

ПИТОМИ КЕСТЕН У НАС



амоникао или гајен питоми кестен (*Castanea sativa*) покрива у нашој земљи површину око 60.000 хектара. Тада простор представља збир многобројних, мањих и већих воћњака, гајева и шума од питомога кестена, који су врло неједнако растурени по земљи. Нису рачунате оне мале површине под усамљеним дрветима и под мањим групама дрвета, која се налазе овде онде у близини насеља, на међама њива, код цркава и манастира и по парковима и које су већином сађене. Чисте кестенове шуме доста су ретке. Негајен кестен је у нас најчешћи у листарској шуми заједно са цером, белохрастом и буквом, те је врло тешко одредити тачно простор, који је само под њим. Али, може тај простор бити већи или знатно мањи од наведене цифре, свакојако он је доволно велики, да заслужује пажњу наше привреде, на што је недавно указао и М. Савић.¹⁾ Јер, било да су воћњаци, гајеви и шуме од кестена у нас постали првобитно негом (сађењем), било да су се под заштитом човека или без његове помоћи очували до данас као природне творевине, они јасно показују да питоми кестен има у нашој земљи на великому простору све природне погодбе за нормално успевање. То најбоље показује стварност, да се кестен развија нормално на свима својим данашњим стаништима у нас и да свуда доноси плод, који сваке године сазри. Из овога се наравно не може закључити, да су у целој земљи и свуда такође повољни клима и земљиште за успевање кестена. Стога је врло поучан поглед на данашње простирање кестена у нашој земљи. Извесно је, да данашња станишта овога дрвета у нас нису и једина, где оно може нормално успевати, и да његова култура има у нашој земљи врло широко поље, особито у Јужној Србији.

Кестен је дрво медитеранске климатске области и простире се од Португалије до Каспискога Мора, обухватајући при том: Кавказ, Малу Азију, Алжир и сва три велика полуострва на југу Европе. У култури има га локално готово у целој средњој Европи, нарочито у јужној Немачкој и једном делу Швајцарске, а на северу допира до јужне Шведске и Норвешке, где му понекад чак и плод сазри на дугом и топлијем лету. У западној Европи има га у Белгији, Холандији и на Британским Острвима, па наравно и у Француској и Шпанији. Кестен не подноси кон-

¹⁾ Наша индустрија, западн. трговина, IV., 62. (1924).

тиченталну климу источне и југоисточне Европе, те је разумљиво што га у Румунији уопште нема самониклог и што је тамо чак и сађен врло редак. Слично је и у Бугарској, где је област кестена ограничена на јужно подгорје родопскога масива, које је под климским утицајем Јегејскога Мора. Северно од овога масива има кестена само код Берковице под Старом Планином. Кестена нема такође ни у целој источној и северној Србији ни у Шумадији. Без њега је цео наш део Панонске Низије. Види се, да кестен исптезава у северном и средњем делу Балканскога Полуострва са све већом континенталношћу климе у правцу од Јадранскога Црног Мору. Као што је познато, у томе правцу опадају температура и количина влаге (падежа), а повећавају се учестаност и јачина северних и источних ветрова. Уз то орографија и широка веза наше земље са средњом и источном Европом узрок су што је она уопште под слабим утицајем приморске климе. Зато је цела наша држава, сем узанога Приморја и једнога дела Јужне Србије, више или мање под режимом континенталне планинске климе²), коју кестен не подноси лако. Он ни у пределима са ублаженом климом не успева (добро) на висини изнад 6—800 метара. Пошто само планине динарскога планинскога система заузимају око 40% површине наше земље, то на простору скоро од 100.000 км², који је под тим планинама, не може имати кестена. Тада огромни простор готово компактне планинске масе испуњава троугао, чија су темена Сењ и Бар на мору и Крушевач у Србији. Сва већа налазишта кестена леже ван ове планинске масе.

Клима је дакле искључила питоми кестен из највећега дела наше земље и на карти његовога простирања виде се само две веће области, у којима он има више или мање опште простирање и које би се могле назвати *провинцијама кестена*. Обадве су изван планинске масе динарскога система и готово симетрично заузимају крајње углове државе, једна северозападни, друга југоисточни. Прва је нешто већа и покрива половину Словеније, целу Хрватску од Капеле на североисток, западни део Славоније и незнатац део северозападне Босне. Друга кестенова провинција налази се цела у Јужној Србији и простире се од јужних ограњака Проклетија до грчке границе, западно од линије Митровица на Косову — Ђевђелија. На левој обали Вардара јужно од Скопља има кестена несађенога само на северном подножју планине Беласице. Мора се знати, да кестен ни у једној од ове две своје провинције нема уједначено и непрекинуто простирање, као што би се могло закључити из приложене картографске скице. И у њима су станице кестена расута, често доста удаљена једна од других, негде представљају шуме и гајеве на већим површинама, негде само по неколико дрвета. Али сва станице једне кестенове провинције чине климатски и географски једну целину, док спорадична налазишта кестена ван ових провинција имају сасвим други карактер. То су места географски тако развојена и удаљена, да представљају само *оазе кестена* у областима са континенталном климом. Као што се на карти види, ова се станице кестена готово сва налазе на периферији динарске планинске масе: једна

²⁾ П. Вујевић, Клима краљевине С., X. и С. Зборник за Цвијића, 625.

у приморју, друга на североисточним и источним огранцима у сливу Саве и Мораве. Сва су географски изолована.

Наше Приморје представља по својој клими праву област кестена. Међутим тамо је кестен врло редак, ређи много него у крајевима са климом средње Европе. Узрок је у кречном земљишту, које у Приморју доминира, а које кестен не подноси. Могли су свакојако културу кестена у Приморју локално онемогућити мала количина влаге, жарко и суво лето и нарочито бура (бора) која је у неким деловима Приморја зими честа и врло јака. Познато је да кестен не подноси станишта изложена ветру. У овом случају није био исклучен ни културији утицај, коме су подлегле, како се мисли, у ранија времена све шуме у Приморју. Али кречно земљиште игра тако пресудну улогу у простирању кестена, да се његово одсуство у Приморју може само њиме објаснити.

Клима је фактор првога реда, који одређује границе хоризонталног и вертикалног простирања кестена и овај кратки поглед на станишта кестена у нас то јасно показује. У границама, које клима намеће, егзистенција кестена и распоред његових станишта зависе наравно и од других погодаба, природних и културних. Не само у Приморју, него и у свима крајевима са земљиштем од кречњака, успевање кестена је искључено, ако се он не калеми на храст, као што се покушало у Француској, или ако кречњак није покривен дебелим слојем дрвенице (*terra rossa*) или какве друге земље са врло малом количином калцијевог карбоната. Исто тако кестен не подноси плитко и суво тло, још мање јако влажно или стално мокро, па зато не другује са лужњаком (*Quercus pedunculata*) у плављеним деловима Посавине. Ово се мора имати на уму, јер се врло често наглашава, да кестен у нас другује са храстом и буквом. По условима живота лужњак се јасно издваја из групе осталих наших листопадних храстова, са којима кестен може друговати. Речено је већ, да кестен не успева ни на местима, која су изложена ветру. Потребно је имати још на уму, да је он културна биљка, на чије је простирање свакојако утицао и човек. Колики је тај утицај био, данас је немогућно утврдити. Он се може за поједина налазишта кестена са више или мање вероватности само наслућивати. Извесно је, према минималном интересу нашега становништва за културу кестена, да је човек врло мало утицао на његово простирање у нашој земљи. Може бити, да су нека од изолованих станишта кестена дело човека, али је неправдано гледиште, по којем би кестен у нашој земљи свуда био првобитно само сађен, па из културе задивљао. У осталом за праксу је сасвим равнодушно, да ли је нека културна биљка индигена, дакле у области где је и постала, или је донесена са другога краја света. Главно је да се у култури развија нормално и да задовољава рентабилношћу. Кестен је у нас под утицајем човека слабији у утакмици са храстом и буквом, јер се у шумама сече још док је младо дрво. Из извештаја државних шумских управа из Хрватске и Словеније види се, да се кестен не само никде нарочито не сади и не чува, него напротив да се никде не штеди, сем нешто у шумама државним и имовинских општина. Да се тако радило још и пре осамдесет година, показује она Шлосерова напомена из 1852. у *Oesterreich.*

botan. Wochenschrift на стр. 310.: „У нас у Хрватској гради питоми кестен несачијен праве шуме у свима брдским крајевима и када се не би сваке године секли милиони кестенових младица за коље за винограде биле би хрватске кестенове шуме веће и распуштањеније, него историске хрватске храстове горе у Славонији”. Драстичан је у овом погледу један извештај из Глине, у којем стоји: „Овде се никадје не гоји директно питоми кестен за трговину, расте сам од себе по божјој вољи, или из испаднутога плода или из посјечена стабла. Једино управе државних шума или оне имовних опћина посвећују вишег пажње рационалном одгоју свега дрвета, а не само кестеновог. Од гајења у приватним шумама нема ни говора, народ сијече од реда и само затире своје добро не мислећи на свој подмладак, јер је цијена прилично висока. Када ово буде готово, онда ће ваљда настати крађа у државним и имовинским шумама” (1923. год.).

Кестену најбоље прија клима брдскога региона, нарочито јужна подгорина већих планина, а то је регион и већине наших листопадних храстова, делом и букве. Отуда се кестен тако често меша нарочито са цером, белохрастом и буквом. Њему је за успевање потребна дубока и свежа земља и лакше подноси суво, него мокро земљиште. Са наведеним особинама кестена мора рачунати и рационална шумска привреда, ако се буде интересовала културом кестена више него до сада. Она ће на данашњим стаништима кестена наћи и најбољи путоказ за праксу и ради тога је врло корисно познати што потпуније данашњу географију питомога кестена у нашој земљи. У овом погледу слика ће бити јаснија, ако су подаци о стаништима многобројнији и потпунији. За Хрватску и Словенију ослонићу се поглавито на податке државних шумских управа, а за Јужну Србију сви су подаци моји.

Од две провинције питомога кестена у нас може се она на северозападу назвати *хрватско-словеначком*, јер се простире на већи део Хрватске и Словеније. Она захвата и мали део северозападне Босне (Крајине), управо крајеве на СЗ од линије Бихаћ-Босански Нови, и западну Славонију. Ова област представља хидрографски и климатски једну целину. У Словенији она је ограничена на долину реке Саве од прилике између Брежица и Радовљице, на доњи ток реке Крке, на долину Драве од Марибора до Орможа и на целу долину Муре. Морам одмах рећи, да кестен у свима долинама расте само на ободу њиховом, где прелазе у планинско предгорје, у брдски регион. Северна граница кестена у Словенији иде јужним подгором Камишичких Алпа и Похорја између Марибора и Тржића, а на западу се зауставља на савском предгорју Карста, од којега се увлачи између Врхнике, Мокронога и Кочевља један клин дубоко у Словеначку, који је без кестена. Ток западне границе кестена у Словенији, као што се види, врло је неправилан, те га морамо ближе познати. Нешто западно од Тржића тече граница у благом луку на југ, оставља Шкофију Локу на истоку, силази у долину реке Љубљанице источно од Врхнике, па у висини овога места скреће на исток и тече подгорином преко Шмарја од прилике до Св. Јанеџа (јужно од Радече), потом скреће на југ до Св. Петра, а одавде на југозапад изнад Старог Лога и Кочевја да западно од Ко-

чевја обрне на југоисток и преко Вање Локе пређе у Хрватску на Врбовско. У Хрватској и у босанској Крајини граница кестена иде приближно овако. Од Врбовског преко Огулина до Бихаћа, одавде на северозапад до Костајнице, па долином Уне до Дубице, прелази Саву код Јасеновца и јужним подгорјем Пеуња и Пашука иде на североисток до Напшица. Између Напшица и Новога Марофа под Калником иде граница развођем Саве и Драве, а од Н. Марофа преко Вараждина и Чаковца избија на Муру. Готово цела област простирања кестена у Хрватској налази се у сливу Саве. Ван њега су само околина Напшица и предео северно од планина Калника и Иванчице, који су у сливу Драве.

Кестен није у целој хрватско-словеначкој провинцији својој свуда подједнако распрострањен. У Словеначкој највише га има у политичким срезовима: Кришко, Ново Место, Брежице, Цеље, Птуј и Марибор. У Хрватској је слив реке Куне прави предео кестена, нарочито крајеви које затварају линије повучене између Петриње, Карловца, Слуња, Двора и Костајнице. Наравно ни у овим пределима нема кестен опште простирање, већ су мањи или већи комплекси кестенових шума или гајева, или само мање групе дрвета, раздвојени великим просторима без кестена. Као што је већ речено, чисте кестенове шуме нису честе, нити оне уопште чине веће комплексе. Најчешће кестен расте на својим природним стаништима у нас помешан са храстом и буквом, а у Словенији чак и са смрчом (*Picea excelsa*). У осталим деловима своје хрватско-словеначке провинције и у Јужној Србији кестенова су станишта још јаче разбијена. Као медитеранска биљка, кестен је у нас ван Приморја везан за крајеве и места са ублаженом климом, ограничен на релативно мале просторе са повољним локалним приликама за успевање, али мање на саму равницу, више на брдски регион и више на јужне него на северне нагибе. У Словенији ретко иде преко висине 5—600 метара над морем, у Јужној Србији иде понегде и преко 800 метара. Свакојако кестен је у нас ограничен у својем висинском простирању на регион најинтензивније културе земље, па је природно, да га човек неће штедети нигде, где земљу природнога кестенара може претворити у плодну њиву. У Јужној Србији кестен налазимо готово само на местима, која се не могу употребити за друге културе. Реч је наравно о кестену као војници у близини насеља, где се гаји у већем броју дрвета.

Да видимо укратко простирање кестена у покрајинама.

1. СЛОВЕНИЈА. Наведено је, да су у Словенији кестеном најбогатији крајеви:

Кришко, Ново Место, Брежице, Цеље, Птуј и Марибор. Мање га има у срезовима Љубљана и Крањ. У марјборском крају има више или мање чистих кестенара у Халејама, у пределу Рогатца и у пределу Птуја јужно од потока Польскава. Усамљеног кестена има у низим деловима предела Словеначке Бистрице, на обадве обале Драве у околини Марибора, где иде до висине скоро од 600 м. Има га у целом подгорју Горице, особито у крају св. Ленарта, затим у околини Птуја и Орможа, где расте обично помешан са буквом, храстом, смрчом и бором. И у пределу Муреке Соботе налазе се овде онде само усамљени примерци кестена, док Цеље са даљом околином има доста кестена, чегде у већим скupинама (Цеље, Кониције), чегде усамљене и познате групе у листарским шумама сеља и великогоседника. Тако у **цељском крају** у местима: Готовље, Војник, Жалец, Светина, Св. Јурај, Доберна, Шкофија Вас, ближа околина Цеља, Гриже, Св. Петар у Савинци, Нова Црква, Св. Ловренц код Прожина, Велика Пирепница, Калобје, Шмартино и Рождалићи, Св. Павле код Пребол-

да. Петровић, Франково, Драмље, Техарје, Вишња Вас, Прексти, Брасловче, Св. Јурај код Табора, Попвела, Гомилско, Округлица, Св. Јуриј, Љока, Локавец, Св. Петар, Радек, Лахомно, Лахошће, Ложе, Плавовје, Подвина и Рифни Гозд. — У пределу **Бранице**: Артиче, Бојено, Бокельјско, Села, Глобово, Капеле, Пипаче, Плетарје, Закот, Сморје, Видоч, Добје, Дренско Робро, Буче, Горјане, Подгереда, Велики Камац, Копривница, Крике, Локе, Ластнич, Мрчића Села, Пилигаш, Св. Петар под Св. Горјем, Планинска Вас, Преворје, Здоле, Имено, Ветерник, Вераче, Вирштав, Подчетртук, Алије, Арменшико, Пресичине, Загорје, Седларјево, Бланцица, Брезје, Герица, Севницица, Планиница, Растић, Забуковје, Сепово, Соловник, Голобињац. — У **коњичком** крају: Бејаница, Безовишице, Толстги Врх, Коњице (околина), Лазе, Точе, Општина Грушије, Збелово, Брховље, Сивници, Св. Ема, Роглињска Горица, околина Шмарја, Тински и Зузем, — У **иршком** крају: предео Костањевице између реке Крке и крањско-хрватске границе је у предгорју код Мокронога и Радече. За ове пределе на воде се места: Давчна, Бучка, Хубајница, Кришко, Површије, Рака, Равњи, Студенце и Велики Три, Предео Костањевице има кестена у: Бучава Вас, Џерина, Чатеж, Црнча, Глобочица, Коритиње, Ореховча, Острец, Св. Криж, Планиница, Стојанини Врх, Велика Долина и Крупње. У пределу Мокроног: Дуле, Киршин Врх, Телче, Заград, Збуре, Св. Руперт и Св. Јорѓиц. У пределу Радече: Бонитањ, Џеровац, Хотемеж, Кал, Комитоље, Нийинице, Подхорст, Подкрај, Св. Криж у општини Св. Јурај под Комом и Врх. У пределу Новог Места има кестена на северним падинама Горјаница од шуме Рог Польјанском Долином преко Чрномеља до границе Хрватске. У пределу Кочевја кестен расте само спорадично, док га у чрномељском крају има и у већим састојинама нарочито у општинама: Драгатуш, Добличе, Кот, Стара и Нова Липа, Петрова Вас, Танча Гора, Толчићи Врх, Стрекљевац и Храст код Југорја. — У пределу **Крања** има кестена највише у крајевима око Шкофије Локе, на пример у општинама: Залотница, Св. Онтод, Змињен, Св. Бајбара и Станчиште, а спорадично у општинама: Ковски Врх, Добјелучине и Зр. Луже. — У пределу **Тржића** има кестена мало у општинама: Бистрица, Средња Вас код Залога и Св. Јошт. — Предео **Литије** има више кестена него љубљански, нарочито у општинама: Кресници, Волаје, Св. Антун и Требельјево. Кестенових шума има у општинама: Јанет, Станче и Презетања. Има га спорадично и у Шмартнове код Лятије, у Либерци, Јабланици, Поглавинику, Доли, Моравчи и Градини у Буковини. — У пределу **Љубљане** има кестена у непосредној околини града, и у општинама: Згорје, Синика (Рожник), Штепанка Вас, Бизовник, Рудник (Головец), Добруње, Состро, Гамељна, Подсмрека, Добровла, Бабка Гора и Полхов Грађец.

