкалној средини, док јони олова настали при цементацији бабра оловом практично не могућу поларографско одређивање кадмијума у киселој средини. Добра страна поступка уклањања бабра металним цинком је и у томе што се после цементације не мога раствор да упарава, као што је случај код првобитне методе (2), чиме се продужује време одређивања.

По методи *Шчербова* и *Гужове* (2) бакар се не издваја цеђењем као при цементацији бабра цинком што се у односу на поменућу методу може сматрати недостатком.

Поступак цементације бабра цинком изводили смо у растворима који су садржавали око 150 mg бабра, 100 mg кадмијума, око 8 g сумпорне киселине, 0,6 до 1 g цинка у гранулама у 30 ml раствора тако, што смо овако припремљен раствор загревали све до тле, док се раствор не обезбоји. После 10 до 15 минута, колико обично траје цементација, врућ раствор се педи кроз квалитативни филтер, талог опере разблаженом сумпорном киселином, раствору дода желатин, а затим у охлађеном раствору поларографски одређује кадмијум.

П... водити рачуна да у како

При поларографском одређивању кадмијума из оваквих раствора није неопходно потребно уводити водоник у раствор ради уклањања раствореног кисеоника, пошто се цинк у раствору у извесној мери раствара уз развијање водоника.

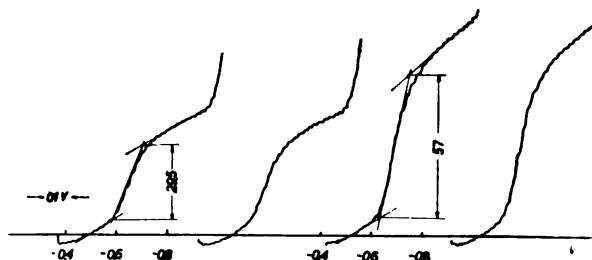
Резултати из таблице 1 показују да се количине кадмијума одређују са уобичајеном тачношћу.

Таблица 1 Table

З а п р е м и н а V o l u m e			Концентр. стандарда Concn. of the standard mgCd/ml	Висина таласа Wave height		Кадмијума Cadmium		Грешка Error %
Пробе Sample ml	Аликвота Aliquote ml	Аликвота и стандарда Aliquote + standard ml		Аликвота Aliquote mm	Аликвота + стандарда Aliquote + standard mm	Узето Taken mg	Нађено Found mg	
50,0	15,0	0,30	1,00	28,0	56,0	1,00	0,964	-3,6
50,0	15,0	0,30	1,00	29,5	57,0	1,00	1,027	2,7
50,0	15,0	0,30	1,00	34,0	65,0	1,00	1,054	5,4
50,0	15,0	0,30	1,00	30,5	61,0	1,00	1,025	2,5
50,0	15,0	0,30	1,00	31,5	61,0	1,00	0,961	3,9
50,0	15,0	0,30	1,00	27,0	53,0	1,00	0,997	0,3

Поларограми на слици 1 показују да су поларографске криве, које се добијају при поларографисању раствора после цементације цинком и после цеђења, нормалног облика. Потенцијал полуталаса кадмијума је између $-0,65 V$ и $-0,75 V$ према засићеној каломеловој електроди.

Поступак одвајања бабра од кадмијума цементацијом помоћу цинка, са поларографским одређивањем кадмијума у истом ра-



Слика 1 Figure

И з в о д

У сврху поларографског одређивања кадмијума поред већих количина бакра испитана је могућност уклањања бакра (Cu^{2+}) помоћу цинка у киселој средини. Резултати приказују да је поларографско одређивање кадмијума после уклањања Cu^{2+} јона помоћу металног цинка могуће.

Технолошки факултет
Завод за физичку хемију
и електрохемију
Београд

Примљено 15 августа 1958

S U M M A R Y

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CADMIUM
IN PRESENCE OF LARGE AMOUNTS OF COPPER

by

SRETEN N. MLADENOVIC

The polarographic determination of cadmium in presence of larger amounts of copper has been studied.

The results show that it is possible to remove the excess cupric ions with metallic zinc in acid solution.

