

СРПСКА КРАЉЕВСКА АКАДЕМИЈА



ПРИСТУПНЕ БЕСЕДЕ
СРПСКИХ АКАДЕМИКА
II



БЕОГРАД
Српска академија наука и уметности

2021



СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ



**ПРИСТУПНЕ БЕСЕДЕ
СРПСКИХ АКАДЕМИКА
(1886–1947)**

Књига 2

SERBIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS

PRESIDENCY

**INAUGURAL SPEECHES
OF SERBIAN ACADEMICIANS
(1886–1947)**

Volume 2

The volume is published on account of the SASA Presidency resolution adopted at its 2nd session of 20 February 2020 and the SASA Executive Board resolution adopted at its 33rd session of 5 November 2021

Editor-in-chief

academician
MIRO VUKSANOVIĆ

BELGRADE

2021

СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ

ПРЕДСЕДНИШТВО

**ПРИСТУПНЕ БЕСЕДЕ
СРПСКИХ АКАДЕМИКА
(1886–1947)**

Књига 2

Књига је објављена на основу одлуке Председништва САНУ са II седнице
20. фебруара 2020. године и одлуке Извршног одбора САНУ са XXXIII седнице
5. новембра 2021. године.

Уредник

академик
МИРО ВУКСАНОВИЋ

БЕОГРАД

2021

SASA PRESIDENCY

academician Vladimir S. Kostić,

President of SASA

academician Zoran V. Popović,

Vice President of SASA for Natural Sciences

academician Ljubomir Maksimović,

Vice President of SASA for Social Sciences

academician Zoran Knežević,

Secretary General of SASA

academician Stevan Pilipović,

President of SASA Branch in Novi SAD

academician Ninoslav Stojadinović,

President of SASA Branch in Niš

academician Milan Damnjanović,

Secretary of the Department of Mathematics, Physics and Geo Sciences

academician Vladimir Stevanović,

Secretary of the Department of Chemical and Biological Sciences

academician Dejan B. Popović,

Secretary of the Department of Technical Sciences

academician Dragan Micić,

Secretary of the Department of Medical Sciences

academician Zlata Bojović,

Secretary of the Department of Language and Literature

academician Kosta Čavoški,

Secretary of the Department of Social Sciences

academician Mihailo Vojvodić,

Secretary of the Department of Historical Sciences

academician Milan Lojanica,

Secretary of the Department of Arts

ПРЕДСЕДНИШТВО САНУ

академик Владимир С. Костић,
п̄редседник САНУ

академик Зоран В. Поповић,
п̄ошп̄редседник САНУ за п̄риродне науке

академик Љубомир Максимовић,
п̄ошп̄редседник САНУ за друшп̄вене науке

академик Зоран Кнежевић,
п̄енерални секретар САНУ

академик Стеван Пилиповић,
п̄редседник Оп̄ранка САНУ у Новом Сагу

академик Нинослав Стојадиновић,
п̄редседник Оп̄ранка САНУ у Нишу

академик Милан Дамњановић,
секретар Одељења за математичку, физичку и тео-науке

академик Владимир Стевановић,
секретар Одељења хемијских и биолошких наука

академик Дејан Б. Поповић,
секретар Одељења п̄техничких наука

академик Драган Мицић,
секретар Одељења медицинских наука

академик Злата Бојовић,
секретар Одељења језика и књижевности

академик Коста Чавошки,
секретар Одељења друшп̄вених наука

академик Михаило Војводић,
секретар Одељења историјских наука

академик Милан Лојаница,
секретар Одељења уметности

THE SASA BOARD FOR HISTORY AND
PUBLICATION OF ACADEMIC SPEECHES

President

academician Miro Vuksanović

Members

academician Vladan Đorđević

academician Gradimir V. Milovanović

academician Radoje Čolović

corresponding member Dragan Vojvodić

corresponding member Jelena Jovanović

corresponding member Pavle Petrović

corresponding member Tanja Ćirković Veličković

Board secretaries

Danka Kuželj

Marina Ninić

Board assistant

Dragoslav Boro

АКАДЕМИЈСКИ ОДБОР ЗА ИСТОРИЈАТ И
ОБЈАВЉИВАЊЕ АКАДЕМСКИХ БЕСЕДА

Председник

академик Миро Вуксановић

Чланови

академик Владан Ђорђевић

академик Градимир В. Миловановић

академик Радоје Чоловић

дописни члан Драган Војводић

дописни члан Јелена Јовановић

дописни члан Павле Петровић

дописни члан Тања Ђирковић Величковић

Службени сарадници

Данка Кужељ

Марина Нинић

Технички сарадник

Драгослав Боро

Академске беседе редовних чланова Српске краљевске академије у овој књизи објављене су према њиховом првом издању без језичких, стилских, правописних и других измена – да би аутентичност текстова била у потпуности сачувана.