Може бити да овај дугачак списак кестенових налазишта у Словенији није потпуни, али се из њега јасно види, да је кестен у овом делу наше земље нашао на великому простору све погодбе (природне) за успевање и да би он при рационалном шумском газдинству могао имати већи привредни значај, него што га има данас. Узима се да у Словенији има данас под кестеном на 10.000 хектара.

2. ХРВАТСКА И СЛАВОНИЈА. Подаци шумских управа из Хрватске мање су иссрпни, него из Словеније и за то мањи списак налазишта питомога кестена. Било би дакле погрешно закључити по овоме списку, да је кестена у Хрватској мање него у Словенији. Напред је речено, да у Хрватској највише има кестена у тако званој Бановини, нарочито у пределу јужно од железничке пруге Џапраг-Карловач. По једноме извештају добија се да ове пруге годишње 4—500 вагона кестеновог дрвета.

Прави крајеви питомога кестена су срезови: Петриња, Глинка, Двор, Дубица и Костајница. Скоро чистих кестенових шума има у местима: Пјешевишица, Граберје, Таборске Косе, Вучјак-Тепињац, Мала Гора, Јавор и Друм. Има их и на другим местима, али у малим размерама. Венином је кестен помешан са храстом и буквом. Такав је случај у шумама Петрове Горе, у Враловини, Рујевцу, Костајници, око Зрнића, нешто и око Глине, у Стојдарском Гају код Брегале (предео Самобор), затим у пределу између Уне и Глине и то у шумама брда Хлеб, у Раковцу, Градском Потоку, Марингој Коси, Врановој Глави, у Шамарици, Апшевицији Коси, Вјешалама, Осоју, Вратинику, Омеровцу; у околини Двора (села: Јамница и Сочаница), Костајнице, Петриње и Глине. — У **слуњском** крају у срезовима: Сливњак, Беговач, Велики, Носилачка Коса, Капљен, Међејак, Врањевица и Козјача. У околини Врлин-Моста има кестена на многим местима, код Топлуског нарочито на Понијевари. Треба споменути још и општину Летованић на левој обали Куне, где има и кестенових култура, затим Калник северно од Крижевца, где кестен расте помешан са храстом и мањом простору. Нешто више има кестена и на источном, јужном и западном пригорју планине Иванчице и Равне Горе, особито у општини Иванец. — Огуличићко пригорје Капеле нема много кестена. Наводи се само за срез Врбовско и то за

шуме Дружац и Рибник. У једном се извештају каже, да у овом крају нема кестена само неколико стабала на рубу шуме Рибника. — За хрватско Приморје немамо података, само што се у извештају из Господина вели: «У приморју се налази по ћоје стабло».

У Славонији нема реално врло мало кестена. Око Пожете и Бјеловара има само понекде мањи број дрвета. Нешто више има га у срезовима Напитка, Слатине и Пакраца. У првом је срезу спорадично у општини сраховачкој, у слatinском у општинама Водицама и Слатински Дреновац, у пакрачком у општини Бучје. Извештај наводи, да се кестен тамо нарочито гаји.

У пределу Винковаца има кестена само у неким општинама Плетерничке Шумароје и то у местима: Застраници, Долац, Бијели Брет, Польанска Кестенчија и Бетлук.

3. БОСНА. За ову област нема података о кестену од дирекције шума у Сарајеву. Зато се морам ослонити на Бекову Флору Босне, Херцеговине итд. (II., 103., 1907.), где се за Крајину наводе:

предео између Новог и Огње, Гомиле, околине Крује и Вихаћа, Вранграда и Цазине и Кестенар крај Алића. — У источној Босни има кестена око Губера и Кварца код Сребренице. Иначе још само код Бање Луке и Сарајева.

4. ХЕРЦЕГОВИНА. Кестена има нешто више само у срезу коњичком у долини Неретве, и то у општинама:

Подхум, Буљина, Сеоница и Невиздрани, мање у општинама Крушићи, Драгочај, Горали и Турија. Сем тога, вероватно сајет, још код Мостара, Јабланице и Требиња.

5. ДАЛМАЦИЈА. Познато је да кестен расте данас само у Бани у местима: Столиву, Костајници и Морињу.

6. ЦРНА ГОРА. У овој области има кестена само:

на ограничима планине Румије у пределу између Бара, Улицине и Скадарског Језера, једином само као воћка и у малом броју дрвета. У срезу барском има га Горанама, у улицинском у селима Терме и Пистуле и у срезу крајинском у селима: Мартин, Мали и Велики Острог и Арбанаш. Извештај тврди, да у сва три среза нема више од 500 дрвета.

7. СРБИЈА. У Србији старих граница позната су само четири места са питомим кестеном:

Костајник под Борљом близу Крупња, Јежевица под планином Јелићом близу Чачка, село Туњовац у долини реке Топлице и околина Врање (на подножју Крстиловице). У старом парку код Ваљева има једно дрво питомог кестена, које је несумњиво ту посађено, док се за остале четири становишта то не може тврдити са истом извесношћу.

8. ЈУЖНА СРБИЈА. У области Старе Србије и Македоније кестен има другу своју провинцију већега и оштега простирања. То долази од мање географске ширине ових области, од повољне пластике и геолошког састава земљишта. Ниски и суви предели Тиквеша и Овчега Поља немају кестена никако, док је он у северозападном и западном делу области чест, ма да се тамо налазе највиши и најпространији планински масиви. Котлине и речне долине између ових планина носе на своме брдском рубу понекде дивне гајеве и шуме од питомога кестена. Велику котлину између Шарпланине и Проклетија и долину Црнога Дрима темперира зими Јадранско Море, а штите их са истока и севера од хладних ветрова високи и непрекинути планински венци. Остали део кестенове провинције у Јужној Србији припада сливи Вардара и под утицајем је климе Јегејскога Мора. У обадва дела кестен покрива највеће просторе на подножју великих планина, као што су Проклетије, Шарпланица, Јабланица, Перистер, Песјак са Сухом Гором и Беласица. У оваком распореду кестена изражен је карактер климе великих речних долина и котлина Јужне Србије. Суво и топло лето прибило је кестен уз стране

великих планина, које обилују водом и које се лети због висине и пошумљености мање загревају и чешће кишом росе, него дно долине. Јужно сунце допушта кестену, да се уз јужне планинске нагибе одважи и до висине од 1000 метара, а уздигнут над котлином, кестен зими није изложен ниској температури затворених котлина, која би му могла бити опасна, као на пример у Пелагонији, где се температура може спустити до — 28° Ц (Битољ, 1905.).

На ободу Метохије под Проклетијама има кестена на целом простору од села Јуника до Пећи, Местимлице гради засебне шуме, али је чешће помешан са белим храстом, цером и буквом. Изнад манастира Дечана другује чак са брезом, која се овде на влажном широку спуштила у друштву букве до 600 метара. Кестен на подножју Проклетија расте највећим делом на првеници и иде уз стране планине до висине 7—800 метара. Има врло старих дрвета и у шуми и у селима, где се чува као војница. Највише га има у општини села Дечана, затим села: Јуника, Вокице, Марике, Побрђа, Улица, Стреноца и вароши Пећи.

На северном подножју Шарпланине кестен је ређи него на јужном. Видео сам дosta дрвета у селу Муштишту под самом планином, а затим изнад града Призрена, где је за време окупације (1915—1918) готово са свим истребљен. На овом месту био је 1913. читав гај од врло старих кестенова.

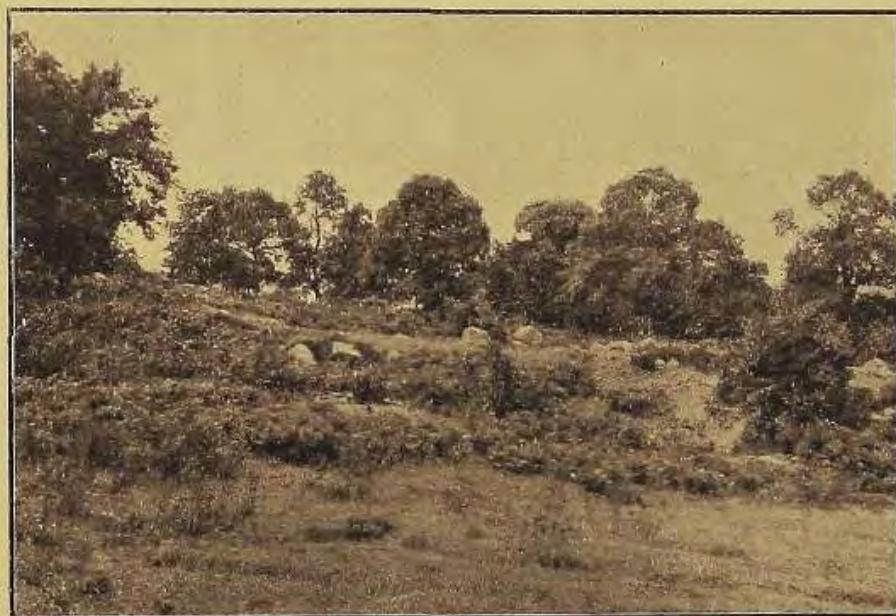
У сливу Црнога Драга кестен је ограничен углавном па обод охридске котлине и на околину Дебра. На источној обали Охридског Језера, дакле на подножју планина Петрине и Гланичице, кестена има код села Ко-сља, Рамче и Пештана; свуда само на глиновитим широкуцама. На супротној страни језера, на подножју планине Јабланице а на простору између села Калиште и Боровица, кестен је врло разпрострањен. Земљите му је поглавито првеница. Села су овде готово скривена у величим гајевима од старих и врло крупних кестенових дрвета. Сва села од Калишта на самом језеру до села Јабланице имају кестена: Калиште, Радолиште, Вилишће, Муштица, Дона, Белица, Октаси, Веччани, Подгорци, Лабуниште, Борован и Јабланица. Дољина Црнога Драга сужена је између Ташморуашта и Требишића у теснац, пресечен у кречњаку; те у њему нема кестена. Тако на глинцима испод села Ладемерице пред Шипашким Мостом сусрећемо се са кестеном, који је ту чест. У самој околини Дебра има мало кестена, нешто више има га у долини реке Радике, нарочито изнад села Скудриња. Неколико дрвета има код манастира Бигорског и у селу Тресанчи. Средњи и доњи ток реке Радике врло су подесни у климском погледу за културу кестена.

У сливу Вардаре кестена има само у пределима на западу од линије Косовска Митровица—Скопље—Београда, то јест на десној обали Лепенице и Вардаре. Па и у овој области кестен нема опште простирање. Тако предео југоисточно од линије Скопље—Прилеп—Битољ готово је без кестена. Ту спадају Клеша, Хас, Тиквеш, Рајец и Морихово, од којих су последња два предела климатски несумњиво подесна за успевање кестена, особито у висинском региону букве. На карти су и они крајеви јединим делом означени као кестенарски, јер су подеци о кестену из којих још оскудни и непоуздани да би се могло рећи, да тамо овога дрвета јумпите нема.

Највише зима кестена у сливу Вардаре северозападно од Скопља. У Јужној Србији нема лепших ни већих кестенових гајева од оних на јужном подножју Шарпланине између Тетова и Старога Села. За њих вели Гризебах још 1839.: «Стране Скардуса (Шарпланине) покривене су густим шумама од кестена, које иде високо уз планинско предграђе, а шире се и шакло по долинама.» У овој кестеновој шуми скриве се веће до села. Местимлице налазе се између шуме и равнице јониски брежуљци под виновом лозом. Сама равница је велика градина (балита). Тетовски подгор Шарпланине је предео са обиљем зеленила и бистре планинске воде, са свежом атмосфера и бујношћу вегетације, каквима је тешко наћи равнина у шашој земљи. Са њим се може мерити још само предео кестена под Белаишком. Кестен иде у тетовском подножју скоро до висине од 1000 м. Изнад села Теарца, Лепика и Барбаре видео сам га у друштву букве и на висини између 1100 и 1200 м, али не као високо дрво. Изнад села Шипковице, нешто мало северозападно од Тетова, расте на висини од 950 м, као високо дрво. Ами Буе наводи за овај крај као горњу границу кестена 800, а Гризебах 920 м. Са горњом границом налази се у Јужној Србији и доња граница кестена, која у тетовском подножју осцилира између 400 и 500 м. Хоризонтално простирање кестена хвата цео шарски подгор од Тетова до села Глобочиће и Јасинца. Западно од Тетова није тако чест. Иде уз долину Пене до висине села Шипковице, а северним ободом Горњега Полога прелази у околину Гостивара, где га има на путу за Маврово и уз долину реке ка селу Дуфу.

У непосредној околини Скопља кестен је врло чест на северним падинама Крствара и Белог Камена у селима Горње Водно, Нареси, Крушопек, Грчац и даље на запад до теснаца реке Треске. Овде већишом као војница; а у дивљини помешан са шимширим. Кестена има доста и у сливу реке Треске, нарочито у Порету, где га има готово у свима селима на левој обали реке. Десна је обала кречњака (доломит) и на тој страни нема кестена. Од села имају кестена Коваč, Бенте, Лушића, Манастирец и Томитно Село. Плод поречкога кестена је релативно ситан, али је врло укусан и зато из доброј цене. У кичевском делу трескинога слива има кестена (по-

Питоми кестен. Châtaignier

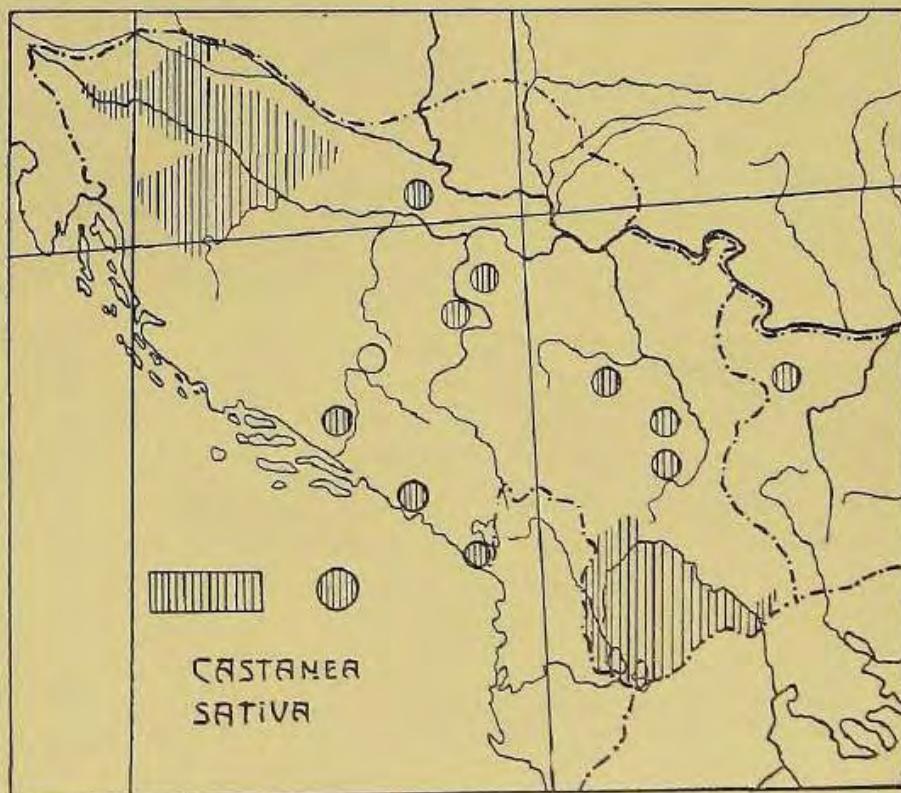


Балъко под Беласицом

Кестен на гнејс и
шљунку. Châtaignier
sur gneiss et cailloux
roulés

Проф. др. Н. Кошанин

Географско распро-
странение питомог
kestena. Répartition
géographique du
châtaignier



Проф. др. Н. Кошанин

Poznavanje špilja. Speleologie



Glavni ponor Cerkničkoga jezera. L'abîme principal du lac Cerknica

Velika Karlovca

Ing. Putick

Podzemno jezero. Lac souterrain

Planinska Jama



Ing. Putick



Umetni ponori »Pod Stenami«.
Les abîmes artificielles

Planinska Dolina

Ing. Putick

веко дрво) у самој окољини Кочева на северозападној страни, већином између винограда, затим у селима: Кнежини, Осоју, Радитинима, Тујину, Премка и Горанцима. Највише га има у селу Јанковцима.

Пространни сливи Црне Реке имају мало кестена, па и то мало отражено је на предео између Крушеве и Битоља. Док у окољини Битоља сачувано кестен у селима Букову, Лахиџама и Бруснику под Перистером, дотле је он врло редак у брдовитом крају северно од Гопеша. Попнато ми је да има понеко дрво кестена само у селу Церову под планином Струговом.

Већ су спомињани гајеви кестена на северном подножју планине Беласице у сливу Старе Реке (Струмице). Налазе се на простору између села Бањског и Смодара и на висини између 280 и 500 метара. Највише га има код села Смодара, где сачувана пуне милијарде простирају се. Земљиште је из гајаја и других дикрињаца и често су кестенари на крупном каменитом наносу пустих плаштичних потока при сливу у равницу. Такав брег од шалесиних камених блокова обрастао кестеном код села Бањског показује Прилог LXXIV.

Ако споменем још, да се поред башта и винограда у Каваклији код Штипа налази понеко сађено дрво кестена и једно дрво код Вучитрна на Косову, испрвео бих списак кестенових налазишта у Јужној Србији, која су до сада позната. Биће и у овој области, као и у другима, свакојако још места са кестеном, за сада непознатих или случајно изостављених, али таквих налазишта не може бити много нити она могу изменити слику данашњега простирања кестена у нашој земљи, каква је представљена у овоме излагању и на картографској скици (Прилог LXXIV).