Faculty of Technology
Institute for Physical Chemistry and
Electrochemistry
Beograd

Received August 15, 1958

Литература

- 1) *Milner, G. W. C.*, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, London, Longmans, Green & Co., 1957, p. 338
- 2) *Шчербов, Д. П.* и *Гужова, Е. П.*, Савремени методи анализ в металургии, Москва, Металургиздат, 1955, стр. 155
- 3) *Lingane, J. J.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Edn., **18**, 429 (1946)
- 4) *Fresenius und Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Band II b, Berlin, Springer-Verlag, 1945, S. 334; *Fialkow, J.*, *Gorodisski, W.*, Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem., **1**, 61 (1934); durch C. 107 I, 3373 (1926); *Fonzes-Diacon und Carquet*, Bl. (3) **29**, 636 (1903);

037
ПОСТУПАК ЗА КОНЦЕНТРАЦИЈУ ГЕРМАНИЈУМА ИЗ
ПРАШИНЕ АГЛОМЕРАЦИЈЕ БОРСКЕ ТОПИОНИЦЕ

од

ДРАГИЦЕ Н. ЂУРКОВИЋ и БРАТИМИРА Б. ЂУРКОВИЋ

Брзим развојем електронике као науке и електроиндустрије као привредне гране, педесетих година овога века долази до наглог развоја производње и примене полупроводничких материјала, а у првом реду германијума. У свету ничу нови произвођачи германијума, а број полупроводничких елемената израђених на бази германијума из године у годину несразмерно расте. У корак са овим, развој и наше електроиндустрије поставио је тих година питање освајања домаће производње полупроводничких елемената. Обзиром на стратeгиски значај германијума нужно је било оријентисати се на сопствену сировинску базу. После извесних истраживања која су обављена на бакарним и олово-цинканим рудама, међупродуктима њихове прераде, као и на неким угљевима, дошло се до закључка (4) да, према дотадашњем степену истрага, бакарне руде у Бору једино оправдано привлаче пажњу као потенцијална домаћа сировина и за германијум.

У том циљу приступило се испитивању могућности концентрације германијума из појединих међупродуката топионице бабра у Бору.

Разноврсност сировина које садрже германијум, како по свом пореклу и природи тако и по садржају германијума и других метала, условљава примену различитих технолошких поступака у процесу производње германијума.

Металургија германијума, полазећи од основне германосне сировине па до монокристалног метала као крајњег продукта, може да се подели у три основне фазе:

1. Концентрација германијума из полазне сировине у продукт обogaћен германијумом, који по свом саставу може да послужи као сировина за производњу GeO_2 .
2. Добијање електронички чистог GeO_2 .
3. Добијање поликристалног германијума и монокристала

особина.

фази - концентрацији германијума - примењују, у зависности првенствено од врсте сировине, разноврсни технолошки поступци.

Из богатијих сулфидних руда германијум се обично концентрише методом сублимације сулфида (1). Као чест пратилац олово-цинканих руда, германијум се, у процесу њихове прераде, расподељује у разне међупродукте, при чему се у неким од њих мање или више концентрише. Из ових међупродуката се данас добија већи део целокупне светске производње германијума (3). При преради бакарних руда које садрже германијум прелази овај само делимично у летећу топионичку прашину, док основна маса метала одлази са шљаком (7).

Поступци за концентрацију германијума из сировина са малим садржајем метала, као што су поједине гвоздене руде и продукти сагоревања угљева, у већини случајева су патентирани. Скоро сви ти поступци се заснивају на хидрометалуршком третирању сировине, а основно решење проблема се састоји у успешном таложењу германијума из раствора.

У том циљу испитивани су разни поступци као што су: неке таложне методе, јонска измена, директна екстракција органичким растварачима и др. Међутим, ови огледи су још увек остали у домену лабораториских и мањих полуиндустриских истраживања.

Неколико запажених поступака за издвајање германијума из сиромашних раствора заснива се на коришћењу танина као средства за селективно таложење (5). По неким ауторима (6) при таложењу са танином ствара се танински комплекс гвожђа, бабра итд. који собом повлачи германијум.