САДРЖАЈ

Миро Вуксановић <i>Приступне беседе српских академика (уреднички предговор другој књизи)</i>	15
Прави чланови Српске краљевске академије (1886–1947)	19
Приступне беседе (1890–1914)	
Академија природних наука	
Сима Лозанић <i>О ароматичним глицијокарбамаинима</i>	39
Јован Цвијић <i>Структура и подела планина Балканској полуострва</i>	57
Михаило Петровић Алас <i>О мајемајичкој теорији активности узрока</i>	95
Богдан Гавриловић <i>Проблем простора, хипер-простора и континуума</i>	135
Сава Урошевић <i>Један поглед на постојанак кристаласних шкриљаца</i>	151
Академија философских наука	
Владан Ђорђевић <i>Корис и Досијеј</i>	167
Јован Туроман <i>Борба за хуманистичну гимназију и борба против ње</i>	241
Петар Пера Ђорђевић <i>О реду речи у српском језику</i>	259

Љубомир Стојановић	
<i>О индивидуалисању српскога језика</i>	295
Андра Николић	
<i>О књижевној кријици</i>	313
Александар Белић	
<i>Основне црте историјској развијка српскога језика</i>	323

Академија друштвених наука

Јован Ристић	
<i>Леополд Ранке и ослобођење Србије</i>	329
Глигорије Гига Гершић	
<i>Пољед на међународни и државојравни пологај Босне и Херцеговине и острва Кијра према научним оценама прејсјавника данашње међународно-јравне теорије</i>	343
Стојан Бошковић	
<i>Државна идеја у старој и новој српској Краљевини са пољедом на исту идеју код осталих словенских народа</i>	385
Нићифор Дучић	
<i>Свети Сава, српска црква и српска краљевина у XIII вијеку</i>	389
Јован Мишковић	
<i>Српска војска и војевање за време усјанка, од 1804–1815 године</i>	401
Јован Ђ. Авакумовић	
<i>Стара српска порођа поређена са енглеском порођом</i>	427
Милутин И. Гарашанин	
<i>О пољичкој књижевности</i>	447
Љубомир Јовановић	
<i>О Лејојису поја Дукљанина</i>	463
Михаило В. Вујић	
<i>Најновији обрј у шртовинској пољичици</i>	469
Јован Н. Томић	
<i>Град Клис у 1596. години</i>	491
Ђорђе Павловић	
<i>О јравосују</i>	511
Слободан Јовановић	
<i>Уставобранијељи и њихова влада 1838–1858</i>	523

Академија уметности

Милан Јовановић Морски <i>Пољед на индијску драму</i>	541
Павле Паја Јовановић <i>Изложба слика</i>	563
Јован Јовановић Змај <i>Краљевић Марко и Тројлав Арајин</i>	569
Стеван Тодоровић <i>Изложба слика</i>	575
Симо Матавуљ <i>О уметној њријовеци (расјрава)</i> <i>Цар Дуклијан (њријовејка)</i>	581
Урош Предић <i>Изложба слика</i>	603
Андра Стевановић <i>О Дечанима</i>	609
Богдан Поповић <i>О њоложају њридева у њруји с именицом</i>	613

Чланови који нису одржали беседе

Светолик Радовановић	655
Андра Ђорђевић	657
Михаило Гавриловић	659
Стеван Сремац	661
Лаза Костић	663
Јован Бошковић	665

ова
 промијеши
 пр. бѣ.лѣ.),
 gen, vide
 шкој

БЕРИЖЕТ*, т. 1) vide љетина: Бије се к.
 с *берижето*. м. 2) *das Gedeihen, incrementum*
successus, cf. срећа, напредак: Да Берижети
 спори и *берижети* учини!
 БЕРИЖЕТАН, тиа, тио, н. п. година, *gedei-*
fruchtbar, glücklich, optatus.
 БЕРКАСОВО, п. село у Сријему, *ein Dorf in E-*
rien, poten ragi:
 Трчи брже мјесту *Беркасову* —
 БЕРМЕТ, т. *Berthwein, vinum absinthiacum*
 БЕС, т. (ист) vide бијес.
 БЕСАН, сна, сно, (бѣснѣ, нѣ, нѣ, adv. бѣсно
 сопр. бѣшњѣ) (ист.) vide бијесан.
 БЕСАЦ, сца, т. у Црмници градина на кршу;
 кажу да су ондје негда Чивути сједили.
 БЕСЕДА, ф. (ист.) vide бесједа.
 БЕСЕДИТИ, дѣм, (ист.) vide бесједити.
 БЕСЕЂЕЊЕ, п. (ист.) vide бесјеђење.
 БЕСИДА, ф. (зап.) vide бесједа.
 БЕСИДИТИ, дѣм, (зап.) vide бесједити.
 БЕСИЂЕЊЕ, п. (зап.) vide бесјеђење.
 БЕСЈЕДА, ф. (јуж.) *die Rede, sermo.*
 БЕСЈЕДИТИ, дѣм, (јуж.) v. *impf. sprechen, sermo-*
cinog.
 БЕСЈЕЂЕЊЕ, п. *das Sprechen, sermocinatio.*
 БЕСКОРВА, ф. 1) н. п. бритва, *ohne Hest, Schola-*
sine cortice, sine manubrio. 2)

ПРИСТУПНЕ БЕСЕДЕ (1890–1914)

* На претходној страници је детаљ Вуковог *Српског рјечника* (Беч, 1852) из Библиотеке САНУ.

СРПСКА КРАЉЕВСКА АКАДЕМИЈА



АКАДЕМИЈА ПРИРОДНИХ НАУКА



Сима Лозанић

О ароматичним дитијокарбаматима

S. Lozanić

Сима Лозанић

(Београд, 24. фебруара / 8. марта 1847 – Београд, 7. јула 1935)

Био је хемичар, политичар; професор и ректор Велике школе и први ректор Београдског универзитета, министар народне привреде и иностраних дела.

Српско учено друштво: редовни члан Одбора за науке јестаственичке и математичке од 30. јануара 1873. и Одбора за ширење наука и књижевности у народ од 1883, секретар Одбора СУД 1886–1889.