За привреду није важно питање, да ли је кестен на својим данашњим стаништима у нас аутотон, од вајкада и од природе ту, или је само задивљао из првобитних култура. За њу је главно могућност, да се под климским и земљишним приликама некога краја биљка развија нормално. Сем незнатах изузетака кестен се у нас никада данас нарочито не гаји. Свуда је самоникао у смислу, да се данас сам од себе расејава и шири, где год му не сметају клима, природа земљишта и човек. Извесно је, да би кестен у својим провинцијама у Јужној Србији и Хрватској са Словенијом могао развити простране и чисте шуме, само ако би оне одговарале економским потребама становништва. Исто тако је поуздано, да би кестен могао врло добро успевати и у многим другим местима наше земље, где га данас нема. Како је кестен војка и цењено шумско дрво, имаје рационална привреда пуно разлога да обрати пажњу на културу и заштиту ове биљке. Шумарска пракса стоји још и сада пред важним питањем: *да ли при пошумљавању Јужне Србије треба даши месту и поштоме кестену, где и кому?* Данашње простирање кестена у овој области доказ је, да тамо допуштају успевање кестена на великим просторима и на знатној висини клима и геолошки састав земљишта. Ако би се за налазишта у пространоме сливу Саве још и могло поставити питање о аутотоности кестена, извесно је, да то питање не постоји за Приморје и Јужну Србију. Шта више многи важни разлози говоре, да је кестен аутотон у целој земљи. То не значи никако, да је он аутотон на сваком данашњем своме станишту у нас. На многим је местима несумњиво првобитно посађен, па из културе задивљао. Али је врло значајно у овоме погледу, да се кестен данас у целој земљи културом не шири. Када ово истичем имам на уму само сеоску привреду и њен утицај на ширење кестена. Врло је вероватно, да је тако било и у много ранија времена. Морамо учинити резерву само за крајеве, у којима су још Римљани садили виногу лозу, јер се мисли, према извесним историским подацима, да су Римљани са лозом донели у Швајцарску и шитом кестен ради коља за везивање лозе. Претпоставља

се, да су Римљани могли то исто учинити са кестеном и у нашим крајевима на северозападу, где су за време Трајаново такође садили лозу. Ова аналогија нема егзактне потврде. Римљани су, по свој прилици, затекли шитом кестен несађен на простору наше данашње државе, па су му могли ради виноградарских потреба проши ити простирање. Јер се све више множе докази, да је кестен првобитан (аутохтон) и на данашњим стаништима у целој Доњој Аустрији.³⁾ Зна се за многе биљке Карпата, да имају тамо континуалност од неогена до данас.⁴⁾ То важи поуздано за цело Балканско Полуострво у погледу ораха, вињаге, молике, мунике, оморике, дивљега кестена, острије и многог другог дрвећа, па наравно и за питоми кестен, који је нађен и у интерглацијалним наслагама на јужном рубу Алпа у северној Италији. Довољно је указати на то, да је у истим наслагама нађена и молика, која има данас у нашој земљи северну границу простирања на планини Бјеласици у бившем Санџаку. Остаци кестена у интерглацијалним наслагама знак су, да је он растао за време предходне глатације у близини глечера, одакле се раширио у интерглацијалу и дао материјал за наслаге. Видимо даље, да се друг кестена из интерглацијалних наслага, молика (*Pinus fea*), одржао у југоисточном делу динарских планина до данас. Зашто би то било немогућно кестену, који данас има много већи ареал простирања, него молика, и који је климски резистентнији од ње? Нас интересује овде геолошка прошлост кестена у нашој земљи поглавито ради питања о његовом спорадичном налажењу у највећем делу земље. Јер појава кестена на врло удаљеним местима и у близини насеља намеће мисао, да је он тамо донет и посађен. За нека налазишта кестена то је могућно и вероватно, али разбаданост станишта може бити потпуно независна од човека. Као реликт, остатак, терцијерне флоре могао се кестен као дрво субтропске климе одржати за време леденога доба у нашој области само на местима са ублаженом, чисто локалном климом. Слично, изоловано и спорадично простирање имају по правилу и многи други биљни реликти терцијерне флоре. С друге стране, видели смо да је кестен данас климски везан у целој нашој земљи за регион интензивне културе земље и да су његова станишта близу насеља сасвим природна. По кестену су добила своја имена многа насеља. Јасно је, да су она млађа од кестена у томе крају. Кестен се у нашем народу назива још именима *коштан* и *коштани*, па има и имена места са тим основама. Ево неколико места у нашој земљи, која су названа по кестену: село Кестенар, Кестенова Корита, Кестеновац (2 села), Кестењак, Кестење; Костајник, Костајница (3 места), Костајничко Селиште, Костањ (2 места), Костање, Костањевац (2 места), Костањевица (2 места), Костањек (2 места), Костањица; Коштање и Коштањево.

Кестену је потребна, као и виновој лози, дуга вегетациона периода, дugo лето и топла јесен. Тај је услов испуњен у Приморју и у Јужној Србији. Блага јесен у котлини Охридскога Језера, цако је оно на висини од 700 м, долази једним делом

³⁾ Rosenkranz Fr., Die Edelkastanie in Niederösterreich. Öst. bot. Zeitschr. 1923., 377. Тамо је наведена и друга важнија литература.

⁴⁾ Pax F., Grundzüge d. Pflanzenverbreitung in d. Karpathen. II., 1908.

и од огромне водене масе као резервоара топлоте. Али док лоза треба много сунца и подноси сув ваздух, дотле се кестен задовољава слабијим осветљењем и не подноси сув ваздух. У климском погледу кестен има сличности са буквом, ма да у појединостима има одступања. Тако кестену је потребно више летње топлоте и затворине, не јо буки, али се задовољава мањом влагом него буква. Кестен има ксерофилније лишће, него буква и зато се може да одржи у средоземној области са сувим летом, где буква не може. Кестену је за успевање уопште потребна блага клима, у којој успевају оплемењене воћке и где нема позних пролећних ни раних јесењих мразева. *Koch⁵⁾* налази, да висинска граница кестена зависи од средње јануарске температуре, која за Балканско Полусотрво износи $-0,5^{\circ}$ Ц. *Rosenkranz⁶⁾* карактерише климу кестена овако: средњи минимум не спушта се испод $-2,5^{\circ}$ Ц, средњи максимум за време вегетационе периода креће се између 16° и 22° , што одговара средњој годишњој температури од 9° . Месеци са средњом температуром испод 0° ретки, највише их је три, док је средња температура у току од седам месеца већа од 9° . Количина воде на годину варира у великом размаку. Минимум је близу 500 mm, максимум на 600 mm. Максимум пада у време вегетационе периде. Просечна релативна влажност 60%.

Не обзирући се на висинске разлике места своје како стоји са средњом јануарском и годишњом температуром на неколико важнијих тачака у нашој земљи.

	сред. јап.	сред. год.		сред. јап.	сред. год.
Доњи Дравоград	— 4,—	8,2	Београд	— 0,7	11,2
Љубљана	— 2,5	9,—	Крагујевац	— 0,8	10,7
Загреб	— 0,6	10,9	Ниш	— 1,—	11,2
Бања Лука	— 0,7	10,6	Бутово (СИ. Србија)	— 1,2	11,1
Сарајево	— 2,6	9,1	Скопље	— 0,5	11,9
Остјек	— 1,1	11,—	Битољ	— 1,4	10,—

Види се, да су средња јануарска и годишња температура у нашој земљи оар до висине од 600 m над морем уопште повољне за успевање кестена. Што се тиче атмосферских талога, они никде нису испод 500 mm. У приморју расту атмосферски талози од северозапада ка југоистоку од 900 до 2500 mm, а опадају (уопште узето) од Приморја ка североистоку. Котлине Јужне Србије имају за половину мање кишег него карсна поља Босне, Херцеговине и Лике са Крбавом, то јест само 5 до 700 mm. Још је важније, да највише кишег на нашем југу падне у јесен, најмање у позно лето. Тако у Битољу максимум кишег пада у октобру и мају, у Скопљу у мају и јуну. Даље на север превлађује летњи максимум. Предео кестена у босанској Крајини, Хрватској и Словенији има у погледу режима кишаш прелазни карактер између јадранског и средњевропског. Јер сем Крајине и Хрватске има још и западна Славонија већи октобарски максимум кишег него јунски. Тек североисточна Босна и Србија имају јунски максимум већи од октобарскога. Исто је и са Војводином.⁷⁾

⁵⁾ Koch Max, Beiträge z. Kenntnis der Höhengrenzen d. Veg. im Mittelmeergebiete Diss., 1909.

⁶⁾ Rosenkranz Fr., цит. место.

⁷⁾ Сасвим су неоснована тврђења А. Стебута, да у Јужној Србији, нарочито у струмичкој котлини, количина воде не достиже ни 500 mm и да је због тога тамо шумска вегетација немогућа. Види А. Стебут: Напи Главни Пољопривредни реонти, Издаше Магистар. Пољопр. ч. Вода, Књ. 4., 1926.

Из ових кратких метеоролошких података види се јасно, да обадве наше провинције кестена имају у климском погледу сличности, које објашњавају појаву и веће развиће кестена. У северозападној провинцији (хрватско-словенској) изгледа режим киша повољнији него у Јужној Србији, док је овде опет вегетациона периода нешто дужа и зима знатно топлија. Тиме се објашњава појава, да је доња граница кестена у Јужној Србији знатно виша, него у његовој северозападној провинцији. У котлинама Јужне Србије лета су врло топла и сува и кестен мора узмицати високо уз планинска предгорја. Где и котлине обилују лети влагом, као на пример струмичка долина, кестен се спушта на 250 м. Паравно да висинска зона зависи и од експозиције. На јужним падинама планина зона кестена знатно је виша него на северним. На планини Беласици у Македонији кестена уопште нема на јужним нагибима, док се на северним спушта скоро до 250 м.

Фекеше и Блатни⁸) истичу, да у Панонској Равници кестен не успева због ниске зимске температуре, која је на пример у Жомбољи забележена — 29,2°. Температурна колебања достижу местимице 68°. Слична су температурна колебања и у североисточној Србији. Тако у Букову: — 28° и 39,5°, а у Београду: — 26,2° и 41,1°. Ипак ови екстреми не сметају, да се кестен локално одржи и успева. Такав случај наводи Борбаш за Делиблато.

У почетним редовима овога члanka тврдио сам, да простирање кестена зависи и од хемиске природе земљишта. Рекао сам, да не подноси кречно тло и да га поглавито због тога нема у Приморју. Дужан сам нагласити, да ово гледиште није опште и утврђено. Чак се наводе примери из Швајцарске, делом из Италије и Угарске, да кестен расте на земљишту изразито кречњачком. Многобројнији су ипак докази, да кестен избегава кречно тле. Не могу се овде упуштати у исцрну дискусију опречних тврђења. Биће за циљ овога члanca довољно, ако констатујем, да су подаци који се наводе за индиферентност кестена према кречном тлу врло некритични. Неки се од њих заснивају на прстој оцени земљишта од ока. Свакојако ће бити тачно, да CaCO_3 није хемиски штетан кестену, јер је утврђено, да кестен и из земљишта релативно сиромашног калцијевим карбонатом узима овога у знатној количини. Из кречнога земљишта узима га наравно много више и зато Солмс гледа утицај CaCO_3 на кестен у томе, што у земљи са много крета има мало калијума, који је кестену потребан у већој количини за нормално развијање. Даље, не смета кестену велика количина креча зато што би му била директно штетна, него што кречно земљиште нема калијума и гвожђа, који кестену требају. На кречном тлу кестен угине од глади без калијума и гвожђа и отуда немогућност, да расте на кречњаку и јаче кречном земљишту. Еруптивне и друге силикатне стене пружају при своме распадању довољно калијума кестену и отуда његова везаност за силикатно земљиште. На кречном тлу у нас расте само, ако је оно покривено првеницом (*terra rossa*) или каквим другим слојем земље, из које је највећим делом испрат калцијев карбонат, на пример на лесу са горњим слојем

⁸ Подаци узети по притражнога рада П. Вујевића.

из деградиранога чернозема. На лесу без дебelog хумуснога слоја, dakле на лесу са количином CaCO_3 преко 10%, кестен не успева. Међутим често се тврди,⁹⁾ да кестен успева на кречном лесу, не обзирући се при томе на стање леснога слоја у којем расте корен кестена и из којега може CaCO_3 бити највећим делом испрат. Тако се првеница, на којој расте питоми кестен на подножју Учке у Истри, од неких писаца сматра као кречна. Тако *Фекете и Блатни*¹⁰⁾ кажу: „У пределу Учке успева он (kestен) и на кречном земљишту, и то на тако званој *terra rossa*. Међутим се зна, да се првеница карактерише баш тиме, што је из ње испрат калцијев карбонат и да се одликује великом количином силиката, у првом реду алуминијевог и гвожђаног. Баш за првеницу Учке, где расте кестен, анализа је показала, да има само 0,68% CaO ¹¹⁾. „Тега *rossa*“ (првеница) је dakле силикатно, а не кречно тле. Она је по своме постанку „кречна“, али не и по хемиском саставу. Погрешно је и тврђење, да је постанак првенице везан у нас само за средоземну климу.¹²⁾ То је појава која се дешава на карсту и ван субтропске области, те је има у нас далеко од приморја. Врло велике наслаге првенице има у подножју Проклетија између Дечана и Пећи на ободу Метохије и на ободу охридске котлине под Јабланицом. На обадва места расту велики и дивни кестенови гајеви, највећи и најлепши у Ј. Србији после оних у тетовском Подгору и под Беласицом.

Фекете и Блатни наводе у цитираном делу да „Кестен успева у Угарској на кречњаку и кречном земљишту“ (117). Пошто писци и првеницу сматрају као кречну, њихови се подаци морају узети са резервом тим пре, што Розенкранц наводи за Аустрију, да кестен расте само на земљишту, које је сиромашно кречом, на глиновитом и лапоровитом пешчару, на пешчару неогена и на шљунку, на кристаластим шкриљцима, који се лако распадају итд. *Пићоли*¹²⁾ наводи један оглед са 5000 биљака на кречном земљишту, од којих се за три године ниједна није одржала. Исти писац саопштава да кестен може поднети 8% CaCO_3 у земљишту, ако му се додаје калијум у вишку. Ја сам код села Боровца недалеко од Струге у Македонији видео неколико младих дрвета кестена на земљишту из раздробљенога кречњака, чије је комаће било више или мање помешано са првеницом. Очевидно је овде првеница могла задовољити потребу кестена у погледу количине калијума. Али сам овога случаја, нисам ни на једном кестеновом станишту у Јужној Србији нашао, да кестен расте на кречњаку или кречном земљишту. Сем гнајса, микалиста, пешчара, разних шкриљаца, еруптивних стена и првенице, нисам кестен видeo на другом земљишту. Трагање за природом земљишта, на којем расте кестен у Македонији, дало је неколико занимљивих резултата. Тако на пример у котлини охридској кестен је ограничен само на првеницу и један лискуновит шкриљац, пошто је цео оквир котлине кречњачки. Шкриљац

⁹⁾ Fekette L. und Blatny T. Die Verbreitung d. forstlich-wichtigen Bäume und Sträucher im ung. Sraate. I, 98.

¹⁰⁾ Ginzberger A., Gebiet des Monte Maggiore (Учка Горе) bei Abbazia in Istrien y Schek-Karsten Vegetationsbilder, XIII, 9.

¹¹⁾ А. Стебут, Наше пољопривредни реони.

¹²⁾ Pićoli, цитирано у Kirchner, Löw u. Schröter: Lebensgeschichte d. Blütenpflanzen Mitteleuropas, II, 1913.

пробија на површину испрекидано и у врло узаној зони између села Косеља и Пештана и само на њему расте кестен и то код: Косеља, Рамне и Пештана. Код овога последњега места шкриљац је оголићен у виду малога острва у кречњачкој маси и на томе маломе простору има неколико дрвета. Исти је случај код манастира Бигорског у Радици, где кроз кречњак пробија нека гранитна стена на површини од неколико десетина квадратних метара и цео је тај простор само под кестеном, док је околина од кречњака и на њој нигде нема кестена. Помињао сам кестенаре на првеници под Јабланицом од Калишта до села Јабланице и оне између Дечана и Пећи у Метохији. Нигде кестен не прелази са првенице на го кречњак. У Поречу је речно корито Треске усечено углавноме између доломита и шкриљца и док на левој обали реке, која је из шкриљца, има скоро у свакоме селу кестена, дотле на десној доломитској страни нема ниједнога дрвета.

И у Бугарској су сва станишта кестена силикатна. Пракса у нас мора из ових факата извући поуку и не упуштати се у ризичне културе на кречњаку, сем случаја да је он покривен дебелим слојем првенице или какве друге врсте земље са мало калицијумкарбоната.

Као воћка и шумско дрво кестен је многоструко користан. Корист се заснива на употребљивости плода и дрвета и на особинама биљке, да расте брзо и да лако обнавља новим изданицима одсечено стабло. Способност овога обнављања траје у кестена до 150 година, а трајање биљке је ванредно велико, 5—800 година. На Етни је било дрвета са стаблом од 26 метара у обиму. У Јужној Србији нисам видео крупнија дрвета од шест метара у обиму (Калиште на Охридском Језеру и село Теарци у тетовском Подгору). У већој старости стаблова унутрашњост обично иструне. По спољашњем изгледу сличан је храсту, има кратко стабло и дугачке и веругаве гране, густу и врло лиснату круну, те лепотом надмашује све наше дрвеће. Зато је кестен и украсно дрво.

Кестен расте брзо уз врло малу ногу, подноси сечу и пожар лако и већ петогодишњи прутови употребљавају се за обручеве. Дебљање траје дugo, а дрвена је маса већа него у осталога дрвећа. За 80—120 година нарасту стабла у тесинском крају Швајцарске просечно до пречника од 60—100 цм један метар над земљом. Кестеново дрво слично је храстовоме: тешко је, еластично, јако и због велике количине танина (око 8%) ванредно трајно, особито на местима где је изложено власи и труљењу, на пример у води, као патос у шталама, дуге на бачвама, железнички прагови, телеграфски дирекци, а пре свега као коље за винову лозу. У 30—40 година кестеново стабло даје одличну грађу за посуђе, за кола и за остале горе набројане потребе. Због велике садржине танина, који се налази и у дрвету кестена, употребљава се дрво за справљање екстракта за штављење и бојење. Наравно кестеново дрво служи свуда и за огрев, понегде и за справљање угљена (дебарски крај у Јужној Србији).