Подаци о сировини

Прашина агломерације Борске топионице је међупродукат у процесу добијања бабра, која у поређењу са бакарном рудом и концентратом с једне, и осталим међупродуктима и готовим продуктима с друге стране, претставља најбогију сировину германијума. Садржај германијума у овој прашини се креће у границама од 400—1000 g/t.

До концентрације германијума у прашини агломерације долази услед сублимације лакоиспарљивих германијумових једињења, као што су моносулфид и моноксид, који настају и испаравају на температури изнад 700° у редукционој и неутралној атмосфери. Установљено је да при агломерационом пржењу око 40 % германијума сублимира, а 60 % одлази са агломератом у процес топљења бабра. Међутим, због непостојања уређаја за хватање прашине, од укупне количине испареног германијума у каналима агломерације се таложи само око 13 %, док остали део одлази са гасовима у атмосферу (4).

Прашина агломерације претставља мешавину механички

Хемиски састав прашице са којом су извођени огледи био је следећи:

<i>Ge</i>	0,05 % (500 gr/t)	<i>SO₂</i>	22,80 %
<i>Cu</i>	6,80 %	<i>Al₂O₃</i>	0,35 %
<i>As</i>	25,40 %	<i>SiO₂</i>	0,65 %
<i>Fe</i>	15,50 %	<i>CaO</i>	0,42 %
<i>S_{uk}</i>	18,30 %	<i>H₂O</i>	3,05 %

Анализа гранулометриског састава прашице:

Меш Mesh (DIN)	Удео Fraction %	Меш Mesh (DIN)	Удео Fraction %
10	5,0	60	41,8
20	7,8	80	6,9
30	11,6	100	2,8
40	12,0	—100	1,5
50	10,4		

Досада није познато, нити је испитивано у коме се хемиском облику налази германијум у овој прашици. Полазећи од тога да је у процесу агломерације могуће испаравање германијума само у облику монооксида и моносулфида, очекивао би се углавном и такав хемиски облик германијума у прашици. На основу понашања германијума при лужењу могу се дати реалније претпоставке о хемиском облику у коме се германијум налази у прашици.

Лужење прашице агломерације врелом водом

На свом путу од апарата за пржење до таложних комора прашина агломерације бива изложена услед ниске температуре и високе концентрације SO_2 у гасовима сулфатизирајућем дејству, што показује релативно висок садржај сулфатног сумпора у њој. Зато је претпостављено да се претежан део присутних метала у прашици налази у виду сулфата, што је био повод покушаја лужења прашице врелом водом.

Задатак изведене серије огледа лужења је био да се установи утицај неких фактора на излужење германијума из прашице. Посматран је утицај тежинског односа чврсте и течне фазе (ч:т) времена и температуре на лужење германијума. Успут је пра-

1. Највећи утицај на ефекат лужења германијума има однос фаза (ч:т). Излужење германијума се, у зависности од овог односа, креће од скоро 50% (при ч:т = 1:1) до 85% (при ч:т = 1:10). Утицај густине пулпе на ефекат лужења арсена је такође јако изражен, и то као код германијума: излужење је утолико веће, уколико је удео течне фазе већи. Излужење бакра такође расте са порастом удела течне фазе, али је тај утицај слабији него на германијум и арсен. Насупрот њима, ефекат растварања гвожђа из прашине опада са порастом удела течне фазе, мада је то благо изражено.

2. У границама између једног и четири часа, време трајања операције незнатно утиче на ефекат лужења германијума. Већ у првом часу лужења раствори се преко 90% *Ge* од оне количине која се раствори и после 3—4 часа лужења.

3. Температура лужења се између појединих огледа мало разликује, тако да се о утицају температуре на излужење германијума не може извући одређени закључак. Међутим, при хлађењу добијених сулфатних раствора већ до 50°, нарочито оних који су добијени лужењем са мањим уделом течне фазе, долази до кристализације соли на зидовима посуде. Анализом тог искристалисаног талога установљен је и знатан удео германијума, што значи да би при лужењу на тој температури мањи део германијума прешао у раствор.

4. У зависности од односа чврсте и течне фазе, при лужењу прелази у раствор 56—72% од тежине материјала. Излужење германијума показује управну пропорционалност са смањењем тежине прашине при лужењу.