Српска краљевска академија: прави члан Академије природних наука од 6. јануара 1890, секретар Академије природних наука од 22. фебруара 1896. до 22. фебруара 1898. и од 22. фебруара 1914. до 7. марта 1923, председник Српске краљевске академије од 1. септембра 1899. до 2 (13) марта 1900. и од 1. фебруара 1903. до 1. фебруара 1906.

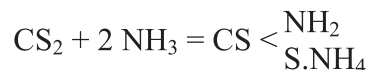
Приступну беседу одржао је на другој свечаној седници Српске краљевске академије, 4. новембра 1890. године (објављена у: Глас / Српска краљевска академија, 27 (1890): 1–27).

* Фотографија на претходној страни Библиотека САНУ F-235.

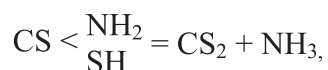
Поштована Ђосћого Академици,

Нека ми буде дозвољено, да на овом свечаном скупу, а у овом мом првом говору у Академији, изнесем резултате мог испитивања на пољу ароматичних дитијокарбамата. Но пре излагања тих мојих проналазака, навешћу радове оних људи, који засноваше ту групу једињења.

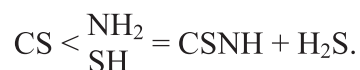
Први је *Цајзе* показао, да се амонијак и сумпор-угљеник, у алкохолном раствору, једине у амонијум-дитијокарбамат:¹



и тако је засновао деривате дитијокарбаминаске киселине. Но сама дитијокарбаминаска киселина није постојано тело; она се распада и на обичној температури, и то од чести у амонијак и сумпор-угљеник:



а од чести у тијоцијанску киселину и сумпор-водоник:

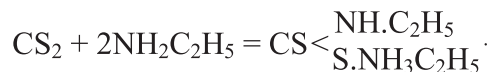


Познато је даље, да осим соли дитијокарбаминаске киселине, постоје и њени естари – дитијоуретани.

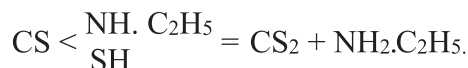
За тим је *А. В. Хофман* показао, да се и засићени угљоводонични амини исто тако према сумпор-угљенику понашају, као и амонијак, градећи одговарајуће угљоводоничне дитијокарбамате:²

¹ Berzelius-Jahresbericht 4.96 (по Беилштајну).

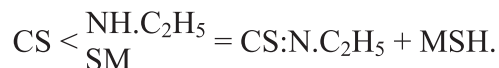
² Berichte d'deutsch. chem. Gesellschaft I 25 и 170.



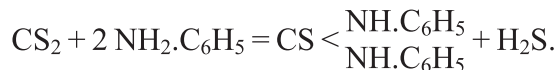
Па ни угљоводоничне дитијокарбаминске киселине нису постојана тела; и оне се распадају на подобан начин у своја два саставка, у сумпор-угљеник и угљоводонични амин:



Хофман је, у том важном раду свом, показао и ту значајну особину металних угљоводоничних дитијокарбамата, да при грејању прелазе у сенфска уља, и тако је показао синтезу те важне групе једињења:

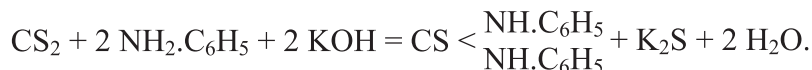


Још пре тога био је опазио Хофман, да се ароматични амини другојаче понашају према сумпор-угљенику, но што беше случај код амонијака и амина засићених угљоводоника. Тако кад је анилин и сумпор-угљеник у алкохолном раствору кувао, није добио ароматичан дитијокарбамат, као што би се према горњим реакцијама могло очекивати, већ се при томе ослобађаше сумпор-водоник, а постајаше тијокарбанилид:³



Свима нама добро је познато, колико је та реакција корисно послужила за добијање многих ароматичних тијокарбамида.

Доцније показа *Вајџ*, да калијум-хидрат убрзава знатно реакцију између сумпор-угљеника и ароматичног амина.⁴ Он је држао, да при томе калијум-хидрат просто посредује елиминисање елемената сумпор-водоника из реакцијских једињења.



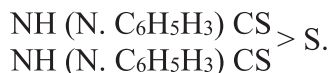
и то тумачење беше опште примљено. Видићемо мало час, да улога калијум-хидрата, при тој реакцији, није тако проста, као што је у тој једначини претстављена. Та једначина казује само крајњи резултат те реакције, али она пролази у самој ствари кроз две фазе.

Кад су *Хлазивец* и *Кахлер* опажали дејство амонијака и анилина на сумпор-угљеник у алкохолном раствору, на обичној температури, добили су неко ново једињење, које они

³ Annalen der Chemie 70, 142 (по Беилштајну).

⁴ Berichte d. d. chem. Gesellschaft VI, 967.

сматрају као *фениламонијумтијоурамсулфир*:⁵



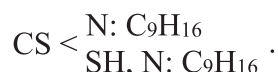
Они узеше дакле, да је то једињење ансулфхидрит фениламонијум-дитијокарбаминске киселине. Видићемо доцније, да су поменути аутори погрешно одредили састав тог једињења.

Рајке је, кувајући тијокарбанид у алкохолном раствору калијум-хидрата, добио неку киселу со фенилдитијо-карбаминске киселине, којој је, према својим анализама, овај састав дао:⁶



Ову реакцију требало би, по мом мишљењу, тачније проучити.