Плод кестена је предмет трговине, најчешће само локалне, а затим служи као храна становништва и домаћих животиња, особито за крмљење свиња (Словенија). Курупан и сладак плод са танком љуском добија се само калемљењем, али се кестен

у нашим крајевима слабо калеми, у Јужној Србији никако. Ипак је и ситан плод тамо често врло добар. Добро развијено и калемљено дрво кестена у старости између 70—140 година доноси око 100—200 килограма плода. За исхрану једног лица потребно је годишње 100—150 кг кестена. Неколико дрвета могу даље исхранити читаву породицу, а плод кестена је врло добра храна и може поштуюно заменити хлеб.

Мој задатак је овде, да само укажем на важније користи, које пружа кестен као воћка и дрво. Засебно је питање рационалнога експлоатисања свих корисних особина кестена. Тим се питањем бави донекле М. Савић у цитираном делу о нашој индустрији, трговини и занатима. Ја ћу овде истаћи још само значај кестена за пчеларство. Кестен цвета у Јужној Србији доста позно, под Беласицом око половине јуна, под Шарпланином крајем јуна и почетком јула. Пчеле имају у ово доба године у кестену обилну пашу. Мед је мало опор, али употребљив. Споменута је и драгоценна особина кестена, да врло лако избојницама (изданцима) обнавља одсечено стабло и да ту способност задржава преко стотину година. Њоме се служимо, да кестену повратимо плодност која је ослабила услед старости. Све му се гране немилосрдно скрешу до самога стабла, да би се развиле нове и много-бројније, које ће после 4—6 година отпочети обилно рађати. Може се ова операција поновити на истоме дрвету 4—5 пута. Калемљена дрвета носе не само крупнији и бољи плод, него дају и већу количину. Окресане гране са лишћем могу се осушити и зими дати стоци место сена. Лишће има у себи знатну количину танина, те га стока ни суvo не једе баш радо, али би лисници од кестена у Јужној Србији ипак могли играти знатну улогу у исхрани коза и тиме помоћи, да се мало заштите остали листари, који спорије расту и теже се после сече обнављају него кестен. У овоме крају могу се гране и млади изданци употребити за грађење кућа и стаја плетара, где сува клима такав систем допушта и где је он врло одомаћен. Кестен поправља земљиште на којем расте великим количинама лишћа, које сваке године даје и које споро труне.

Шумар има даље све разлоге, да шешки већем развијању кестенара, где год дођу-шијају клима и земљиште. Он не сме кестен сматрати само као воћку, коју може сваки по вољи садити и сећи и која није подложена заштити закона о шумама. Кестен се мора сматрати и као драгоцену шумску дрво, које се мора законом заштитити и чијем неговању треба обратити из економских разлога пажњу, коју заслужује. Кестен као воћка за исхрану становништва неће по свој прилици у нашој земљи играти већу улогу него данас, али ће му значај као шумскога дрвета несумњиво расти, особито у Јужној Србији. И ако ови редови пруже за рад на заштити и ширењу кестена у нас само основне информације, они су свој задатак потпуно испунили. На моју жалост нису ми ни време, којим сам располагао, ни простор ове књиге допустили, да информације пружим у већој потпуности.



BOGDAN ŠOLAJA

KEMIZAM DRVA

Nema valjda poznatije ni potrebnije tvari nego što je drvo. S njime se susrećemo i služimo svakodnevno u svrhe tehničke i u kući.

Ne možemo zamisliti napredka u tehnici, industriji ni trgovini bez drva. Pomislimo samo na enormne količine papira koje konzumira novinstvo, lijepa i naučna knjiga i trgovina. Sjetimo se velikih količina eksploziva, bačenih u zrak za velikoga rata, pomislimo na hiljade i hiljade kilometara željezničke pruge, izgradjene u svijetu, pa na količine umjetne svile i ostalih predmeta izradjenih iz drva, odnosno njegovih sastojina. Danas se vrlo mnogo služimo drvom i njegovim sastojinama, preradujemo ga i izlučujemo iz njega razne sastojine kao celulozu, iz živog drveta istaćemo smolu a drvne odpadke preradujemo na drveni ugalj, vrijedne drvne destilate, iz drva izlučujemo tanin, preradujemo ga na raznovrsne načine u kratko drvo kao surovinu oplemenjujemo. Na drvu kao surovini podigla se danas upravo gigantska industrija, celuloze, papira, eksploziva, tanina, drvnog ugljena i destilata, predmeta, materijala za filmove kao i preražličitih ukrasnih i potrebnih predmeta. Ti se oplemenjeni proizvodi izradjuju često vrlo komplikiranim fazama fabrikacije, sve je to osnovano gotovo posve na čistoj empiriji, a da ne možemo striktno odgovoriti na pitanje, pa *što je zapravo drvo po svome kemijskom sastavu?* Gigantski razvoj te industrije upućivao bi nas nužno na odgovor na gornje pitanje, da nam toga sastava drva nije ni potrebno znati. Ipak to razvoj tehnike neminovno zahtijeva, jer je naišla na takove probleme, koji se ne dadu riješiti čistom empirijom. Tako nije mogla čista empirija, da riješi pitanje čvrstoće i odpornosti umjetnih vlakanaca, kao ni bojadisanja njihovih, tu treba da zahvati čista nauka; tek kad budemo znali, što je zapravo drvo i njegove bitne sastojine celuloza i lignin, tek onda ćemo moći tačno udovoljiti raznim zahjevima tehnike. Eto tako tretira to pitanje Prof. Kurt Hess¹⁾ u svome predavanju, a ima u njemu i za nas, osobito u nekim dalnjim njegovim izvodima mnogo poučnoga i korisnoga.

Naša domovina obiluje ogromnim kompleksima šuma, odličnog kvaliteta drva, prema tome sasma je prirodno, da se i naše naučno nastojanje orijentira prema tim našim prirodnim bogatstvima. S pravom možemo ustvrditi, *naša će se drvana industrija jedino moći moćno razvijati na korist njoj i čitavoj državi tek uz intenzivnu saradnju znanstvenih radnika a uz materijalnu pomoć te industrije*, kako je to usuelno svuda po svijetu.

Pa šta je u bitnosti drvo po svome kemijskom sastavu?

Promotrimo li tijelo životinjsko sa gledišta tvarnoga, kemijskoga i ne uzmemli u obzir anorganske sastojine, vidimo, da se ono sastoji u bitnosti iz bjelančevina, (proteina), dok bilinsko tijelo promatrano sa toga gledišta sastoji se u bitnosti iz ugljohidrata. I drvo je u svojoj bitnosti ugljohidrat i to ne jedan, već šarena smjesa ugljohidrata.

Evo tabelarnog pogleda *kemijskog sastava raznih vrsta drva* (bez vode) iz godine 1919. po Königu (I) i Schwalbe-u (II).

I*)

Vrst drva	Protein $N \times 6,25$	Smola i vosak	Pepeo	Sveukupni Pentozani	Hemiceluloze		Lignin	Celuloza	
					Hekso- zani	Pento- zani		surova	čista
Jela 1	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62
Jela 2	1,21	1,71	0,42	11,63	18,00	9,74	27,98	45,95	44,06
Bor	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93
Breza 1	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	28,27	44,53	41,85
Breza 2	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
Topola 1	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
Topola 2	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
Bukva	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
Jasen	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
Vrba	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91

II**)

	Smreka	Bor	Bukva	Breza	Topola trepi- ljika
Pepeo	0,77	0,89	1,17	0,89	0,82
Smole a) eterom	0,78	1,92	0,91	0,71	0,78
Vosak; mast b) alkohol + benzol	2,34	3,32	1,20	1,68	2,87
Metilni broj	2,36	2,20	2,96	2,77	2,57
Pektin po Fellenbergu	1,22	1,11	1,75	1,61	1,82
Octena kiselina	1,44	1,40	2,34	4,65	4,17
Protein ($N \times 6,25$)	0,69	0,80	1,05	0,74	0,63
Pentozani	14,30	13,25	25,88	27,91	24,47
Celuloza po Crossu i Bevauu	63,95	60,54	67,09	64,16	62,89
Celuloza bez pentozana	57,84	54,25	58,46	45,30	47,11
Lignin	28,29	26,35	22,46	19,56	18,24

O kemizmu drva pisao je kod nas profesor bivše šumarske akademije Dr. S. Bošnjačković²⁾ u Sumarskom Listu, tu je iznesen prikaz tadanjega znanja o kemijskom sastavu drva i navedena literatura do g. 1907. Sličnim problemima, naime proučavanjem

*) Hemiceluloze odredjene su hidrolizom 0,4% sumpornom kiselinom kod raznoga tlaka prema vrsti drva. Lignin je izoliran gazovitim hlorovodikom. Surova celuloza = celuloza + netopivi pentozani. Čista celuloza = celuloza — netopivi pentozani.

**) Octena kiselina nastaje po Schorgeru djelovanjem 2% sumporne kiseline na drvo. Metilni broj je određen po Benedictu i Bamberguru djelovanjem HJ.

biljnih koloida bavi se već dugi niz godina profesor ljubljanskog univerziteta M. Samec³.) čiji su naučni radovi pobudili osobitu pažnju u naučnome svijetu.

Ja sam htio ovim člankom dati donekle kritički prikaz sadanjega našeg znanja o kemizmu drva, bolje bi rekao prikaz kemizma bitne sastojine drva, celuloze.

O ligninu, hemicelulozama, pentozanima, heksozanima, koji su isto tako bitne sastavine drva, znamo danas ili suviše malo, ili se ta pitanja nalaze u stadiju početnog istraživanja i čini se, da je tek sada pronađen put ispravnoga načina istraživanja tih komplikiranih tvari, pa se još ne vide jasni rezultati. Ja ču se i tih pitanja dotaći, barem što se tiče lignina, te druge bitne sastavine drva, da time ilustriram, kako o tome problemu a i njemu sličnim problemima vladaju još u naučnom svijetu vrlo razrožna mišljenja.

Celuloza, kao jedna od bitnih sastojina drva je ugljohidrat empirijske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, dakle jedna polioza, polisaharid.

S kemijskoga stanovišta nas bi interesiralo znati ponajprije kemijski karakter te osnovne čestice molekule celuloze $C_6H_{10}O_5$, nadalje interesiralo bi nas znati i faktor polimerizacije n , molekularnu veličinu molekule celuloze, kao i način medjusobnih vezova tih osnovnih čestica u njenoj molekuli. Upoznamo li se s tim, moći ćemo postaviti i strukturnu formulu celuloze, koja će biti kratki izraz svih njenih kemijskih svojstava; iz ovih podataka dobit ćemo direktivu, na koji način treba te osnovne čestice molekule celuloze medjusobno vezati, pa da umjetno, sintetski, u laboratoriju sačinimo celulozu, i bez žive stanice. Ta će sinteza ujedno sankcionirati onda ispravnost našeg analitičkog rada.

Iz empirijske formule celuloze vidimo, da je to vrlo komplikiran spoj; želimo li zaviriti u njenu unutarnju izgradnju moramo je kušati razgraditi na gradjevne jedinice i te gradjevne jedinice onda identificirati. Da se poslužim kod toga jednom analogijom iz običnoga života. Kad bi neko, tko nije upućen u gradjevinarstvo, htio doznati, kako je kuća izgradjena, trebao bi je malo po malo rušiti, da vidi njenu unutarnju izgradnju; skinuo bi krov, pokazali bi mu se zidovi kao veće gradjevne jedinice, rušeći zidove naišao bi na opeke kao primarne gradjevne jedinice, a kad bi konačno i ciglje razmrvio i kemijski analizirao, našao bi u njima aluminija, kremične kiseline, željeza, nješto alkalija i vapna. Eto takova je zgrada molekula celuloze; i ona se sastoji iz većih i primarnih gradjevnih jedinica, a svaka od ovih sastavljenata je opet iz elemenata ugljika, vodika i kisika. Hoćemo li se dakle upoznati sa kemijskim sastavom i izgradnjom celuloze moramo najprije znati, iz kakovih se elemenata sastoji i u kakovom se medjusobnom atomnom odnosašu ti elementi nalaze u molekuli celuloze. Te nam podatke daje elementarna organska analiza. Na temelju tih analitičkih podataka postavili smo empirijsku bruto formulu celuloze $C_6H_{10}O_5$ da li je to molekula celuloze ili $(C_6H_{10}O_5)_2$ ili $(C_6H_{10}O_5)_n$, to nam elementarna analiza ne može reći, jer u svim tim formulama je atomni i percentualni snošaj elemenata isti. Da odredimo njenu veličinu molekule posijemo za fizikalnim metodama, koje se osnivaju na određivanju gustoće njenih para, ili odredujemo veličine, koje su

proporcionalne osmotičkom tlaku rastopine celuloze u kojem rastapalu. Te su veličine depresija ledišta i elevacija vrelišta.

Prvu metodu ne možemo primijeniti kod određivanja veličine molekule celuloze, jer se ona još prije nego li predje u parovito stanje raspadne, nastaju različiti produkti.

Svim onim spojevima, čija temperatura isparivanja leži nad temperaturom njihovog raspadanja, ili čija temperatura isparivanja leži nedostizno visoko, odredujemo molekularnu veličinu drugom metodom, (krioskopičkom, ebulioskopičkom).

Mi ćemo u tu svrhu dotičnu tvar rastopiti, ili da se tačnije izrazim, molekularno dispergirati u nekom rastapalu mjerjenjem depresije ledišta, odnosno elevacije vrelišta neke odvagnute tvari i rastapala možemo iz ovih podataka izračunati jednostavnim računom molekularnu težinu (veličinu). Uvjet je dakle, da se tvar u rastapalu molekularno dispergira, ne dispergira li molekularno već na grublje čestice, ne ćemo iz tih mjerjenja odrediti molekularnu težinu, već težinu molekularnih agregata dotične tvari.

Ima spojeva, koji u rastapalima molekularno dispergiraju, čine sa rastapalom molekularno disperznu fazu, ili kako kazemo pravu rastopinu, to su t. zv. kristaloidi i ima naprotiv i takovih tvari, koje u rastapalima ne dispergiraju molekularno već na molekularne aggregate i čine sa rastopinom koloidalno dispergirani sistem, to su t. zv. koloidi.

Celuloza je takav spoj, njena je bitna karakteristika netopivost i relativno velika otpornost prema utjecajima raznih agensa.

Bitna je karakteristika koloida, da ne mogu prolaziti membranama, ne mogu dializirati, dispergirane čestice su očito suviše velike, jer ne mogu prolaziti porama membrane; veličina tih čestica koloida uvjetovana je ili time, što su molekule dotičnoga spoja vrlo komplikirane i velikog volumena ili time što se dotični spoj neda ni u kakvom rastapalu molekularno dispergirati (i čije molekule same po sebi nisu velike), već se dispergiraju na molekularne aggregate, ti su tako veliki, da ne mogu porama membra na prolaziti, ne mogu dakle dializirati. Tako već jednostavno gradjeni koloidi, kao koloidalne kovine, neke organske boje, koje su inače u vodenoj rastopini molekularno dispergirane čine vrlo nepostojane rastopine, već razni utjecaji, kao prisutnost raznih soli, kolebanje temperature i starenje tih rastopina, dakle vremenski faktor, utječu, da se molekularno dispergirane čestice tih boja skupljaju u veće čestice, stvaraju molekularne aggregate i time umanjuju stupanj disperzije. Dobivene vrijednosti za molekularnu težinu tih tvari tek su slučajne vrijednosti, čestice se tih boja nalaze u asociacionoj, disociacionoj i hidrolitičkoj ravnoteži. U takovojo se rastopini nalaze polimerne čestice tih boja uz produkte hidrolize, kako se *W. Biltz*⁴⁾ osvjedočio, isto to mogao je konstatirati i *R. Zsigmondy*⁵⁾ u svojoj podrobnoj studiji o stanju razdijeljenja tih boja u vodenoj rastopini. Do sada se mislilo da su molekule takovih spojeva vrlo velike i radi toga ne mogu dializirati, to mišljenje osobito je uvriježeno u organskoj kemiji osobito s obzirom na prirodne tzv — organizirane tvari kao što su škrob, celuloza, bjelančevine. Nailazimo u literaturi na veliki broj mjerjenja molekularnih težina metodom kri- i ebulioskopičkom. Brojevi tako dobiveni vrlo su različiti, što bi upucivalo na razne veličine molekule takovih spojeva ali što se protivi pojmu molekule.

Stoga su *Zsigmondy* i *Karrer* upozoravali, da se takova mjerjenja imaju uzeti uz stanoviti oprez, ona nam ne podavaju ispravnu sliku o veličini molekule takovih spojeva.

Uzrok, što neke tvari, kao što su to navedene prirodne organizirane tvari, nijesu u vodi ni u drugim rastapalima topive i što ne mogu dializirati, može da je dvojak. Ili su u istinu molekule takovih spojeva vrlo komplikirano izgradnjene, masivne i vrlo velike ili ta netopivost njihova kao i nesposobnost dializiranja leži u njihovoj konstituciji; grublje čestice ne mogu molekularno dispergirati već dispergiraju tek do molekularnih agregata a ti dakako kao tvorevine većeg volumena ne mogu onda prolaziti membranama.

Promatramo li čestice koloidalne rastopine kardiodnim ultramikroskopom *Zsigmondyjevim*, to ćemo u njemu moći razabrati ili same čestice, koje mogu uz razne uvjete priprave koloidalne rastopine biti razne veličine i čitave skupove takovih skupljenih čestica. Ta činjenica dovela je u nauci o koloidima do novih pojmova. Takove čestice naziva *Zsigmondy*⁶⁾ „ α - i β -česticama“ a kasnije ih je okrstio sa „protonima“ i „polionima“⁷⁾. Budući, da se izraz „proton“ upotrebljava u nauci o ultrastrukturi atoma, gdje označuje jezgru vodikovog atoma, to je *Zsigmondy* pripravan, izraz proton zamjeniti za izrazom monon na predlog *H. Lachsa*. U istu svrhu uvedi *Samec*⁸⁾ izraz „molat“ (skraćeno molekularni agregat), *W. Mecklenburg*⁹⁾ „primarne i sekundarne testice“ a u najnovije vrijeme upotrebljava isti autor izraze jedino- i mnogo-čestica, (*Ein- und Viel-Teilchen*¹⁰⁾). Botaničar *C. v. Nägeli*¹¹⁾ je u svojoj duhovitoj teoriji o strukturi organiziranih tvari već pedesetih godina prošlog stoljeća za te pojmove, koji su tek mnogo kasnije stvoreni, uveo u nauku izraz „micel“, (diminutiv od micakora) i „micelarni svežanj“.