5. Концентрација германијума у раствору, добијеном при испитиваном односу ч:т, варира у границама од 0,042—0,260 g/l, док је садржај других метала вишеструко већи (*Cu* = 4,2—21,2 g/l; *Fe* = 6,5—57,7 g/l; *As* = 23,6—78,3 g/l). Концентрација слободне сумпорне киселине, настале хидролизом металних сулфата у раствору, креће се од 9,3—20,5 g/l H_2SO_4 .

Двоследиено лужење прашине

Хемиски састав прашине са којом су извођени огледи двостепеног лужења био је следећи:

<i>Ge</i>	0,063% (630 gr/t)	<i>SiO₂</i>	2,15%
<i>Cu</i>	7,37%	<i>Suk</i>	19,30%
<i>Fe</i>	14,90%	<i>SO₄</i>	24,75%
<i>As</i>	23,67%		

Добијени резултати показују да се лужењем прашине агломерације у два степена постиже при најповољнијим условима излужење германијума од 90%. Упоредњем ових резултата са резултатима добијеним при најповољнијим условима лужења само водом — у једном степену, уочава се незнатан пораст ефекта лужења. Остатак после другог степена лужења сумпорном киселином садржи и даље 300—600 g/t Ge. Повећање излужења германијума за око 5% у односу на једностепено лужење пост. же се пре свега на рачун одговарајућег смањења тежине луженог материјала. Излужење бакра, гвожђа и арсена увођењем и другог степена повећава се за око 6—8%. Према томе, за превођење германијума из прашине агломерације у раствор целисходније је применити једностепено лужење водом уз коришћење већег удела течне фазе (ч:т = 1:3 до 1:5), него лужење у два степена водом и сумпорном киселином.

На крају треба истаћи да је лужење германијума из прашине агломерације борске топioniце водом скоро типично неселективно. Од укупне количине прашине при лужењу у раствор пређе просечно 50—70%, а германијума 60—80%. Ово значи да се 50—70% германијума преводи у раствор растварањем саме прашине, а само око 10% селективним растварањем германијума из ње.

Таложње германијума из раствора

Обзиром на хемиски састав прашине агломерације и њено понашање при лужењу, добијени раствори су врло неповољни за даљу прераду у циљу концентрације германијума, јер имају висок садржај арсена, бакра и гвожђа уопште, а посебно у односу на германијум. Више него стотрука концентрације ових метала у односу на концентрацију германијума у раствору и блискост неких хемиских особина појединих од њих, а нарочито арсена са германијумом, изванредно отежава успешну концентрацију германијума и раствора. Покушај упаравања ради повећања концентрације германијума није дао позитивне резултате, јер убрзо долази до издвајања арсеновог талогa који са собом повлачи германијум из раствора.

Претходна испитивања у циљу концентрације германијума из сулфатног раствора састојала су се у покушају примене неких поступака који се већ користе у појединим земљама за индустриско добијање германијума. У том циљу изведени су огледи таложња германијума цементацијом цинковим прахом (користи се у САД), увођењем водониксулфида (примењује се у Пољској и Чехословачкој) и неутрализацијом раствора (*Kolwesy* — поступак).

1) *Цементација германијума из раствора.* — При пирометалуршкој и хидрометалуршкој преради цинкових руда, међупродукти који садрже германијум прерађују се лужењем разблаженом сумпорном киселином и двостепеном цементацијом гер-

Мада је раствор који се добија при лужењу прашине агломерације борске топioniце, због високог садржаја бакра и арсена, далеко неповољнији за примену цементације као поступка за концентрацију германијума упоређењем са поменутим индустријским растворима, ипак је ради потпуности испитивања изведено неколико огледа цементације германијума цинковим прахом.

Мада су нормални потенцијали бакра, арсена и германијума релативно блиски, ипак је услед њихове различите концентрације у раствору дошло до извесне селективности у издвајању при цементацији. У првом степену је могуће погодним дозирањем цинковог праха исталожити главну количину бакра и нешто арсена, а само незнатну количину германијума. У другом степену је онда могуће издвојити главну количину германијума, али и са преосталом количином бакра и арсена, које у овом случају нису мале. На тај се начин постиже релативно добро селективно издвајање германијума по степенима цементације, али је због малог садржаја германијума а великог садржаја бакра и арсена у раствору, садржај германијума у цементационом муљу ипак сувише низак (до 0,5%), да би се тај производат сматрао као германијумов концентрат.