Први ароматичан дитијокарбамат наградили су пре кратког времена *Бамберџер* и *Ленџелд*, а тај је декахидрохинолинов дитијокарбамат:⁷



Осим тога познати су и естари (уретани) ароматичних киселина. Њихову синтезу показао је прво *Хофман*, спајајући ароматична сенфска уља са меркаптанима:⁸



а за тим *Вил*, грејући угљоводоничне деривате тијоура са сумпор-угљеником:⁹



То су постојећи радови о дериватима дитијокарбаминске киселине. *Цајзе* и *Хофман*, као што видосмо, карактерисали су потпуно та једињења масног низа; у ароматичној групи пак, та су једињења само од чести проучена. Ја сам предузео овај рад у тој цели, да ту празнину попуним, да проучим ароматичне деривате дитијокарбаминске киселине, и држим да сам

⁵ Annalen der Chemie 166, 142.

⁶ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XI, 958.

⁷ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XXIII, 1151.

⁸ Berichte d. d. chem. Gesellschaft II, 120.

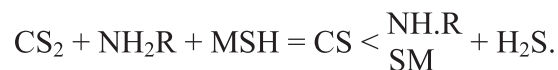
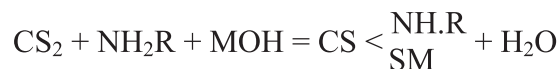
⁹ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XV, 342.

то, бар у неколико, и постигао.

Стоји факт, да се ароматични амини не једине са сумпор-угљеником, и по томе непосредно добијање ароматичних дитијокарбамата немогуће је. Да би у опште неки дитијокарбамат постао, нужно је да се оствари двоје: да се из амонијака, или амина, образује с једне стране амидо, а с друге амонијум-група. Амонијак и амини засићених угљо-водоника, као јаке базе, имају склоност да образују и једну и другу од тих двеју група, и то нам тумачи лаки постанак дитијокарбамата масног низа. Али ароматични амини, као слабе базе, не могу да задовоље оба поменута услова. Они могу истина лако да образују амидо-групу, што нам многобројни примери тврде, али је код њих образовање амонијум-групе јако отежано, због слабог базисног карактера њиховог. Што дакле н. пр. анилин и сумпор-угљеник не могу да се једине у одговарајући дитијокарбамат:



долази отуд, што је фениламонијум-група слаба база, те с тога не може то место заузети. Са тог гледишта, постанак тих једињења може се потпомоћи тиме, ако учинимо, да на сумпор-угљеник дејствује ароматичан амин поред неког хидрата базисног. У том случају ароматичан амин образоваће амидо-групу, а базисан хидрат ситиће кисео карактер тог једињења, и тако му је постанак могућ. Ово очекивање оправдано је опитима потпуно, јер кад неки ароматичан амин и неки базисан хидрат или сулфхидрат у исти мах на сумпор-угљеник дејствују, наступа реакција и на обичној температури, а довршује се по овим једначинама:

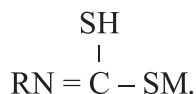


где NH_2R претставља неки ароматичан амин, MOH базисан хидрат, а MSH базисан сулфхидрат.

Но да би горња реакција наступити могла, морају бити и ароматичан амин и базисан хидрат неког извесног јачег базисног карактера. Тако анилин ступа лако у ту реакцију поред јачих база; али нитранилини (мета и пара) и триброманилин (обичан) не могу да граде та једињења. Или с друге стране: алкални хидрати, амонијак и баријум-хидрат посредују лако горњу реакцију, али стронцијум-хидрат и друге слабе базе то не чине.

Горња реакција може се и тако модификовати, да поред наведених једињења суделује и нека метална со, коју не талози присутна база, те ће у том случају постати дитијокарбамат тог метала. Тако кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и анилина додамо амонијачног раствора никл-сулфата, наградиће се никлова со. Ту на сваки начин постаје прво амонијумова со, која за тим ступа у измену са никл-сулфатом.

Као што видите, ја сам за ова једињења задржао ону молекуларну конституцију, која је првостављена и која је још и данас опште примљена. Да ли се и на ова једињења може применити конституција *Вила*, *Рајкеа* и др. коју они поставише за ароматична тијоура и уретане, то питање још није решено, и ако има података, који говоре у корист те нове конституције. Та нова конституција за тијокарбамате била би ова:



У идућем показаћу огледе, које сам у том правцу учинио, а преко двадесет нових једињења, која сам по овим реакцијама добио, тврде истинитост њихову.



I. ОГЛЕДИ СА АНИЛИНОМ.

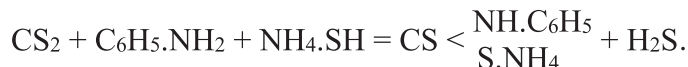
1. Амонијум-фенилдитијокарбамат.