Prema modernoj definiciji su mononi (protoni), primarne čestice, miceli male, ponajviše ultramikroskopske čestice, tvarno konstantnoga sastava, ispunjene potpuno materijom.

Polioni, sekundarne čestice, micelarni svežnjevi su pahuljaste tvorevine, koje nastaju skupljanjem primarnih čestica.

Od osobitog su interesa studije Nāgelijeve¹¹); taj je istraživač svojim neumornim radom postavio vrlo duhovitu teoriju o prostornim svojstvima koloidalnih rastopina, galerta i vlakanaca. Iz svojih istraživanja zaključuje, da se svi koloidi sastoje iz malih anizotropnih molekularnih agregata, *micela*. Dvojlon biljnih vlakanaca razjašnjuje prostornom orientacijom tih malih kristalića, izotropiju galerta tumači predpostavkom, da su u njima miceli nepravilno skupljeni, desorientirani. Evo kako Nāgeli o tome piše:

Škrubna zrnca, celulozne membrane a isto tako i ostale organizirane tvorevine, koje mogu biti sastavljene iz bjelančastih, ljeplivih, elastičnih, rožnatih i inih supstanca nijesu izgrađeni neposredno iz molekule, tako, da bi te molekule stvarale kontinuirani poredaj, već su najbliže sastavni dijelovi kristaliničke skupine molekula — miceli, koji su medjusobno odijeljeni u stanju imbibiranja slojem vode. Kristalinički karakter micela ispoljuje se osobito u optičkim svojstvima njihovim prema polarizovanom svjetlu. Analogno, kako se rastapaju u vodi kristali soli i šećera i razdijele na pojedine molekule, mogu to isto da čine i organizirane tvari u zgodnom rastapalu, one se razdijele na pojedine micerle. Uzroci su za oba procesa isti. Budući, da kristalinički miceli imaju manju medjusobnu sudsudržnost nego li molekule toga spoja, to je posve razumljivo, da su uzroci rastapanja dostačno jaki da iz tvari otrgnu micerle i time stvaraju micelarne rastopine, ali ti su uzroci sviše slabi, da micerle razdijele na pojedine molekule i da tako stvaraju molekularne rastopine. Sve se organizirane tvari raspadaju najprije na micerle, ako je daljne raspadanje na molekule u opće moguće; možemo općenito kazati o organiziranim spojevima, da su kod njih poznate samo micelarne rastopine, koje mogu nastajati raznim načinima.

Ona predpostavka Nāgelijeva o razdjeljivanju organizirane tvari u rastopini na micerle a ne na molekule nije samo neka teoretska konzervacija egzistirajućih odnosa, kako veli Zsigmondy, već je ona potvrđena mnogim činjenicama, koje upućuju na raznolika obilježja micelarnih i molekularnih rastopina.

Najvažnija je činjenica, da se najmanje čestice rastopina organizirane tvari kod prelaza u kruto stanje ne skupljaju u kristale, već u tijela slična kristalima, čija je izgradnja analogna onoj organizirane tvari. Nāgeli ih naziva „krystaloidima“. (Pojam kristaloid u tome smislu može proizvesti zbrku, jer Graham izraz kristaloid upotrebljava u sasvim drugom smislu, stoga danas takove tvorevine nazivamo *kristalitima*.)

U svojoj studiji nastavlja Nāgeli: „Kristaloidi su vrlo slični kristalima, imbibiraju se vodom i gube je isušivanjem, mogu djelovanjem jačih sredstava (kiselina, alkalija) bubit. U navlaženom stanju su micerli medjusobno odijeljeni slojevima tekućine. Micerli se prikazuju u polazirovanom svjetlu kao sitni dvojloni kristalići. S obzirom na njihov poredaj, poredani su kao molekule u običnim kristalima u paralelne ravnine a te se ravnine križaju protežući se u prostor (u kristaloidima albuminata), ili su uloženi u kuglaste ljske i poredani oko zajedničkog središta (u sferokristalima inulina), ili su u cilindričkim plaštevima poredani oko zajedničke osi (u cilindričkim kristaloidima, ili diskokristaloidima amilodekstrina). Analogija sa kristalima sastoji se u tome, što su micerli u istim slojevima jednako orijentirani i što su slojevi, koji se u prostoru jednako protežu jednako orijentirani.“

U galertama stvaraju micerli mrežičasti sistem, razgranjeno su poredani u obliku lanca ili drveta i uklopjuju veće količine tekućine, ta je kao t. zv. imbibiciona voda manje čvrsto vezana nego li je u micelarnim svežnjevima“.

Koloidne su rastopine prema Nāgeli-ju micelarne rastopine, sadrže micerle ili odjelito, ili u skupovima, (micelarnim svežnjevima).

Nāgeli se o tome ovako izjavljuje:

„Miceli se spajaju u svežnjeve iz micelarne rastopine na dva različita načina, ili pravilno, kod čega se micerli skupljaju prema istim pravilima, u kristaloid, kao i molekule i pleoni u kristal, ili nepravilno, kod čega se micerli skupljaju kojekako, sad više u obliku drveta, sad opet mrežičasto. Ti nepravilni svežnjevi su ili odjeliti, u opalizirajućim tekućinama, ili se drže zajedno i stvaraju negibljivu galertu“.

Moramo se upravo čuditi, kako je Nāgeli već u ono vrijeme tim svojim idejama napred pokročio, ne samo da je ispravno prepoznao strukturu vlakanaca, njegovo oštro opažanje dovelo ga je do stalnih predodžaba o primarnim i sekundarnim česticama koloidalnih rastopina i to davno prije, nego što smo mogli dozakati njihovu eksistenciju.

Te oštroumne konzervacije Nāgeli je nisu našle odmah u znanstvenom svijetu onoga priznanja, kojeg su zasluživale; naskoro je bila sveopće priznata „teorija sača“ Bütschli-jeva, kojom se htjelo razjasniti bitnost strukture cela (prema mikroskopski vidljivim tvorevinama sličnim pčelinjem saču).

Tek u najnovije vrijeme su opetovni pokusi H. Ambronna, na koje ćemo se još osvrnuti, potvrdili ispravnost Nāgelijeve teorije.

Temeljne ideje i predpostavke Nāgeli je smatramo danas ispravnima ako i ne za sve koloidne sisteme.

Nāgeli smatra svoj micerel kao vanredno sitni, kristal (nevidljiv pod mikroskopom), dakle skupinu molekula, poredanih u prostoru po nekim zakonima simetrije. Unutarnja je gradja tih micerela kristalinička a vanjski

izgled može poprimiti kojegod oblik. Kod nastajanja takovog micela može se uz stanovite uvjete desiti slučaj, da se molekule skupe bez ikakovog poredjaja. Da li će takove čestice poprimiti kristalinička ili amorfna svojstva zavisi po *Haberu*¹²⁾ od odnosa između brzine skupljanja i brzine redjanja molekula koje nastaju. Čim je manja brzina stvaranja i čim je veća brzina skupljanja molekula neke tvari tim se lakše stvaraju kristalinički miceli. Brzina je redjanja molekula uvjetovana ne samo svojstvima tvari, koja nastaje, već osobito vanjskim uvjetima (vrstom rastapala, temperaturom, nečistoćama).

Medju koloide, čije primarne čestice imaju micelarnu strukturu, spadaju t. zv. organizirane tvari, kao bijelančevine, škrob, celuloza i u vodi dispergirane masti. To je dakle razlog, zašto nam je nemoguće odrediti molekularnu težinu tih komplikiranih tvari.

Za kemičara nije dostatno takovo micelarno razdjeljenje tvari, on želi zaviriti u izgradnju takovog micela, iz kakovih se atomnih skupina sastoji, i da li se te u primarnim česticama periodički opetuju. Za takove atomne skupine, koje se skupljaju u micel. (primarne čestice) imamo zgodan izraz „elementarne čestice“, ove već možemo konstatirati u jednostavnim anorganskim tvarima röntgen-spektroskopskim istraživanjem. Kod istraživanja molekularne veličine komplikiranih organskih spojeva služimo se do sada jedino kemijskim metodama, jer nam fizikalne zatajuju. Čistom, kemijskom metodom određivati molekularnu veličinu komplikiranih organskih spojeva je vrlo mučan posao, dovodi do dvostrislenih rezultata. Nije dakle čudo, što danas ne znamo sigurno molekularnu težinu elementarnih čestica tih komplikiranih tvari.

Nägelijeva bi teorija ostala tek duhoviti pokušaj, jer nije u ono vrijeme mogao doprinijeti za svoje nazore o micelarnoj strukturi organiziranih tvari dovoljno jakih i uvjerljivih argumenata. Nägeli navodi kao argumenat dvojnom škrobnih zrnaca, no to nije dokaz njihove kristalne strukture, budući daje O. Wiener¹³⁾ pokazao, da dvojnom mogu uzrokovati uz zgodne uvjete za to i štapičaste amorfne tvorevine, složene paralelno, to je t. zv. „dvojnom štapiću.“

Kako sam već naveo, istom su istraživanja iz najnovijeg doba potvrdila ispravnost Nägelijevih nazora.

Tako je H. Ambron¹⁴⁾ dokazao, da se dvojnom nitroceluloze i celuloze sastoji iz dviju komponenata, jedne komponente, t. zv. *dvojloma štapića* i druge komponente, t. zv. *ulastioga dvojloma*. Dvojnom štapiću možemo eliminirati uz zgodne zato uvjete. Uložimo li takove štapiće u tekućinu istoga indeksa loma, to će dvojnom štapiću biti jednak nuli i preostaje vlastiti dvojnom celuloze, to je dakle dokaz micelarne strukture njene.¹⁵⁾ Iz ovih istraživanja možemo nešto zaključiti i o vanjskom izgledu tih micela, oni moraju radi „dvojloma štapića“ imati štapičasti izgled, njihove uzdužne osi, valja da su paralelne sa smjerom istezanja odnosno sa uzdužnom osi vlakanaca. Röntgen-spektrografska istraživanja potvrdila su kasnije nalaze Ambronove.

Scherrer¹⁶⁾ je konstatirao propuštanjem röntgenovih zraka vlakancima ramije interferencije i tim ujedno kristaliničku izgradnju celuloze a i to, da su pojedini kristalići poredani u vlakancu. R. O. Herzog i W. Jancke¹⁷⁾ proširili su ta röntgen-spektrografska istraživanja po Debye-Scherreru na pamuk, ramiju, drynu celulozu, viskozu, rižin i kukuruzni škrob, svilena vlakanca itd. i u svim su slučajevima mogli konstatirati kristaliničku strukturu tih tvari. Potvrdili su isto nalaze Ambronove i konstatirali kod svojih istraživanja pravilni po-ređaj čestica prema uzdužnoj osi vlakanca. Ukratko, ta su röntgen-spektrografska istraživanja pokazala, da se primarne čestice škroba, celuloze, a sigurno i ostalih polimernih ugljohidrata sastoje iz kristaliničkih micela a ne iz pojedinih malacomolekula.

Svrha micelarne strukture organiziranih tvari a osobito celuloze sa mehaničkom funkcijom u biljci jest višestruka. Poredjajem štapičastih micela i orientacija njihovih uzdužnih osi prema uzdužnoj osi vlakanca omogućuje rast u duljinu, s istim razlogom biva takovo vlakance mnogo čvršće, nego, da je recimo izgradjeno iz neporedanih micela; kod krovne zice, traverza, tračnica kušamo to isto postići valjanjem, istezanjem, čime se krovne čestice orientiraju prema jednom smjeru. Umjetna vlakanca sačinjena iz celuloze nemaju takove čvrstoće i otpornosti prema raznim agensima kao prirodna; röntgen-spektrografska je analiza tih vlakanaca pokazala, da su miceli u njima desorientirani. Danas se već nastoji i u tim umjetnim vlakancima postići orientaciju micela i povišiti time mehaničku čvrstoću njihovu, kao i tkanina iz njih sačinjenih. [Kölm Rottweil-A. G. („Vistra“)]. Ti su pokušaji orientacije micela viskoze kontrolirani röntgen-spektrografska i uspjelo je na taj način oponašati kristalnu strukturu prirodnih vlakanaca. R. O. Herzog je mogao svojim röntgen-spektrografskim istraživanjima pokazati, da su i mnoge druge organizirane tvari kristaliničkog karaktera, osobito one, koje nastaju sa malom brzinom nakupljanja i koje su odredjene za dulji život, na pr. t. zv. skeletne tvari. Tako je konstatirao micelarnu strukturu kod raznih tkanina, vlasa, muskula, tetiva, nerva i drugih.

Koloidna micelarna struktura organiziranih tvari je za tok fizioloških procesa od najveće važnosti.

C. v. Nägeli se o tome malo drastički izražava, da je molekularna netopivost organskih spojeva za eksistenciju organizama jedna od najvažnijih svojstava. Samo time, što se topivi šećer pretvara u netopivu celulozu dana je sigurnost, da je postojana stanična membrana prema vanjskim utjecajima, jer bi inače bila

jednostavno odplavljenja. Daljna važnost micelarne strukture leži u tome, što se time stvaraju u *stanicama granične plohe*, pa se mogu odigravati istovremeno u ovako stvorenim zasebnim područjima razni fiziološki procesi.

Principijelne razlike između sila, koje uzrokuju molekularnu i micelarnu disperziju, nema, ona je samo gradualna.

Netopive su tvari (a to će reći takove, koje se dadu dispergirati do micelarnih čestica) takove, kod kojih su t. zv. kristalne valencije tako znatne, da ih ne mogu svaldati molekule rastapala kod neke dane temperaturе, ali one su ipak dostađne, da raskinu micelarne svežnjeve na pojedine micele. Škrob je za to najbolji primjer.

U koncentriranim pravim rastopinama mogu se molekule tvari skupiti u micele radi premale količine disperznog sredstva. Već je Nägeliu bilo poznato, da se u vrlo koncentriranim rastopinama saharoze stvaraju miceli.

Svojstvo neke tvari, da u raznim rastapalima dispergira maksimalno do micela svakako je konstitutivno, kod toga može biti od važnosti i veličina molekule dotične tvari ali ne mora biti od presudnoga značenja, kako nam to pokazuju jednostavno gradjeni anorganski koloidi (kremična kiselina, koloidalni metali). *Ovo treba osobito naglasiti, kako veli Karrer, jer u organskoj hemiji vlada i do danas predrasuda, da je učrok netopivosti i nastajanja micela neke tvari, u stvaranju molekula ogromnih dimenzija.*

Nauka o koloidima uči nas, da se pitanja molekularnih veličina organiziranih tvari ne dadu rješiti jednostavno. Razvojem te nauke moći će se paralelno rješavati ovakova pitanja kao i razna zamašna biološka i fiziološka pitanja, jer se procesi u živoj stanici odigravaju u koloidalnom mediju.

Da vidimo sada u koliko nam mogu röntgen-spektrografska istraživanja pripomoći rješavanju toga problema.

Bit röntgenovih zraka kao i davna predpostavka mineraloga o strukturi kristala, prema kojoj je kristal izgradjen iz čestica poredanih po nekim zakonima simetrije i prema kojoj te čestice lebde u prostoru i ne dodiruju se međusobno, bila je dokazana vanrednim naučnim radovima von Laue-a,¹⁸⁾ na njegov predlog provedli su Friedrich i Knipping istraživanja kristala röntgenovim zrakama. Ti su eksperimenti pokazali, da su röntgenove zrake karaktera običnoga vidljivoga svjetla, dakle i to su titraji etera, samo su te zrake vrlo kratkih valova i visoke frekvencije.

Padne li zraka bijelog običnoga svjetla na brušenu staklenu ploču, na kojoj su urezane u nekom staničitom razmaku paralelne crte to će se ta zraka rastaviti na svoje komponente, padne li zraka röntgenovog bijelog svjetla na kristal, to će se ogibom o prostornu mrežicu (koju čine poredane molekule u kristalu i koje se međusobno ne dodiruju) razasuti, dobijemo pojave interferencije kao i kod običnog bijelog svjetla ogibom o mrežicu sačinjenu iz paralelnih urezanih crta. Eto tim su obe predpostavke upravo na sjajan način eksperimentalno dokazane. Za takove pokuse potreban je veliki dobro razvijeni kristal, za komplikirane organske spojeve, iz kojih ne možemo pripraviti velike dobro razvijene kristale, je rezultat takovih istraživanja samo kvalitativan, pa ga za takova istraživanja ne možemo primjeniti.

W. H. i W. L. Bragg¹⁹⁾ (otac i sin) upotrebljuju za takova istraživanja monohromatsko röntgenovo svjetlo, čija se zraka reflektira na dobro razvijenoj plohi kristala i ova metoda, kako vidimo zahtijeva velike kristale, kakovih je kod organskih spojeva vrlo malo. Novu metodu iznašli su Debye i Scherrer²⁰⁾ oni propuštaju monohromatsku röntgenovu zraku kristalnom prašinom. Na fotografskoj ploči, postavljenoj iza objekta ucrtavaju se refleksi sviju ravnila mrežica kristalica, koje se nalaze u prostoru u svim mogućim položajima. Oblik tih fotografiskih snimaka refleksa su krugovi radi disorientacije kristalica. Usljed raznih ravnila mrežica dobijemo time koncentrične prstene interferencije. Ovo je mnogo općenitija metoda nego li prijašnje, jer se dade upotrijebiti i za sitne kristale i kristaliničke taloge.