2) *Таложење сумпорводоником.* — Из раствора са 0,122 g/l Ge (15,0 g/l Cu; 24,7 g/l Fe; 69,7 g/l As) и киселости 6 N H_2SO_4 таложен је германијум заједно са бакром и арсеном. При лаганом увођењу водониксулфида у хладан раствор и стајању раствора засићеног водониксулфидом у току 24 часа, постиже се преко 90%-но таложење германијума. Међутим због истовременог таложења бакра и арсена са германијумом, концентрација германијума у сулфидном талогу се креће највише до 0,4%.

3) *Издајање германијума киселином неутрализацијом раствора.* — Поступна неутрализација раствора је искоришћена у Kolwesy-поступку за концентрацију германијума из раствора који садржи 0,4—2 g/l Ge.

Изведених неколико огледа са сулфатним раствором добијеним лужењем борске прашине (0,158 g/l Ge; 10,8 g/l Cu; 39,5 g/l Fe и 73,8 g/l As) у циљу издвајања германијума поступном неутрализацијом, дали су негативне резултате. Још у процесу оксидације раствора настаје издвајање арсена, мада непотпуно, при чему долази и до истовременог повлачења германијума. У талогу другог степена неутрализације налази се остатак арсена и германијума. На тај начин долази до такве расподеле германијума да је његова концентрација у крајњем продукту мала и не прелази 0,4% Ge. Чак и при поступној неутрализацији раствора који је добијен лужењем претходно пржене прашине, ради смањења садржаја арсена, не постиже се битно побољшање у ефекту концентрације германијума.

Таложење германијума шанином. — Dawies и Morgan (9) су

превести у германијумдиоксид. Аутори су тврдили да се тај поступак може искористити као квантитативна аналитичка метода за одређивање германијума из сулфатних и нитратних раствора.

Наши први оријентациони огледи таложења су показали да танин може служити као селективно средство за издвајање германијума из сулфатних раствора добијених лужењем прашине агломерације. Испитивања су настављена у смеру проналажења најповољнијих услова таложења за што потпуније издвајање германијума из раствора и добијање талога са што нижим садржајем осталих метала присутних у раствору. Резултати неких огледа таложења германијума танином из раствора различитог састава приказани су у табlici 1.

Анализом приказаних резултата уочава се следеће:

1) Промена концентрације германијума у раствору између 0,042 и 0,260 g/l не утиче на ефекат таложења германијума, који је за те концентрације изнад 95 %.

2) Промена киселости раствора у одређеним границама (у приказаним огледима између 9,3 и 20,5 g/l слободне H_2SO_4) не утиче на таложење германијума танином. Међутим, таложење из раствора са концентрацијом испод 1 g/l H_2SO_4 и изнад 90 g/l H_2SO_4 неповољно се одражава на процес таложења. При недовољној киселости раствора умањује се селективност таложења, долази до знатнијег таложења других метала, а при сувише великој киселости опада проценат исталоженог германијума (таблица 1 оглед 7).

3) Таложење осталих метала: бакра, гвожђа и арсена са германијумом је процентуално врло мало и креће се појединачно у границама од 0,00—0,50 %. У оквиру једног огледа проценат исталоженог бакра, гвожђа и арсена је приближно исти, па разлика њиховог садржаја у германијум-танинском талогу зависи од разлике њихове концентрације у раствору.

4) Садржај германијума, а нарочито пратећих метала у талогу зависи највише од начина извођења операције таложења и одвајања талога од раствора.

Најбољи резултати таложења германијума танином постижу се при следећим условима: сулфатни раствор германијума, добијен лужењем прашине агломерације са водом, који садржи 5—25 g/l слободне сумпорне киселине, таложи се на топло 5 %-тним раствором танина уз претходни додатак амонијачних соли. Добијени талог се затим рекулпира раствором за испирање, филтрира, испира и суши. Допатак амонијачних соли (на 1 литар раствора око 100 g $(NH_4)_2 SO_4$) служи за превођење бакра у амонијачни комплекс који се не таложи танином. Таложењем на топло добија се талог који се брзо коагулише и цеди.