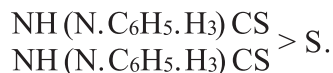
Ово је био први ароматичан дитијокарбамат, који сам још прошле године добио, и који ми даде повода проучавању те врсте једињења. Добијање његово врло је просто: треба растворити у алкохолу сумпор-угљеника и анилина у сразмери њихових молекуларних тежина и томе додати у вишку воденог раствора амонијака или амонијум-сулфида; брзо после тога почеће та смеша да се загрева, а после једног сата одвајаће кристале и то ће се за један дан довршити. Добитак продукта врло је повољан; 200 г. анилина дају до 300 г. овог једињења. Добивене кристале треба испрати алкохолом и најзад етаром, па су савршено чисти. Прекристалисати можемо ово једињење из врелог воденог раствора, но да се исто не би, при загревању, распадало, треба додати води амонијака или амонијум-сулфида, и тада се добија у крупним бистрим призмама. Како се ово једињење распада лагано, кад на ваздуху стоји, а још брже при грејању, то сам га сушио држећи га неко кратко време на ваздуху, а за тим под звоном стакленим над кречом. Над сумпорном киселином или над калцијум-хлоридом не може се сушити, јер губи амонијак па се распада. Идуће анализе овог једињења тврде горњу формулу:

	Опит:
$\text{C}_7 = 84 = 45.16 \%$	45.12 %
$\text{H}_{19} = 10 = 5.38 \llcorner$	5.66 «
$\text{N}_2 = 28 = 15.05 \llcorner$	15.06 «
$\text{S}_2 = 64 = 34.41 \llcorner$	34.60 «

Ово тврди да сумпор-угљеник, анилин и амонијак, или амонијум-сулфид, реагишу међусобно по овим једначинама:

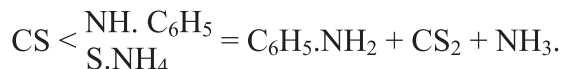


Хлазивец и *Кахлер* описали су неко једињење под именом *фениламонијум-џиурамсулфир*, које по њиховим анализама има овај састав $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_3$, и према том саставу дају му ову конституцију:¹⁰



Гледећи пак на начин добијања и на особине тог једињења, што поменути аутори наводе, оно је идентично са овим мојим једињењем. Господа су, може бити, неки нечист продукт анализали, те стога су дошли до погрешног састава и погрешне конституције тог једињења.

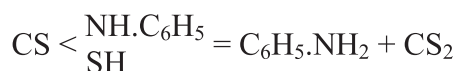
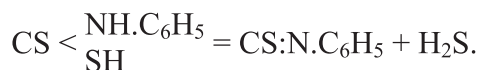
Амонијум-фенилдитијокарбамат кристалише у крупним прозачним бледожутим призмама; мириши на амонијум-сулфид, јер се лагано распада; укуса је горког и палећег, опомињући на укус горког бадема; раствара се у води лако, у алкохолу мало, а у етару ни мало. Распада се лагано и на обичној температури, а много брже при грејању; тако кад сам га загревао у реторти, на води, дестилисао је амонијум-сулфид, амонијум-тијокарбонат и сумпор угљеник, а у реторти је остао тијокарбанилид и нешто анилина. На исти начин распада се и његов водени раствор при грејању, али извесан додатак амонијака или амон-сулфида спречава то распадање. Кад ово једињење стоји на обичној температури, почиње после неког времена мирисати на фенилсенфуље. Према томе вероватно је, да поменуто распадање амонијумфенилдитијокарбамата пролази кроз две фазе, и то:



¹⁰ Annalen der Chemie 166, 142.

Тијокарбанилид пак је секундеран продукт из анилина и фенил-сенфуља; а тако исто и амон-нијак и амон-сулфид једине се даље са сумпор-угљеником.

Кад сам био покушао, да из воденог раствора амонијум-фенилдитијокарбамата ослободим фенилдитијокарбаминаску киселину, таложила се нека густа течност, која мирисаше на сумпор-угљеник, и кад је исти испарио, остао је тијокарбанилид. Аналогно горњем распадању, вероватно је, да и ово пролази кроз две фазе:



где је тијокарбанилид такође секундеран продукт из анилина и фенилсенфуља.

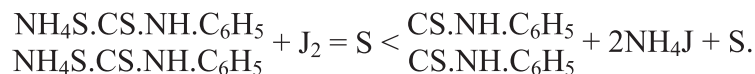
2. Сулфанхидрић фенилдитијокарбаминаске киселине (фенилтиурамсулфир).



Први је *Гродци* показао, да етиламонијум-етилдитијокарбамат, под утицајем јода, прелази у етилтиурам-дисулфир,¹¹ а *Брмберџер* и *Ленифелд*, пре кратког времена, потврдише то исто и за декахидрохинолинов дитијокарбамат, при чему то једињење прелази квантитативно у одговарајући тиурамдисулфир.¹² И ја сам у том правцу испитао амонијум-фенилдитијокарбамат, и нашао сам, да се то једињење другојаче понаша према јоду; при томе прелази оно поглавито у тијокарбанилид:



који за тим, под даљим утицајем јода, ирелази по познатој реакцији у фенил-сенфуље. Но неки омањи део амонијум-фенилдитијокарбамата прелази при томе у сулфанхидрит фенилдитијокарбаминаске киселине:



То једињење добио сам овако: Амонијум-фенилдитијокарбамат прелио сам смешом воде и алкохола (равне запремине) и томе сам додавао јода, док га није било у вишку.

¹¹ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XIV, 2756.

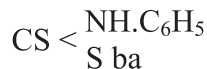
¹² Berichte d. d. chem. Gesellschaft XXIII, 1152.

Реакциону смешу дестилисао сам у струји водене паре, и при томе је дестилисао прво сумпор-угљеник, а за тим фенилсенфуље. После тога остаје у дестилационој боци раствор, који садржи јодоводоничну со трифенил-гуанидина, и талог, који се састоји из сумпора и горњег сулфанхидрита. Тај талог прекристалисао сам прво из алкохола, а за тим из бензола, те сам сулфанхидрит одвоио од сумпора.