Osvjetlimo li štapić načinjen iz indiga sa monohromatskim röntgenovim svjetлом, na pr. sa t. zv. K-sijanjem bakrene antikatode (koja se u tu svrhu mnogo upotrebljava), to će nam fotografска ploča pokazati bezbroj koncentričnih krugova, čije odgonetanje jedva da je moguće. Poteškoća Debye-Scherrerovalih dijagrama sastoji se, prvo u pomanjkanju interferencija prvoga reda, ravničar (100), toga radi ne možemo upotrijebiti Rungeovu metodu izračunavanja, drugo, u tome, što pojedine terme kvadratičnoga oblika i srednjeg stupnja simetrije slijede tako gusto jedna za drugom, da se čitav niz nejasnih crta dade svesti u razne kvadratične oblike. Tome se dade donekle doskočiti time što ne upotrebljavamo više kao Debye i Scherrer ne-poredani kristalni prašak, već kristaliće, koji su poredani prema glavnoj osi, dok ostale osi u tim kristalićima mogu zauzimati svaki mogući smjer u prostoru. Na taj ćemo način dobiti röntgen-diagram ne u obliku koncentričnih krugova, već u idealnom slučaju (u slučaju, da su kristalići tačno poredani prema jednoj osi), u obliku četiriju, odnosno dviju tačaka. Ovaj diagram tačaka ima dvije osi simetrije, jednu paralelnu sa osi, prema kojoj su kristalići poredani i jednu okomitu na prvu. Redovito nijesu kristalići potpuno precizno poredani, u tome slučaju degeneriraju tačke röntgen-diagrama u pruge (izobliče se). Takav se diagram dade

m nogu lakše riješiti, nego li kružni diagram. Kristalići možemo na razne načine poredati. Tako se mnogi kristalići redaju taloženjem na dno, odsisavanjem kristala, dakle strujanjem tekućine kristalićima, kako je to upotrijebio *Freundlich*²¹⁾ kod t. zv. štapičastih koloida. Drugi način sastoji se u redanju kristalića u jakom magnetskom, odnosno električkom polju, daljni je način, upotrebe mehaničkoga tlaka.

*R. O. Herzog i W. Jancke*²²⁾, *M. Polanyi*²³⁾ istraživali su ponajprije röntgen-spektrografske metodom Debye-Scherrerovom razne vrsti celuloze.

Pamuk, ramija, drvna celuloza, razčihani i isprešani davali su interferencije, iz kojih bi se dalo zaključivati o pripadnosti kristalića celuloze rombskom sistemu, osi kristalića stoje u omjeru kao $0,6935 : 1 : 0,4467$. Kasnije dopuštaju *R.O. Herzog i Jancke*²⁴⁾, da kristalići celuloze imaju manju simetriju, da pripadaju monoklinskom sistemu a nipošto, da imaju još manju simetriju. *M. Polanyi*²³⁾ je računski riješio röntgen diagram celuloze na osnovu ovih podataka, kako bi na taj način razjasnio konstituciju celuloze; izračunao je iz toga diagrama dužinu brida elementarne čestice celuloze (elementarnog paralelepiped-a), $7,9 : 8,45 : 10,2 \times 10^{-8}$ cm. Volumen elementarne molekule V je prema njegovom računu za čudo malen, 650×10^{-24} cm³ $\pm 2\%$. Ovi su mu podatci služili za izračunavanje broja radikala glukoze sadržanih u elementarnoj čestici celuloze:

$$V = \frac{1,64 \cdot 10^{-14} n \cdot M}{s}$$

gdje je M za $C_6H_{10}O_5 = 162$; s = gustoća kristala = 1,55, V = volumen elementarne čestice, n = broj radikala glukoze sadržanih u elementarnoj čestici celuloze.

Odavde slijedi za $n = 4,03$. To će reći, da je formula celuloze $(C_6H_{10}O_5)_4$, to bi dakle bila elementarna čestica njena.

Zaključci, koji odavde proizlaze dopustivi su uz neka ograničenja, prvo, u slučaju, da dimenzije pojedine molekule nijesu veće röntgen-spektričke periode identiteta²⁵⁾, drugo, da duljine bridova elementarne čestice nijesu mnogokratnik one predpostavljene, odnosno vjerojatne duljine.²⁶⁾

Iz ovih argumenata slijedi, da taj pokušaj izvedenja strukturne formule elementarne čestice celuloze na osnovu još posve nerazjašnjene simetrije i velicine kristalita celuloze nema dostatno eksperimentalne podloge.

U najnovije vrijeme osobito se živahno istražuje konstitucija organiziranih tvari, predodžbe o toj konstituciji, stečene kemijskim razgradjivanjem, ispituju se danas još i röntgen-analizom. U laboratoriju profesora Scherrera je Ott²⁷⁾ odredio röntgen-diagram škroba i sličnih organiziranih tvari. Izvještaj o tome radu je ovaj: „Iz röntgen-analize kristaliziranih tvari moguće je u opće odrediti elementarni paralelepiped. Kristal se izgrađuje međusobnim redanjem tih elementarnih prostora. Elementarni paralelepiped ima sva anizotropna svojstva u kemijsko-fizikalnom smislu.“

Po Braggu poznamo volumen atoma u kristalu, dade se dakle izračunati prostor u koji baš pristaje skupina $C_6H_{10}O_5$. Dividira li se volumen toga elementarnog prostora tim brojem dobit ćemo gornju granicu stupnja polimerizacije n. Nadjemo li navedenom divizijom vrijednost 3, to će reći, da molekula ima formulu najviše $(C_6H_{10}O_5)_1$, $(C_6H_{10}O_5)_2$ i $(C_6H_{10}O_5)_3$. Polimerni ugljohidrati kristaliziraju u nižim razredima simetrije; tačne podatke o tome nemamo, za sada je za istraživanje malih

kristala prikladna jedino metoda Debye-Scherrerova. Iz tih je razloga vrlo otešano mjerjenje elementarnog paralelepiped-a; ipak se dade iz najunutarnjih linija röntgen-diagrama, uz predpostavku manje ili više izometričke izgradnje lahko odrediti volumen za najmanji mogući elementarni paralelepiped, veličina njihova, prema opažanjima dostaje za razjašnjenje strukture tih ugljohidrata. E. Ott²⁷) je našao u röntgen-diagramu nativne celuloze parove interferencije u ovim promjerima, (izraženo u m/m). Diagram je snimljen K-serijom röntgenovih zraka uz bakrenu antikatodu, intenziteti su tih parova označeni sa j = jaki, v. s. = vrlo slabi:

$j \ 12,4$	v. s 27,0
$j \ 19,5$	j 32,3

Iz toga je diagrama izračunao E. Ott uz prije navedene predpostavke gornju granicu nativne celuloze — $(C_6H_{10}O_5)_3$. —

Velika eksperimentalna poteškoća koloidno kemijskog proučavanja celuloze leži u tome, što je, kako je poznato upravo nemoguće celulozu prenesti u jako dispergirano koloidalno stanje jednostavnim procesima bubreњa. Možemo navesti nekoliko interesantnih podataka u tome smislu. Tako je Guignet-u uspjelo celulozu prevesti u masu djelovanjem 62,5% H_2SO_4 kod obične temperature, koja se koloidalno otapa u vrućoj i hladnoj vodi, nakon što smo ju prije izaprali od suvišne sumporne kiseline. Ta je rastopina i kuhanjem postojana, njezina se koloidalna svojstva očituju u tome, što već male količine soli, kiselina i alkohola uvjetuju taloženje koloida u obliku pa-huljica. Isušimo li takovu koloidalnu rastopinu celuloze do suha, to se ona opet potpuno topi u vodi. Guignetova je celuloza dakle vrlo postojani, reverzibilni hidrogel, ali nije nažalost kemijski nepromijenjena celuloza, na što nas upućuje vrlo visoki t. zv. bakreni broj, ***) koji iznaša nekih 10,0—11,0.

Poznamo još jedan način, kojim možemo celulozu prevesti u jako dispergirani oblik, a to je mehaničko usitnjavanje celuloze u Plauson-ovom koloidnom mlinu. Pokušalo se celulozu u tome mlinu mljeti vlažnu i suhu, drugi način, čini se, da je bolji, jer su vlažna vlakanca celuloze osobito elastična i žilava, pa se ne dadu lako razmrviti na sitne čestice. Nastaje konačno sluz iz celuloze ili prašak celuloze, od tih je stanoviti dio koloidalno topiv u vodi. Do sada nije uspjelo na taj način dobiti veće količine koloidalno topive celuloze, najviše 1% upotrebljene celuloze. To dakle nije nikako racionalni način usitnjavanje celuloze, osim toga, meljavom celuloze kroz nekoliko dana dobivamo topivi u vodi produkt, koji je radi svojeg visokog bakrenog broja, oko 5, sumnjiv; očito mehaničkim usitnjavanjem teče paralelno i kemijsko razgradjivanje celuloze.

Kemijski nepromijenjena, koloidalno topiva celuloza bila bi od neprocjenjive vrijednosti za njenо proučavanje. Ponašanje tako dispergirane celuloze prema utjecajima raznih fermenta i mikroorganizama podala bi nam važan uvid o značenju micelarne strukture vlakanaca celuloze i odpornost njihovu prema enzimatičkim utjecajima. Poteškoće, na koje nailazimo kod dispergiranja celuloze otešavaju, ili one-mogućuju direktno odredjivanje micelarnih veličina osmometričkim putem. Mnogo

***) Pod bakrenim brojem razumijevam onu količinu bakra, izračunatu u gramima, koju reducira 100 g celuloze iz Fehlingove rastopine.

smo manje upućeni nego kod škroba o najmanjim micelima celuloze, za sada imade vrlo malo izgleda o njenoj molekularnoj disperziji, čim bi bila dana mogućnost određivanja molekularne težine. Nešto zgodnija svojstva imadu neki derivati celuloze, na pr. nitroceluloza, eteri celuloze, acetil-celuloza, ti se derivati rastapaju u mnogim organskim rastapalima. Većini tih derivata odredjena je „molekularna težina“. Kod prosudjivanja tih težina treba uzeti u obzir ovo: prvo, te se molekularne težine ne mogu smatrati težinama elementarnih čestica tih derivata već težinama njihovih micela. Ambron je dokazao za nitrocelulozu, da rastapanjem u organskim rastapalima ne gubi svoju micelarnu strukturu, drugo, ta bi odredjivanja imala tek onda smisla, ako se veličine čestica celuloze kemijskim reakcijama ne promijene, to je medjutim vrlo nevjerojatno.

Za celulozu poznamo malo rastapala. Ne uzmemo li u obzir koncentriranu sumpornu i solnu kiselinsku, koje kod rastapanja ujedno razgradjuju celulozu, dakle i nijesu rastapala u pravom smislu riječi, to je poznato kao najbolje rastapalo za celulozu t. zv. Kuproksam, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ili t. zv. Schweizerov reagens, jer to sredstvo rastapa celulozu u vrlo znatnim količinama, već kod obične temperature. To je rastapalo našao Schweizer²⁹⁾ god. 1857. U novije doba postalo je to sredstvo vrlo važno za fabrikaciju umjetne svile. Nije mnogo vjerljivo ali ipak nije posve isključeno, da se celuloza razgradjuje kemijski kod rastapanja u tome sredstvu. Okiselimo li takvu rastopinu celuloze, to će se ona opet izlučiti i njen je bakreni broj sada ostao gotovo nepromijenjen. Röntgenspektrofska istraživanja toga preparata pokazuju identičnu sliku sa t. zv. merceriziranom celulozom. Mercerizirana je celuloza, kao i celuloza izlučena iz kuproksama t. zv. hidrātna celuloza, nabubrena celuloza, u kojoj su primarne čestice ili miceli bez reda spojeni.

Imade naučnih radova, koji se bave pitanjem konstitucije spoja, koji nastaje rastapanjem celuloze u kuproksamu. Tim se pitanjem bavio Traube³⁰⁾. Prema njegovim istraživanjima imao bi taj spoj ovu formulu: $[Cu(NH_3)_4][C_6H_5O_5] \times Cu$, K. Hess³¹⁾ precizira to tačnije i formulira ovako: $[Cu(NH_3)_4][C_6N_7O_5Cu]$, i odavde želi izvesti zaključke o veličini elementarne molekule celuloze. P. P. Weimann³²⁾ je opazio, da mnoge vodene rastopine neutralnih soli, kao na pr. rastopine LiCl, NaJ, CaBr₂, CaJ₂, SrJ₂, Ba(SCN)₂, Ca(SCN)₂ i Sr(SCN)₂ kod visoke temperature i uz tlak, ili bez njega rastapaju zнатне količine celuloze. Stvaraju se koloidalne rastopine celuloze, iz kojih se dade istaložiti raznim postupcima koagulacije hidratne celuloze, razrjeđivanjem vodom, alkoholom, ili jačim solnim rastopinama. Ohladi li se dosta koncentrirana takova koloidalna rastopina celuloze, to se ona ukruti u obliku prozirne, do poluprozirne galerte. Do danas nije nam još posve jasno, da li su ti procesi rastapanja celuloze u solnim rastopinama čisto fizikalnog karaktera, ili da kod toga nastaju kemijske reakcije, kao na pr. stvaranje molekularnih, ili kompleksnih spojeva izmedju celuloze i soli.

Prema navedenim modernim istraživanjima o veličini molekule celuloze možemo gotovo sa sigurnošću ustvrditi, da njen molekula nije velika, pitanje je sada, što nam može reći o njenoj konstituciji organska kemija, iz čega se sastoji njeni elementarna čestica?

Već je Braconnot-u uspjelo razgraditi celulozu totalnom hidrolizom sa sumpornom kiselinom u groždjanu šećer, d-glukozi, ta je činjenica dalnjim istraživanjima potvrđena. Pitanje je sada, kako su te molekule d-glukoze medjusobno povezane u elementarnoj čestici celuloze. Svakako su medjusobno povezane preko kisika, na to nas upućuje totalna hidroliza, celuloza je dakle polimer d-glukoze, jer kada bi se molekule groždjanog šećera medjusobno povezale preko ugljika, to bi takav kondenzat bio

vanredno stalan, ugljikovi su vezovi vanredno solidni, jednostavnom hidrolizom ne bi se razgradio na grožđjani šećer.

Molekulu škroba izgradjuju isto molekule d-glukoze, hidrolizira se mnogo laglje raznim kemijskim agensima i fermentima nego li celuloza, koja je relativno vrlo postojana. Oba su polisaharida, kako vidimo, izgradjena iz d-glukoze, istih gradjevnih jedinica, pa ipak je velika razlika u izgledu, kemijskim i fizikalnim svojstvima njihovim. Uzrok je tome, što su molekule d-glukoze očito na posve drugi način povezane u molekuli škroba nego li u celulozi. Kod enzimatičkog razgradjivanja škroba uspjelo nam je izolirati disaharid maltozu. *Franchimontu*³³⁾ je uspjelo djelovanjem smjese anhidrida octene kiseline i koncentrirane sumporne kiseline razgraditi celulozu na disaharid celobiozu. *Skraup i König*³⁴⁾ proučili su podrobnije celobiozu. Primarne su gradjevne jedinice škroba i celuloze iste, d-glukoza, a više gradjevne jedinice su različite, maltoza i celobioza. Ta je spoznaja od velike važnosti za rješavanje pitanja konstitucije celuloze; daljni naučni radovi iza te konstatacije idu za kvantitativnim određivanjem celobioze u razgradjenoj celulozi. Dokaže li se, da se celuloza cijepa isključivo na celobiozu, ta bi onda konstatacija bila od fundamentalnog značenja za njenu konstituciju. *Ost*³⁵⁾ je razgradjivanjem celuloze kod raznih temperatura dobio 13,6–16% acetata celobioze od teoretske količine uz pretpostavku, da je celuloza isključivo izgradjena iz samih molekula celobioze. Njegov učenik *Madsen*³⁶⁾ izolirao je dapače i 43% acetata celobioze, to je najveća do sada dobivena količina.

Anhidrid octene kiseline i koncentrirana sumporna kiselina su vrlo žestoki kemijski agensi. Spojevi su ugljika, a osobito oni komplikirane strukture vrlo nježne tvari; zahvatom takovih jakih agensa ili se duboko cijepaju, ili posve razore, ili nastaju razni unutarnji premještaji atoma, odnosno čitavih atomnih skupina. Na taj način, nemamo garancije, da li je konfiguracija nastalih derivata prije eksistirala u prvotnom spoju. Acetoliza celuloze na celobiozu ne zaustavi se kod ove, razgradjivanje teče dalje, jer i celobioza nije apsolutno rezistentna utjecaju tih jakih agensa, na koncu acetolize celuloze rezultiraju razni razgradni produkti, koji se nalaze u kemijskoj ravnoteži. Eto to je slika takove razgradnje.

Mogao bi netko ustvrditi, nije li moguće razgradjivanje celuloze acetolizom na celobiozu produkt djelovanja baš tih agensa; moguće celobioza i nije prije eksistirala u molekuli nativne celuloze kao viša gradjevna jedinica.

Živa stanica ne operira s takovim jakim agensima kao mi u laboratoriju na pr. hlor, brom, fosforni penta — i trihlorid, dušična kiselina, sumporna kiselina i t. d. Živa se stanica služi čitavom legijom enzima, organskih katalizatora, koji pospješuju i koče razne kemijske reakcije u živoj stanici, pospješuju procese razgradjivanja organske tvari a isto tako pospješuju i njenu izgradnju. Regulativnog toga enzimatičkoga rada u organizmu je sama živa tvar, enzimi stoje pod vodstvom njenim isto kao i vojnici pod svojim generalom, kako veli *Paladin*.

Provedene su mnoge studije o djelovanju raznih mikroorganizama i enzima na celulozu. Tako je *Karrer* ponovio čitav niz pokusa sa enzimom *celulazom*, izoliranom iz probavnoga trakta puža *Helix pomatia* (*hepatopankreatični sok*).

O razgradjivanju celuloze raznim bakterijama, osobito onim, koji uzrokuju t. zv. metanovo i vodikovo vrijenje bavio se je *H. Pringsheim*³⁷⁾. Njemu je uspjelo uhvatiti intermediarne produkte takovog razgradjivanja celuloze i mogao je konstatirati, da nastaje kao intermediarni produkt celobioza i konačno, da nastaje d-glukoza.