Копирана танина за таложење зависи од копирине герм-

Таблица 1 Table

	Состав раствора у г/лит. Composition of solution, g/lit.					Состав талога у % Composition of residue, %				Исталожење у % % of sedimentation			
	Ge	Cu	Fe	As	Слоб. H ₂ SO ₄ (free)	Ge	Cu	Fe	As	Ge	Cu	Fe	As
1	0,082	8,6	13,8	42,2	12,2	4,20	1,20	1,30	3,10	96,8	0,30	0,23	0,15
2	0,260	27,2	57,7	69,3	20,5	5,00	0,71	1,60	1,40	98,2	0,12	0,15	0,10
3	0,042	4,2	6,5	23,6	9,3	2,60	0,15	0,30	0,90	94,6	0,05	0,07	0,06
4	0,150	17,7	37,2	76,2	16,3	4,80	0,33	0,96	1,20	99,0	0,06	0,08	0,05
5	0,261	21,5	34,7	16,3	24,6	4,11	—	0,45	0,85	96,6	0,00	0,07	0,30
6	0,065	3,8	17,8	20,4	9,7	2,95	0,32	0,07	0,62	99,0	0,20	0,01	0,07
7	0,124	10,2	24,4	19,9	96,4	2,43	0,97	1,20	1,42	81,7	0,11	0,24	0,30

кула *m*-дигалне киселине, то на 1 g германијума у раствору треба додати 25 g танина. Таложењем германијума са овако прорачунатом количином танина, уз примену свих других потребних услова, добија се талог са око 5 % *Ge*. Теориски садржај германијума у комплексу који на један атом германијума везује четири молекула *m*-дигалне киселине износи 5,36 %, па се изнето разматрање може усвојити као довољно тачно.

По свом садржају на германијум овако добијени германијум-танински комплекс би могао да послужи као сировина за хлорисање у циљу производње германијумтетрахлорида, као начина за добијања германијумдиоксида. Међутим, облик у коме се германијум налази у овом сировом продукту практично онемогућава процес хлорисања. Изведених неколико огледа дали су негативне резултате. Неметални део комплекса, који чини око 90 % од тежине талога, а састоји се од елемената *C*, *H* и *O* ствара такве сметње при покушају дестилације $GeCl_4$, да је практично извођење дестилације врло тешко, а ефекат хлорисања је врло мали.

У даљим испитивањима приступило се претходном жарењу талога у циљу разарања танинског комплекса и превођења германијума у GeO_2 .

Жарењем сировог германијум-танинског талога на температурама изнад 300° долази до разарања комплекса, а у присуству кисеоника и до оксидације како угљеничних материја танинског комплекса, тако и садржаних метала у њему. Гасовити продукти оксидације одлазе из реакционог простора, а у остатку жарења остају на датој температури неиспарљиви метални оксиди. Како у сировом талогу удео испарљивих компонената износи око 90 %, то се на овај начин жарењем постиже обогаћење на германијуму за око 10 пута.

Арсен присутан у талогу бива у процесу жарења отстрањен као на тим температурама испарљиви As_2O_3 , тако да оксидни остатак као крајњи продукт концентрације германијума садржи само трагове арсена. Ова околност чини операцију жарења посебно важном у целокупној концентрацији германијума по описаном поступку.

Операција жарења треба да се изводи брижљиво и уз постепено повишење температуре. Ако се температура жарења повиси на изнад 650 и 700° док још није сагорела основна маса угљеничних материја, онда долази до реакције између насталог GeO_2 и још присутног угљеника уз образовање GeO који на тим температурама приметно испарава, те долази до знатних губитака германијума.