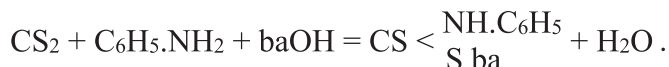
Сулфанхидрит фенилдитијокарбаминске киселине кристалише у жутим сјајним танким иглицама; раствара се лако у бензолу, а знатно мање у алкохолу и чистој сирћетној киселини; топи се на 136–138°; не мења се у киселинама, а калијум-хидрат претвара га у тијокарбанилид. Анализе тог једињења тврде му састав:

	Опит:
$C_{14} = 168 = 55.26 \%$	55.41 %
$H_{12} = 12 = 3.95 \ll$	3.70 «
$N_2 = 28 = 9.21 \ll$	9.05 «
$S_2 = 96 = 31.58 \ll$	

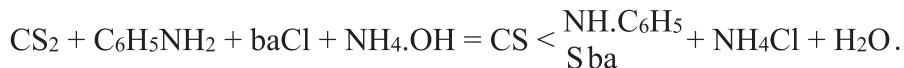
3. Баријум-фенилдитијокарбамаин.



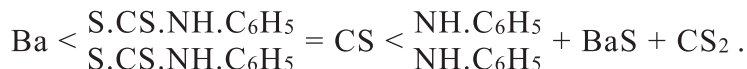
Кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и анилина додамо воденог раствора баријум-хидрата, одваја се ово једињење лагано у кристалним листићима слабог жутила:



У место баријум-хидрата можемо узети смешу баријум-хлорида и амонијака:



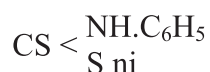
Ова со не раствара се у ладној води ни у ладном алкохолу; при грејању или кувању у води распада се као и амонијумова со у тијокарбанилид, баријум-сулфид и сумпор-угљеник:



Анализе ове соли тврде постављену формулу:

	Опит:
$C_7 = 84 = 35.52 \%$	35.60 %
$H_6 = 6 = 2.54 \llcorner$	2.75 «
$N = 14 = 5.92 \llcorner$	6.04 «
$S_2 = 64 = 27.06 \llcorner$	27.12 «
$\frac{1}{2} Ba = 68.5 = 28.26 \llcorner$	28.98 «

4. Никл-фенулдигијокарбамаи.

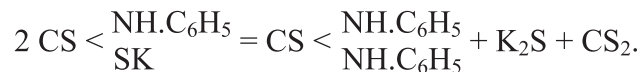


Кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и анилина додамо амонијачног раствора никл-сулфата, одваја се ово једињење лагано у жутим сјајним кристалним листићима. У води се не раствара, а у алкохолу се раствара са мрко жутом бојом и из тог раствора може да кристалише; раствара се у воденом раствору калијум-хидрата, а киселине га из тог раствора таложе. Анализом је нађено никла у овој соли 14.88 и 14.63% а постављена формула захтева 14.94%.

5. Калијум-фенилдигијокарбамаи.



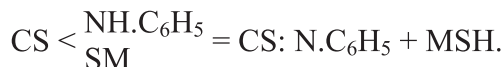
Одваја се у врло танким белим кристалним иглицама, кад етарском раствору анилина и сумпор-угљеника додамо алкохолног раствора калијум-хидрата. Ова се раствара се у води и алкохолу врло лако, а у етару не раствара се. Анализом нађено је калијума у овој соли 19.10%, а горња формула захтева 18.8%. При грејању или кувању у води, или у алкохолу, распада се и ова се као и остали фенилдигијокарбамаи, прелазећи при томе у тијокарбанилид, калијум-сулфид и сумпор-угљеник:



Ова реакција тумачи нам улогу калијум-хидрата при Вајтовој методи добијања тијокарбанилида.

Најзад ћу поменути, да сам, додајући воденом раствору амонијум-фенилдигијокарбамаи растворе металних соли, добио двогубом изменом и многе друге металне фенилдиги-

јокарбамате. Од ових соли бакарна је угасито-жут талог, гвожђана (феро) црвен, кобалтова зелен, а манганова и живина бледожут. Све ове соли врло су непостојане, још при таложењу миришу на фенил-сенфуље, а при кувању у води распадају се потпуно у метални сулфид и фенил-сенфуље. Вероватно је да то распадање бива по једначини, коју је *Хофман* поставио за подобно распадање металних етилдитијокарбамата.¹³

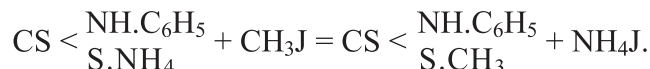


Према томе, најбољи метод добијања фенил-сенфуља био би овај: Воденом раствору амонијумфенилдитијокарбама додати довољно раствореног сулфата бакра, да се сталожу бакарни фенилдитијокарбамат. Ову смешу дестилисати у струји водене паре, те ће се бакарна со распасти у сулфид бакра и фенил-сенфуље, па ће ово и дестилисати. При овоме не постају никакви споредни продукти, с тога се добија теориска количина фенил-сенфуља.

6. Метилуреџан фенилдитијокарбаминске киселине



Постаје из амонијум или баријум-фенилдитијокарбамата, грејући их у алкохолу са метилјодидом. Реакција се довршује квантитативно по овој једначини:



Кристалише из алкохола у белим игластим кристалима; раствара се у алкохолу лако, а у води не; топи се на 93.5°; мириши на меркаптан. Анализе тврде горњу формулу:

	Теорија	Опит:
C	52.46 %	52.01 %
H	4.92 «	5.23 «
N	7.65 «	8.10 «

Ово једињење добио је први пут *Вил*¹⁴ из менилтијокарбанилида и сумпор-угљеника, грејући их на 160°; поменути аутор наводи, да то једињење кристалише у листићима и да се топи на 87–88°.