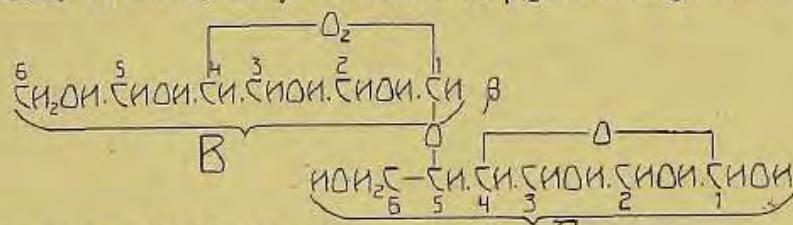
Biološko, kao i kemijsko razgradjivanje dovodi, kako vidimo do istih razgradnih produkata. Nema sumnje, da je celobioza viša gradjena jedinica celuloze.

Kako sam spomenuo, razni su autori dobili acetolizom celuloze razne količine celobioze. Ta bi količina celobioze morala dakako biti veća nego li to utvrđuju eksperimenti, predpostavimo li, da je celuloza izgradjena isključivo iz celobioze. Uzrok je tome svakako u tome, što i celobioza nije rezistentna utjecajima upotrebljenih jakih agensa, pa se tako nastala celobioza djelomično raspada dalje na d-glukozu. Da se to utvrdi, proveli su pokuse *Karrer*³⁸⁾ i neovisno *Freudenberg*³⁹⁾ acetolizom oktacetilcelobioze tačno uz one uvjete, uz koje razgradujemo celulozu i odredili veličinu cijepanja celobioze. Količine tako razgradnjene celobioze pribrojili su onim količinama, koje se stvaraju acetolizom celuloze. Rezultat tih istraživanja pokazuje, da se acetolizom celuloze izlušti iz njene molekule 50—60% celobioze; time dakako nije rečeno, da se celuloza sastoji samo iz 50—60% celobioze, to je samo minimalni broj.

Vežu li se medjusobno ostaci glukoze u molekuli celuloze drukčijim vezom nego li u celobiozi (a u tome smislu postoje neka opažanja Karrerova) to bi acetolizom morali nastati i drugi šećeri a ipak bi mogla biti celuloza izgradjena isključivo iz celobioze. Predpostavimo, da se elementarna čestica celuloze sastoji iz samih radikala celobioze, koji su medjusobno povezani u dugi otvoreni lanac jednakim vezovima, po principima vezivanja celobioze, to jednostavnom hidrolizom ne možemo dobiti 100% celobioze, već u najboljem slučaju 66,6%, ($\frac{2}{3}$) radi jednakih vezova.

Prema dosadanjim iskustvima nije vjerojatno, da će se acetolizom iz celuloze moći kvantitativno izluštiti više celobioze, nego što smo to do sada mogli. Struktura je celobioze danas proučena. *Haworth*⁴⁰⁾ je proučavao metilirane derivate toga disaharida i njihovu konstituciju a nezavisno od njega proučavao je *Karrer*⁴¹⁾ spojeve, koji nastaju metiliranjem metil-glukozida celobioze, oba su autora dospjela do istoga oktametil-derivata, a taj se hidrolizom cijepa na tetrametil-glukozu i na 2, 3, 6-trimetil-glukozu. Haworth je dokazao konstituciju posljednjeg razcijepnog, metiliranog produkta.

Iz obaju razcijepnih produkata slijedi konstitucionalna formula celobioze, ona je prema tome 5-glukozido-glukoza, budući, da se ona cijepa fermentima udešenim na t. zv. β -glukozida, to mora, da je celobioza 5, β -glukozido-glukoza:

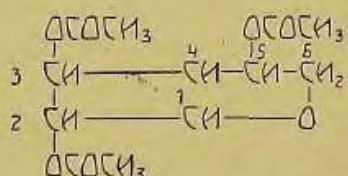


Cijepanjem oktametilderivata celobioze dobivamo iz B-polovine tetrametilglukozu, (metoksilirani su ugljici 2, 3, 5 i 6), a iz A-polovine 2, 3, 6-trimetil-glukozu, ovu posljednju dobivamo isto i cije-

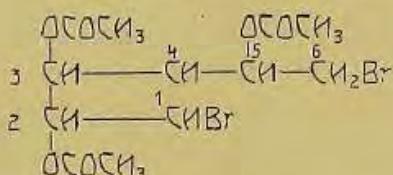
panjem metilirane laktoze; iz ove je činjenice dokazao Haworth konstituciju ne samo metolirane A polovine, već i to, da je A-polovina u celobiozi veza na preko 5-ugljika glukozidički sa B-polovinom. U konstitucionalnoj formuli 2, 3, 6-trimetil-glukoze ostaje još nejasan položaj kisikatog mosta. M. Bergmann⁴³⁾ je u svojoj radnji o celobialu dokazao, da u istinu taj most ide od prvoga ugljika k četvrtome.

Interesantno je za proces razgradjivanja celuloze, što je Bertrand⁴⁴⁾ mogao u najnovije doba izolirati iz reaktivne smjese nakon acetalize celuloze novi acetilirani šećer a iz ovoga saponifikacijom i sam šećer. Bertrand ga smatra trisaharidom i naziva *procelozom*, dobio ga je tek u malim količinama, 1% od upotrebljene celuloze. Te male količine proceloze, kao i činjenica, što ne poznamo još produkte parcijalne hidrolize toga trisaharida ne razjašnjuje nam, u koliko i kako proceloza izgradjuje molekulu celuloze, stoga moramo pričekati na daljne rezultate proučavanja toga šećera.

Novu su metodu razgradjivanja celuloze, odnosno njenih acetiliranih derivata, kao i anhidrošećera našli Karrer i Smirnov⁴⁵⁾. Metoda se sastoji u djelovanju fosforpentabromida na acetilderivate ugljohidrata; na anhidrošećere djeluje taj agens tako, da se kisikati most rastvori, brom se veže na ugljike, na kojima je počivao taj most. Kod acetiliranog levoglukozana teče ta reakcija osobito jasno, dobivamo *aceto-1,6-dibromglukoza*, odakle slijedi i konstitucionalna formula samoga levoglukozana, kao 1, 6-anhidrida.



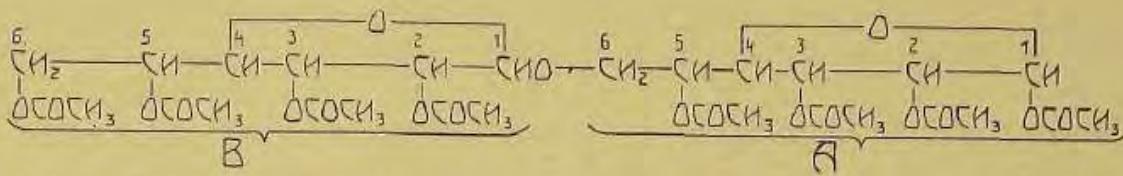
acetilirani levoglukozan



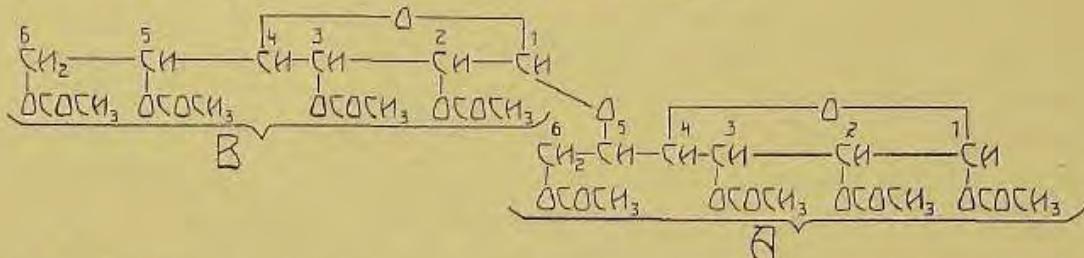
Aceto — 1, 6 — dibrom-glukoza

Djelovanjem fosforpentabromida na acetiliranu celulozu nastaje isto nešto aceto — 1, 6 — dibrom-glukoze; njene količine nijesu velike, vjerojatno je nastaje više nego što smo je mogli izolirati. Kod toga procesa nastaju razni amorfni produkti, koji smetaju kristalizaciji toga spoja i zadrže ga u znatnim količinama, jedino vanredna sposobnost kristalizacije omogućila je njegovu izolaciju i konstataciju njegove eksistencije.

Nalaz aceto — 1, 6 — dibrom-glukoze, kao produkta razgradjivanja celuloze dovodi nas do nove predodžbe o unutarnjoj izgradnji celuloze. Taj je spoj mogao nastati očevidno iz takvog polisaharidnog kompleksa, u kome su molekule glukoze međusobno povezane u položaju 1 i 6. Nastaje dakle, kako se već i teoretski dade zaključivati, iz acetilirane maltoze i to, iz njene A-polovine:



Taj spoj ne može ali nastati iz acetilirane celobioze:



Iz B-polovine celobioze ne može nastati aceto — 1, 6 — dibrom-glukoza radi acetiliranog položaja 6, a iz A-polovine ne može se stvarati radi acetiliranog položaja 6 i neacetiliranog položaja 5. Naprotiv iz B-polovine celobioze, kao iz maltoze stvara se djelovanjem istoga agensa tetracetil —1— brom-glukoza, koju možemo lako izolirati iz reaktivne smjese.

Budući dakle, da cijepanjem acetilirane celuloze dobivamo isto aceto — 1, 6 — dibrom-glukozu, to odатle slijedi, da je i u celulozi jedan dio glukoznih skupina povezan medjusobno glukozidički u položaju 1 i 6, prema tome ekzistiraju u molekuli celuloze maltozni, odnosno gentiobiozni vezovi. Kad bi se molekula celuloze sastojala isključivo iz celbioznih ostataka (kad bi postojali samo 1, 5 — glukozidički vezovi), to ne bi mogla nastati iz acetoceluloze nikakva aceto — 1, 6 — dibrom-glukoza i to iz dvaju razloga: prvo, jer ne bi onda svi 5 položaji glukoznih ostataka bili zasićeni acetilnim skupinama a ti su položaji naprotiv u aceto — 1, 6 — dibrom-glukozi acetilirani, drugo, jer ne bi njihovi položaji 6 mogli biti bromirani, jer su već od prije acetilirani. Posebni su eksperimenti pokazali, da se acetilirani 6 položaji ne dadu bromirati.

Upoznavši se tako sa raznim razgradnim produktima celuloze, dobivenim putem biološkim i kemijskim kušajmo na osnovu tih analitičkih podataka postaviti sada konstitucionalnu formulu celuloze.

Prvo pitanje, koje nam valja kod toga riješiti, da li je ono, što osmometrički mjerimo makromolekula celuloze, ili su to njeni miceli u smislu definicije Nägelijeve?

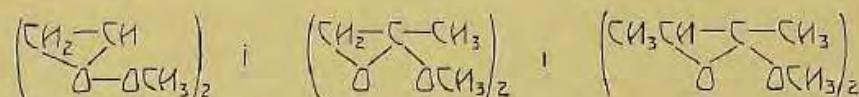
Teško nam se odlučiti za koju od ovih dviju alternativa, jer znamo iz svojstava celuloze, kako je jako rezistentna prema molekularno-disperznim utjecajima raznih agensa, ako nam disperzija i uspije nijesmo sigurni, da li se nije kod toga celuloza i sekundarno kemijski promijenila. Sile, koje tako čvrsto drže molekularne svežnjeve, biti će po svoj prilici kemijskog karaktera, dakle kemijska valencija u smislu Wernerove teorije. Ne smijemo zaboraviti, da kisik spada u šestu skupinu periodičkog sistema, elementi te skupine su dvo, četvero i maksimalno šesterovalentni. Mogu se po dvije vezive jedinice kisika zasićivati sa veznim jedinicama vodika i ugljika, preostale dvije

odnosno četiri jedinice valencije angažiraju se na održavanje skupova elementarnih čestica u molekuli celuloze, tako, da tu molekulu možemo prispodobiti kondenziranoj tvorevini više molekula glukoze, odnosno više molekula celobioze i maltoze.

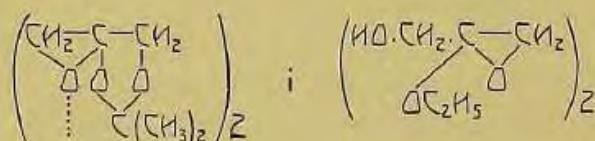
Celuloza ne pokazuje u tekućinama radi svoje netopljivosti nikakove pojave ozmotskog tlaka. Isto se tako ponašaju i njeni acetilirani i alkilirani derivati rastopljeni u raznim organskim rastapalima.

Od tih derivata očekivalo se, da ćemo pomoći njih moći razjasniti konstituciju celuloze, no to se nije obistinilo. Da li se isto tako i derivati celuloze sastoje iz makromolekule ili iz manjih jako asociiranih melekula?

Interesantne su studije M. Bergmanna⁴⁶⁾ i saradnika o etilnim i metilnim cikloacetalima glikolnog aldehida, acetola i acetoina, ti spojevi ne sadrže ni jedne hidroksilne skupine i stvaraju vrlo postojane *dimerne asocije*, ovi se raspadaju na elementarne molekule tek kod vrlo visoke temperature i uz mali tlak, ohlade li se, to se opet polimeriziraju:



H. O. L. Fischer i H. Hildebrand⁴⁷⁾ našli su ista svojstva i kod spoja acetona poluacetala dioksiacetona:



Izvan svake je sumnje, da jednostavni anhidrošečeri i ciklički acetali mogu biti asociirani i ako ne sadrže niti jedne OH-skupine.

Celuloza spada isto medju cikličke acetale, odnosno glukozide, stoga nije ništa neobičnoga, ako su i njezine molekule asociirane, ili njezini acetilirani i alkilirani derivati. Drugi nam primjer pokazuje (kod etilnog poluacetala), da i OH-skupine ne smetaju asocijaciji.

Bergmann drži, da uzrok asocijaciji u svim cikličkim acetalima leži u kisikatom mostu; kisik sa svojim ostatkom valencije skuplja i drži u zajednici po dvije molekule takovih spojeva. S istih razloga mogu se i elementarne čestice celuloze i ostalih polimernih ugljohidrata asociirati, da li je to jedini uzrok asocijacije, to je još pitanje.

Izgleda, da i OH-skupine uzrokuju asocijaciju molekula, na to nas upućuju svojstva škroba i inulina, zasitimo li u njima OH-skupine acetilnim ili metoksilnim skupinama nastaju depolimerizirani derivati.

Koliko danas znamo, svakako oba navedena uzroka uvjetuju asocijaciju molekula polimernih ugljohidrata.

Prije smo istaknuli pitanje, da li se molekule ugljohidrata sastoje iz velikih molekula ili su to asocijati manjih elementarnih molekula.

Mnoge eksperimentalne činjenice govore za drugu alternativu.

Za mnoge su polisaharide argumenti za njihovu micelarnu strukturu jači i uvjerljiviji nego li za celulozu, a razlog je tome taj, što nam je razgradjivanje celuloze suviše malo poznato.

Predpostavimo, da je molekula celuloze izgradjena iz dugog otvorenog lanca, koji je sačinjen iz samih ostataka glukoze i koje su međusobno povezane glukozidički, celuloza bi morala onda pokazivati reduktivna svojstva, jer bi na kraju toga otvorenoga lanca postojala aktivna aldehidna skupina. Celuloza je vrlo slabih reduktivnih svojstava, mali bakreni broj upućivao bi nas na to, da bi taj otvoreni lanac moralo sačinjavati nekoliko stotina ostataka glukoze, da se time dovede u sklad sa vanredno slabim reduktivnim svojstvima celuloze. Takova je molekula vrlo malo vjerojatna.

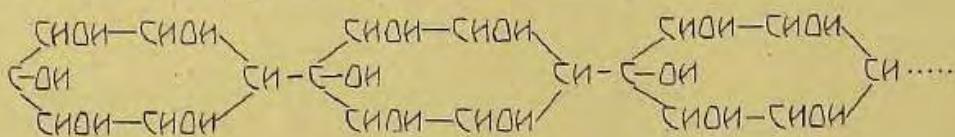
Po teoriji *van't Hoffa* odvode se svi alifatički spojevi od diamantne modifikacije ugljika, zamišljamo si, da se atom ugljika nalazi u centru regularnog tetraedra, nje-gove četiri valencije protežu se u prostor, u uglove toga pravilnoga tetraedra. Konstruiramo li prema tim predodžbama *van't Hoffovim* prostornu formulu celuloze, to bismo dobili mnogo puta zavinutu prostornu spiralu. Vrlo je teško takovu strukturu dovesti u sklad za mehaničkom čvrstoćom vlakanaca celuloze, pa je zato takova struktura nevjerojatna. Promotrimo li topivost raznih šećera počam od monoza, bioza, trioza, tetroza, to vidimo da rastućom polimerizacijom ne opada topivost u vodi već dapače i raste, a morali bi očekivati prema netopivosti celuloze, da će ta topivost opadati sa rastućim stupnjem polimerizacije. I taj dakle argumenat govori proti formule otvorenog lanca.

Sasvim druga svojstva pokazuju t. zv. anhidrošećeri, već razmjerno malom polimerizacijom prelaze u netopive spojeve. Na pr. β -heksamiloza, α -heksamiloza, ili oktamiloza, ti su spojevi već vanredno malo topivi.

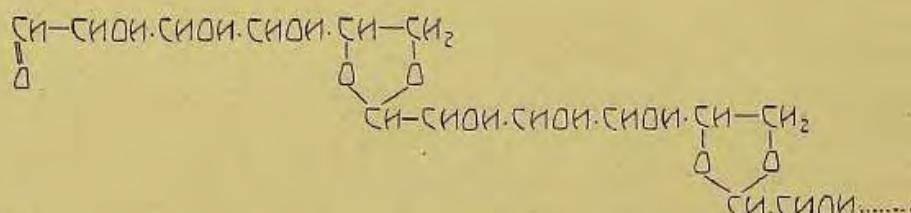
Proti formule otvorenog lanca govori daljni argumenat a to je toplina spaljivanja celuloze. Kada bi u istinu imala celuloza tu strukturu, morala bi se sastojati iz vrlo mnogo ostataka glukoze da se dostigne faktična toplina spaljivanja. To slijedi iz topline spaljivanja mono-, di-, tri- i tetra-saharida, kako to Karrer⁴⁸⁾ dokazuje. S druge strane ne diferira mnogo topline spaljivanja celuloze od topline spaljivanja raznih anhidrošećera, levoglukozana, diamiloze, tetramiloze i škroba. Röntgendiagram nas upućuje na malu elementarnu molekulu celuloze prema istraživanjima *Polaniy-a* i *E. Otta*, kako sam to prije naveo i razložio. Riješavanje tih diagrama dovodi nas do veličine elementarne molekule celuloze. Polanyi drži, da njenu molekulu sastavljuju četiri molekule glukoze, a Ott drži, da je sastavljaju samo tri. Ovi su zaključci stvoren uz predpostavku, da duljina brida elementarnog paralelepiped-a nije mnogokratnik uzete najmanje vrijednosti. I ako ne znamo tačno ovu duljinu ipak nas röntgenspektrografija upućuje na neko stanovito limitiranje veličine molekule celuloze.