Посебном серијом огледа утврђено је да се при жарењу сировог талога који садржи:

<i>Ge</i>	2,6—5,0 %
<i>Cu</i>	0,3—2,2 %
<i>Fe</i>	0,3—2,9 %
<i>As</i>	0,9—4,5 %
SiO_2	1,5—2,0 %

на температурама од 300—500° у току 3—5 часова, уз довољан приступ ваздуха, добија као крајњи производат концентрације оксидни остатак следећег састава:

<i>Ge</i>	20—40 % (30—60 % GeO_2)
<i>Cu</i>	1—5 %
<i>Fe</i>	2—10 %
<i>As</i>	испод 1 %
SiO_2	10—20 %

Под овим условима жарења губици германијума се крећу највише до 8 %.

Из овако добијеног металуршког концентрата германијума процесом дестилације са соном киселином преводи се 95—98 % германијума у сијови германијумтетрахлорид чијом се хидролизом добија германијумдиоксид.

И з в о д

Испитан је технолошки поступак за концентрацију германијума из прашине агломерације борске топioniце. Поступак се састоји од лужења ове прашине врелом водом, директног таложења германијума из раствора танином и жарења добијеног германијум-танинског талога до германијумдиоксида, ради даљег хлорисања и дестилације. Укупан степен искоришћења германијума у свим фазама рада до добијања концентрата са 30—60 % GeO_2 износи 70—85 %.

Технолошки факултет
Институт за технологију минералних сировина Примљено 21 децембра 1959
Београд

S U M M A R Y

THE METHOD FOR THE CONCENTRATION OF GERMANIUM OUT OF THE AGLOMERATION POWDER FROM THE FOUNDRY OF BOR COPPER MINES

by

DRAGICA N. DJURKOVIĆ and BRATIMIR B. DJURKOVIĆ

Due to the low temperature and to the high SO_2 concentration in gases, the agglomeration powder on its way from roasting apparatus to the sedimentation vessels is affected strongly by the sulphatisation action.

The presence of mainly sulphate sulphur in this powder made

leaching was investigated (solid and liquid state ratio, duration and temperature of leaching) and the optimal conditions were defined. The possibility of increasing of Ge-extraction out of agglomeration powder by leaching it with water and diluted sulphuric acid was also investigated and proved inferior to the former method mentioned above.

For the purpose of extraction of Germanium out of solution, there were examined the methods already used in various countries on an industrial scale, namely: the selective cementation of Germanium with Zn-powder, the sedimentation method by hydrogen sulphide and the selective sedimentation combined with a gradual neutralisation of the solution. However, due to the fact that the concentration of Germanium was several times lower than that of As, Cu and Fe in the solution, these experiments did not yield satisfactory results in this concrete case.

Starting from the works published still by Dawies and Morgan and the recent patent literature on Germanium metallurgy, the authors have developed and tested a method for the concentration of Germanium out of a sulphate solution by a selective sedimentation of Germanium using the solution of tannin for that purpose.

There were obtained residues (Germanium — tannin complex) containing 2,5—5 % Ge at 90—99 % sedimentation finished, out of solutions composed of: 0,042—0,260 gr/l Ge and about hundred times as much As, Cu and Fe plus 10—20 gr/l H_2SO_4 (free) (Table 1).

By a cautious roasting of the raw residue with free access of air to enable the carbonic components of the tannin complex to burn out, the authors obtained oxide residuum being a rich Germanium concentrate, containing 30—60 % GeO_2 .

Faculty of Technology
Institute for technology of raw materials
Beograd

Received December 21, 1959

Литература

- 1) Engineering and Mining Journal, May 1956, 75/88
- 2) Germanium — Gmelins Handbuch, 8. Auflage
- 3) Мерсон, Г. А., Зеликман, А. Н., *Металлургия редких металлов*
- 4) Реферати одржани на Саветовању о полупроводничким елементима фебруара 1958 год. у Загребу
- 5) Јапански патент 2956, 20-04.56
- 6) Реферативни журнал „Металлургия“ — 1958, 2600
- 7) Окунев, А. И., Рјабов, Ју. Ф., *Цветније метали* 7, 1958 год.
- 8) Јелачић, Ђ., *Гласник хем. друштва Београд (Bull. soc. chim. Beograd)*, 18, 319 (1953); 19, 185 (1954); 20, (1955)
- 9) Welcher, F. J., *Organic Analytical Reagents*, New York (1948)