¹³ Berichte d. d. chem. Gesellschaft I, 170.

¹⁴ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XV, 342.

7. Етилуреџан фенилдитијокарбаминске киселине.



Добио сам га као и метилно једињење. Из алкохолног раствора одваја се као густ зејтин, кад га разблажимо водом, а из тог зејтина, кад стоји, одвајају се крупне беле призме овог једињења; топи се на 59.5°; мириши гадно. Ово једињење наградио је први пут Хофман¹⁵ из фенил-сенфуља и етилмеркаптана; по њему топи се оно на 56°.



У збирци мојој имао сам нешто тетраметиламонијум-хидрата, и то ми даде могућност, да опробам понашање те јаке органске базе према анилину и сумпор-угљенику. Кад сам оставио да стоји алкохолни раствор анилина, сумпор-угљеника и тетраметиламонијум-хидрата, одвајаху се одатле, после неколико дана, неки жути игласти кристали, који се од воде распадају, прелазећи у тијокарбанилид, а у врелом алкохолу растварају се, кристалишући одатле непромењени; при дужем стајању добијају мирис фенилсенфуља; тачка топљења тог једињења лежи између 152 и 153°. За сада могу казати о том једињењу само толико, да се оно, према анализама, разликује по саставу од описаних фенилдитијокарбамата. Каква је пак молекуларна конституција тог једињења, на то питање још не могу никакав одговор дати, јер студију истога још нисам довршио.



II. ОГЛЕДИ СА ТОЛУИДИНИМА.

Сва три толуидина понашају се према сумпор угљенику онако исто, као што се и анилин понашаше; и они се, поред базисних хидрата, једине са сумпор-угљеником у металне толуилдитијокарбаamate, а ови опет даље могу да пређу у одговарајуће уретане. Али из орто и метатолуидина ни сам могао добити амонијумове соли, јер се из алкохолног раствора сумпор-угљеника, тих толуидина и амонијака не одвајају никакви кристали; после више дана пак одваја се из тог раствора дитолуил-тијоуре (орто и мета). То показује, да и та два толуидина ступају у реакцију са сумпор-угљеником и амонијаком, само што су њихове амон-соли јако растворне, те с тога се не одвајају, Према свом хемиском понашању толуилдитијокарбамати у свему су подобни одговарајућим фенил-једињењима. Од толуилдитијокарбамата добио сам ове:

8. Амонијум-р-толуилдитијокарбамаат.

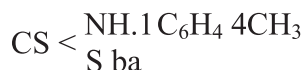


¹⁵ Berichte d. d. chem. Gesellschaft II, 120.

Одваја се лагано у крупним кристалима, кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и р-толуидина додамо амонијака или амон-сулфида. Кристалише у жутим бистрим призмама; раствара се у води лако, у алкохолу мало, а у етару ни мало; распада се при грејању онако исто као и одговарајуће фенил-једињење, а при томе прелази у дипаратолуилтијоуре. Слободна паратолуилдитијокарбаминска киселина такође је непостојана, а распада се као и одговарајуће фенил-једињење. Анализе тврде састав овог једињења:

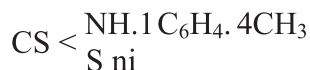
	Опит:
$C_8 = 96 = 48\%$	47.84 %
$H_{12} = 12 = 6\%$	6.23 «
$N_2 = 28 = 14\%$	14.65 «
$S_2 = 64 = 32\%$	32.20 «

9. *Баријум-р-толуилдитијокарбамин.*



Одваја се лагано у белим игластим кристалима, кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и р-толуидина додамо баријум-хидрата. Не раствара се у ладној води ни у ладном алкохолу; при грејању распада се онако исто као и одговарајуће фенил-једињење. Анализом нађено је баријума у овој соли 27.35% а толико захтева и постављена формула.

10. *Никл-р-толуилдитијокарбамин.*



Одваја се у мркожутим ситним игластим кристалима, кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и р-толуидина додамо амонијачног раствора никл-сулфата. Ова со не раствара се у води, а у алкохолу се раствара са мркожутом бојом. Анализом нађено је никла у овој соли 14.17% а горња формула захтева 13.86%.

11. *Метилурејан р-толуилдитијокарбаминске киселине.*



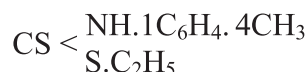
Постаје из амонијумове или баријумове соли, грејући их у алкохолу са метил-јодидом. Раствара се у алкохолу, а у води не; из алкохолног раствора кристалише у белим дебелим призмама; мириши гадно, топи се на 82°. Нађено је азота у овом једињењу 7.32%, а

горња формула захтева 7.11%. Ово једињење наградили су први пут *Вил* и *Билшовски* из толуилимидотолуилкарбамин-тијометила:



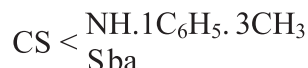
и сумпор-угљеника грејући их око 160°; по њима то се једињење топи на 84°. ¹⁶

12. *Етилуреџан р-толуилдиџијокарбаминске киселине.*



Добио сам га као и метилно једињење. По особинама подудара се у свему са наводима *Вила* и *Билшовској*. ¹⁷

13. *Баријум-т-толуилдиџијокарбамај.*



Одваја се у белим ситним игластим кристалима, кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и т-толуидина додамо баријум-хидрата. Не раствара се у ладном алкохолу, а у води се раствара; при грејању распада се као и паратолуил-једињење прелазећи у дипаратолуилтијоре. Нађено је баријума у тој соли 27.05%. а, горња формула захтева 27.35%.

14. *Никл-т-толуилдиџијокарбамај.*



Одваја се у мркожутим сјајним ситним кристалним листићима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и т-толуидина додамо амонијачног раствора никл-сулфата. Нађено је никла у овој соли 13.7% а горња формула захтева 13.86%.

15. *Метилуреџан т-толуилдиџијокарбаминске киселине.*



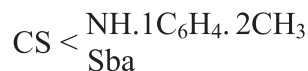
Постаје из баријумове соли и метил-јодида грејући их у алкохолу. Раствара се у алкохолу

¹⁶ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XV, 1310.

¹⁷ Berichte d. d. chem. Gesellschaft XV, 1312.

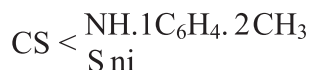
лако, а у води не; кристалише у иглицама; топи се на 89° . Нађено је у овом једињењу: С 54.3% и Н 5.8%, а горња формула захтева: С 54.8% и Н 5.6%.

16. *Баријум-о-толуилдигијокарбамај.*



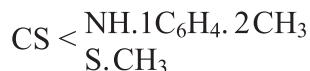
Одваја се лагано у белим кристалним листићима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и о-толуидина додамо воденог раствора баријум-хидрата. Не раствара се у ладној води ни у ладном алкохолу; при грејању распада се прелазећи у ди-о-толуилтијоуре. Нађено је баријума у овој соли 27.06%, а горња формула захтева 27.35%.

17. *Никл-о-толуилдигијокарбамај.*



Одваја се у мрким игластим кристалима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и о-толуидинина додамо амонијачног раствора никл-сулфата. Ова со не раствара се у води, а у алкохолу раствара се са мркожутом бојом. Анализом нађено је никла у овој соли 13.44%, а горња формула захтева 13.86%.

18. *Метилурејан о-толуилдигијокарбаминаске киселине.*



Постаје из баријумове соли и метил-јодида, грејући их у алкохолу. Раствара се у алкохолу врло лако, а у води не; кристалише у белим иглицама; топи се на 132° . Анализе овог једињења тврде његов састав.

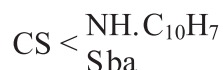
	Теорија	Опит:
С	54.82 %	54.61 %
Н	5.58 «	5.80 «
Н	7.11 «	7.54 «



III. ОГЛЕДИ СА НАФТИЛАМИНИМА.

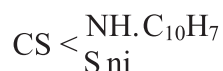
Оба нафтил-аминa понашају се према сумпоругљенику онако исто, као што се понашају и досадашњи ароматични амини; т. ј. и они се, поред базисних хидрата, једине са сумпоругљеником у металне нафтил-дитијокарбамате. Амонијумове соли нисам могао ни овде добити, по свој прилици због лаке растворљивости њихове, а од осталих једињења добио сам само баријумове и никлове соли.

19. Баријум- α -нафтилдитијокарбамаџ.



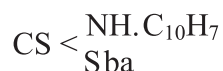
Одваја се лагано у белим пљоснатим игластим кристалима кад алкохолном раствору сумпоругљеника и α -нафтиламина додамо воденог раствора баријум-хидрата. Не раствара се ни у води ни у алкохолу; при грејању распада се као и остали ароматични дитијокарбамати прелазећи у диалфанафтилтијоуре. Нађено је баријума у овој соли 23.82%, а горња формула захтева 23.91%.

20. Никл- α -нафтилдитијокарбамаџ.



Одваја се у мркожутим игластим кристалима кад алкохолном раствору сумпоругљеника и α -нафтиламина додамо амонијачан раствор никл-сулфата. Ова со не раствара се у води, а у алкохолу раствара се са мрком бојом. Нађено је никла у овој соли 12.06%, а горња формула захтева 11.93%.

21. Баријум- β -нафтилдитијокарбамаџ.



Одваја се лагано у жућкастим кристалним листићима кад алкохолном раствору сумпоругљеника и β -нафтиламина додамо баријум-хидрата. Не раствара се ни у води ни у алкохолу; при грејању распада се и прелази у ди- β -нафтилтијоуре. Нађено је баријума у овој соли 23.95%, а горња формула захтева 23.91%.

22. Никл- β -нафтилдијетиокарбамаид.

Одваја се у мркожутим сјајним игластим кристалима кад алкохолном раствору сумпор-угљеника и β -нафтиламина додамо амонијачког раствора никл-сулфата. Ова се не раствара у води, а у алкохолу се раствара са мрком бојом. Нађено је никла у овој соли 11.62%, а горња формула захтева 11.93%.

То су огледи, које сам, овом приликом, извршио на неколико ароматичних амина. Ти огледи доведоше ме до читавог низа нових једињења, а тиме сам потврдио: да базисни хидрати и сулфидрати посредују лако реакцију између сумпор-угљеника и ароматичних амина, чиме сам тој реакцији општи значај дао. На том пољу стоје у изгледу још многи нови производи, и ја ћу се, може бити, још једном на то питање вратити. Но том напоменом не мислим задржати себи неко искључиво право рада у тој интересантној групи једињења.

Из хемиске лабораторије Вел. Школе.

4. Новембар 1890 г.
у Београду.