SOMMAIRE — ИЗВОДИ

	Strana
<i>Panića S. Tujiunjić и Паула С. Пуџанов:</i> Прилог испитивању потенцијала водоникове електроде	385
<i>Ilija I. Rikoovski and Dimitrije I. Hadžijev:</i> Refractive index of diethylacetals of higher n-aldehydes at different temperatures and its temperature coefficient. IV.	391
<i>Pančević Kirko:</i> Preparation of metal monocrystals. Monocrystals of Zn, Sb, Cd, Sn	399
<i>M. Lašan, Tihomil Marković и А. Чубранић:</i> Струја корозије — дијаграми рН за олово у органским киселинама	408
<i>Sava G. Stanimirović et Darinka L. Ibrajter:</i> Réactions d'oxydation et de dégradation de l'acide L-ascorbique. I. Action du permanganate de potassium sur les solutions aqueuses d'acide L-ascorbique et l'explication du mécanisme de cette réaction	414
<i>Sava G. Stanimirović et Darinka L. Ibrajter:</i> Réactions d'oxydation et de dégradation de l'acide L-ascorbique. II. Identification des produits d'oxydation et de dégradation de la solution aqueuse d'acide L-ascorbique sous l'action du permanganate de potassium, à l'aide de la chromatographie sur papier	419
<i>Gjorgje Stefanović and Jovan S. Ćirić:</i> On the reaction of glycidic aryl ethers with monoethanol and diethanol amine	426
<i>Milinka Ij. Mesarović and Jovan S. Ćirić:</i> Synthesis of dialkyl cyanophosphates and C-alkyl-P,P-dialkyl esters of phosphonofomic acid	430
<i>Gjorgje Stefanović and Jovan S. Ćirić:</i> Nitration of phenol ethers. Part I. Nitration of some methylene and ethylene glycol mono and diaryl ethers	445
<i>Gjorgje Stefanović and Jovan S. Ćirić:</i> Nitration of phenol ethers. Part II. Nitration of some glycerol mono and diaryl ethers	460
<i>Gjorgje Stefanović and Jovan S. Ćirić:</i> On the mechanism of ether formation from halohydrins	471
<i>Panića S. Tujiunjić и Вера Ч. Шћејановић:</i> Микроелементи у домаћим природним производима и у пепелима и трскама. I. Квалитативна спектрографска анализа пепела неких домаћих угљева	479
<i>Panića S. Tujiunjić и Вера Ч. Шћејановић:</i> Микроелементи у домаћим природним производима и пепелима и трскама. II. Ванадијум у пепелу угља Раша	486
<i>Panića S. Tujiunjić и Вера Ч. Шћејановић:</i> Микроелементи у домаћим природним производима и пепелима и трскама. III. Микроелементи у пепелима домаћих угљева различите старости	494
<i>Dragomir K. Vitorović, Milica V. Djuričić and Ljubinka B. Djordjević:</i> Action of potassium permanganate in acetone solution on dicarboxylic acids	499
<i>Života M. Radičević:</i> Pirogalol as reagent in inorganic chromatography	503
<i>Momir S. Jovanović, Dragoslav V. Popović and Jelena I. Vukašinović:</i> Hydrazinometric determination of manganese dioxide	510
<i>Momir S. Jovanović, Branko M. Jovanović and Radmila M. Stojiljković:</i> Rapid electrogravimetric determinations using Winkler electrodes. II	518
<i>Sreten N. Mladenović:</i> Automatic potentiometric titration of zinc with potassium ferrocyanide	527
<i>Sreten N. Mladenović:</i> Polarographic determination of zinc in cadmium	534
<i>Sreten N. Mladenović:</i> Polarographic determination of cadmium in presence of large amounts of copper	538
<i>Dragica N. Djurković and Bratimir B. Djurković:</i> The method for the concentration of germanium	538

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,
Карнегијева ул. 4, 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 исписати 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 *описака* свога рада. Аутори који би хтели да добију већи број посебних описака нека изволе ставити свој захтев на коректури. Вишак описака плаћају аутори по рачуну штампарије.

„*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.

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. Rašajski*, Prof. Dr. *Gj. Stefanović*, Prof. Dr. *P. Trpinac*, Prof. Dr. Ing. *P. S. Tutundžić*