Za celulozu je postavljeno do sada vrlo mnogo strukturnih formula, svaki od autora nastoji u njima izraziti razno svojstvo celuloze, njezinu postojanost i razgradne jedinice. Mnoge su od ovih formula davno izvan diskusije i nadomještene boljima, ipak ču za ilustraciju nekoje navesti, da se vidi sa koliko su oštroumlja i duhovitosti nastojali neki autori to izvesti.

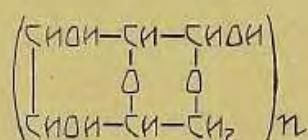
Tako Cross i Bevan⁵⁰⁾ postavljaju ovu formulaciju:



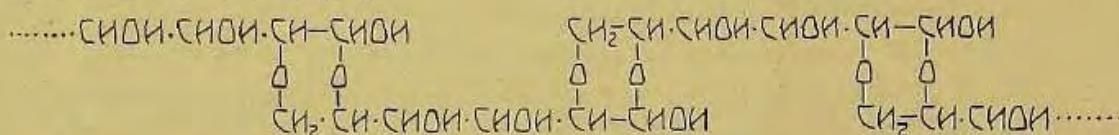
Tollens:⁵¹⁾



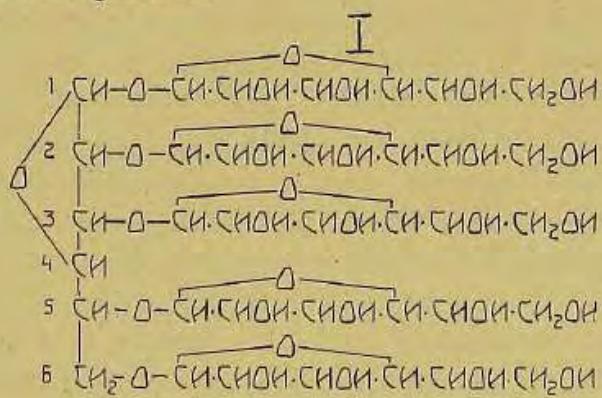
Green:⁵¹⁾



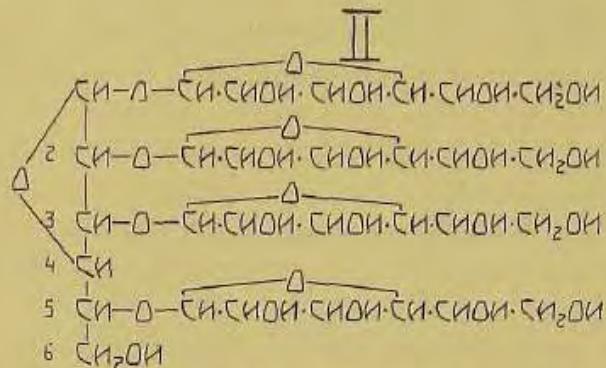
Aristid Cleve v. Euler:⁵²⁾



K. Hess⁵³⁾ oslanjajući se na rade Emila Fischera, u kojima je ovaj pokazao, da se priroda ne služi samo OH-skupinama iz poluacetalne skupine kod stvaranja kondenzata, kako se to vidi iz raznih prirodnih glukozida i sastavljenih šećera, već da se služi i ostalim OH-skupinama šećerne molekule, kako to pokazuju razni prirodni biljni produkti, kao na pr. trjeslovine iz skupine tanina, stoga autor drži, da je i celuloza moguće slično gradjena, t. j., da se kondenzacija glukoznih molekula u molekulu celuloze sastoji u tome, što se sve, ili gotovo sve OH-skupine upotrijebe na medjusobno vezanje, tim nastaju produkti, koje autor naziva penta-glukozidil-glukoza, ili tetra-glukozidil-glukoza vežu li se poluacetalnom, ili alkoholičkom OH-skupinom pet, odnosno četiri ostatka glukoze sa poluacetalnom, odnosno alkoholičkom skupinom daljne molekule glukoze:



Penta-glukozidil-glukoza.

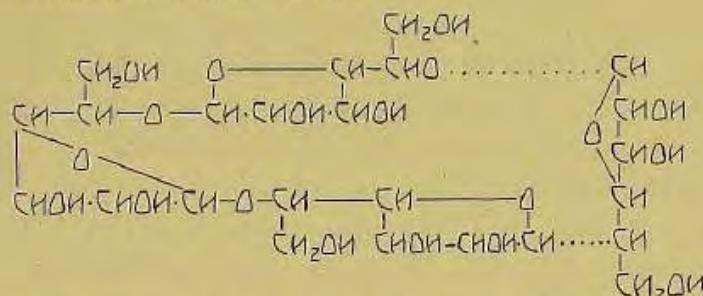


Tetra-glukozidil-glukoza

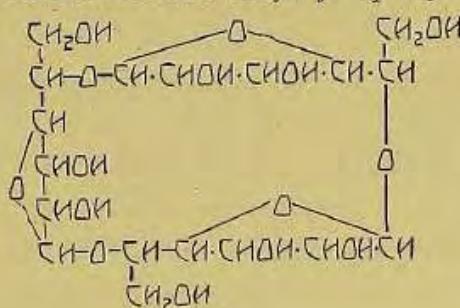
Ove Hessove formulacije vode računa o eksperimentalnoj činjenici, da hidrolizom celuloze nastaje disaharid celobioza, to se vidi iz vezova 1.5, dvaju ostataka glukoze, vode nadalje računa o stvaranju drugih disaharida (gdje su dvije molekule glukoze glukozidički međusobno povezane u položajima 1—2, 1—3 i 1—6. To bi odgovaralo novijim istraživanjima *H. Ostā*⁵⁴), koji drži, da je razgradjivanjem celuloze našao izomer celobioze, t. zv. izocelobiozu. Budući da ta Ostova izocelobioza daje iste derive, kao i celobioza držimo, da to nije jednotna tvar, već smjesa (*Bertrand*,⁵⁵)

Ovu Hessovu formulaciju celuloze napuštamo, jer bi prema njoj nastajalo razgradjivanjem samo 33% celobioze. *Hess*⁵⁶) je postavio i novu formulaciju celuloze, prema kojoj sačinjavaju molekulu celuloze anhidridi glukoze. I tu formulaciju napuštamo, jer bi prema njoj morala celobioza nastajati kod razgradjivanja celuloze sintezom iz glukoze, što je vrlo malo vjerojatno. Do sada nemamo nikakovih eksperimentalnih dokaza o postanku celobioze acetolizom iz glukoze; o nemogućnosti takove sinteze govore i svojstva celobioze.

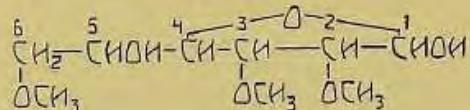
*H. Hibbert*⁵⁷) formulira celuluzu ovako:



*Irvine*⁵⁸) postavio je formulu celuloze, koja je specijalni slučaj Hibbertove:



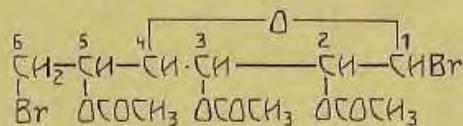
Obe su ove formule tipa t. sv. *anhidrošćera*, u kome su ostaci glukoze međusobno povezani u položaju 1—5, dakle prema strukturi celobioze. *Hibbert* u svojoj formulaciji ne označuje broj ostataka glukoze u molekuli celuloze, dok *Irvine* ograničuje taj broj na tri. U obim formulama upotrebljene su konstitucionalne formule celobioze, nadalje se obe formule osnivaju na činjenici, da nam do sada nije uspjelo izolirati razgradnjom celuloze drugi koji disaharid osim celobioze i konačno na tome, što razgradnja metilirane celuloze dovodi isključivo do 2, 3, 6-trimetil-glukoze:



Ta posljednja činjenica doveo je nužno do zaključka, da su svi ostaci glukoze međusobno povezani u položaju 1—5, dakle prema strukturi celobioze.

Irvine ograničuje broj ostataka glukoze na tri, jer mu taj broj najbolje konvenira za razjašnjenje činjenice o postanku 50—60% celobioze kod razgradjivanja celuloze. Proti tih argumenata dadu se iznijeti razni važni prigovori. Ponajprije moralo bi po računu vjerojatnosti nastati hidrolizom molekule celuloze, sastavljene iz dugačkoga lanca međusobno povezanih ostataka celobioze do 66% celobioze u slučaju da su reakcioni uvjeti za stvaranje ovoga disaharida optimalni, to će reći, ako se stvoreni disaharid neprestano izlučivanjem odstranjuje iz reakcije. To isto vrijedi, kako se dade lahko pokazati i za sve anhidrošćere, sastavljene iz triju ili više molekula glukoze, povezane glukozidički međusobno u položaju 1—5, (prema strukturi celobioze). *Dokle god dobivamo cijepanjem celuloze ispod 66% celobioze, ne može takova formulacija služiti za prosudjivanje formule celuloze.*

Druga je eksperimentalna činjenica, koja bi služila kao argumenat spomenutih formulacija, da se maksimalno metilirana celuloza razgradjivanjem cijepa isključivo na 2, 3, 6-trimetil-glukozi. Ovu smo u istinu mogli izolirati iz reaktivne smjese u velikim količinama, među rascjepnim produktima manjkaju posvema druge metilirane glukoze a osobito 2, 3, 5, trimetil-glukoza. Ali ne smijemo zaboraviti, da i drugi metilirani ugljohidrati daju cijepanjem istu 2, 3, 6-trimetil-glukozu, n. pr. metilirani škrob, metilirana β -heksamiloza; oba spoja možemo postepenim hidrolitičkim cijepanjem prevesti u maltozu, u kojoj su ostaci glukoze svakako drukčije međusobno povezani, u tim ugljohidratima sigurno nema celobioznih skupina. Metiliranje dakle, kao i istraživanje konstitucije nastalih derivata ne prispjева ništa k poznavanju konstitucije celuloze. Ta metoda zatajuje ujedno i kod dokazivanja konstitucije i same maltoze. Mi bismo se za sada mogli zadovoljiti i sa formulacijom *Hibbertovom* (premda za to ne postoje još dokazi), da ne postoji jedno eksperimentalno opažanje, koje ta formulacija ne može razjasniti, a to je 2, 3, 5 — triacetil —1,—6 — dibrom-glukoza koja nastaje djelovanjem fosfor-pentabromida na acetiliranu celulozu:

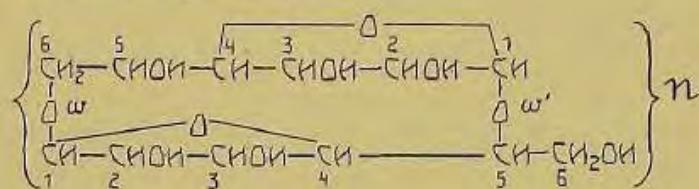


Pojava se ovoga derivata dade samo tako rastumačiti predpostavimo li, da u celulozi postoji način vezanja prema strukturi gentiobioze, odnosno maltoze⁶⁹).

Eksperimentalna istraživanja o djelovanju fosfor-pentabromida na acetilirani levoglukozan, acetiliranu maltozu i celobiozu podučavaju nas o dopustivosti ovakovog načina razgradjivanja.

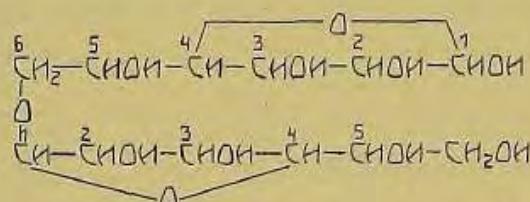
Ova istraživanja dovode do zaključka, da u molekuli celuloze postoje osim vezova ostataka glukoze u položaju 1—5, (struktura celobioze), još i vezovi 1—6, (struktura gentiobioze, ili maltoze).

Ova istraživanja kao i istraživanja t. zv. alkali-celuloze dovele su Karrera do predodžbe o strukturi elementarne čestice celuloze, koju naziva *celozan*,⁶⁰) molekula je celuloze polimerni oblik toga celozana:

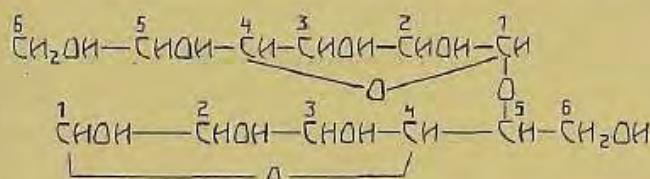


Ova nam Karrerova formulacija vodi računa o ovim eksperimentalnim faktima:

Rascijepi li se molekula celozana pristupom vode kod kisika w' nastaje disaharid maltoza:



Rascijepi li se poluacetalni vez kod kisika w nastaje celobioza:



Ako kod razgradjivanja celuloze ne možemo uhvatiti maltozu kao intermediarni produkt toga cijepanja, ne znači, da maltozni vezovi ne ekzistiraju u molekuli celuloze, već je vjerojatno, da se nastala maltoza utjecajem jakih agensa, kakvi su anhidrid octene kiseline i sumporna kiselina, dalje razgradjuje na d-glukozu, mnogo rezistentnija celobioza djelomično zaostaje.⁶¹)

Daljni argumenat za tu formulaciju bio bi u mogućnosti nastajanja 2, 3, 6-trimetil-glukoze, kao i 2, 3, 5-trimetil-glukoze, odnosno acetil-derivata.

Po Karreru nastaje elementarna molekula celuloze polimerizacijom celozana, bolje birekaosklpljanjem dviju molekula celozana u dimerni asocijat, u smislu formuliranom kod analognih, već navedenih metil-ciklo-acetata, acetona i acetoina, koji se depolimeriziraju tek vrlo visokom temperaturom i uz sniženi tlak; tim bi htio autor argu-

mentirati odpornost i stalnost celuloze prema utjecaju raznih agensa. Ove se elementarne molekule skupljaju onda u kristalitne komplekse t. zv. kristalnim valencijama, koje su svojom jakosti jednake silama valencije, što uzrokuju polimerizaciju celozana u elementarnu česticu celuloze. Autor nadalje drži, da je faktor polimerizacija $n=2$, ali u svojoj monografiji o polimernim ugljohidratima⁶²⁾ ipak na koncu osobito naglašuje, da njegov nazor o veličini molekule celuloze ne prelazi granice hipoteze, ali zato drži nepobitnom eksperimentalnom činjenicom ekzistenciju 1-5- i 1-6- glukoznih vezova u molekuli celuloze.

Promotrimo li kritički znanstvene rade o kemizmu celuloze i odijelimo li strogo ono, što je nepobitna eksperimentalna činjenica, od onoga, što je hipotetično i spekulativno, moramo zaključiti, da smo još vrlo daleko od potpunog razjašnjenja konstitucije celuloze, vrlo intenzivni znanstveni rad na tome polju odkrio je mnoge tajne, pa držimo, da su metode toga rada kao i put, kojim smo pošli, ispravan.

Najveću poteškoću zadaje nam kod proučavanja konstitucije celuloze, veli Karrer, nesigurnost, da li utjecajem raznih agensa (a ti su u laboratorijskoj, organskoj praksi vrlo jaki) ne nastaju kakvi unutarnji atomni premještaji, čim nastali derivati odnosno razcjepni produkti nemaju više one konfiguracije, koju su imali u izhodišnjem ugljohidratu. Prije nego li za sigurno ne znamo, da li bubrenjem, rastapanjem celuloze u kuproksamu, kod stvaranja acetilnih derivata i ksantogenata ne nastanu promjene u strukturi i doklegod ne znamo biti tih postepenih strukturnih promjena i njihove zakonitosti, dotle će i nadalje postojati problem konstitucije celuloze.

Druga je bitna sastojina drva t. zv. lignin (der Holzstoff), Cross, Bevan i Beadle nazivaju ga lignon. Elementarna analiza pokazuje, da sadrži više ugljika nego celuloza. Imenom lignin je Fr. Schulze god. 1857. okrstio bitne stanične inkruste t. zv. odrvenjelih stanica, tom su tvari slijepljena celulozna na pr. u juti, ramiji, konoplji, slami i t. d. Razne biljke sadrže lignina u raznim količinama, dapače i ista biljka u raznoj dobi života sadrži razne količine lignina.

O kemijskom sastavu lignina znamo do danas mnogo manje nego li o celulozi, mnenja se o tome vrlo razilaze. Neki autori pripisuju ligninu čisto alifatički karakter, dok drugi misle da je čisto aromatičkoga karaktera. Na odrvenjelim biljnim stanicama ne možemo izvesti tipične reakcije na celulozu, na pr. jodom, kuproksamom i t. d., odstranimo li iz njih, makar i nepotpuno inkruste, pojavit će se rečene reakcije; moguće je lignin kemijski vezan sa celulozom. Bitno je kod lignina, da sadrži metoksilne i acetilne skupine, nadalje da je veoma odporan i postajan prema utjecaju raznih enzima. Lignin je uzrok neprobavljivosti drva i slame. Prije, a osobito za vrijeme rata nastojalo se riješiti pitanje probavljivosti takovih tvari i ishrane domaćih životinja time, da se drvo i slama razčini natrium-hidroksidom, ili drugim agensima.

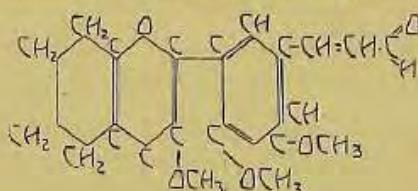
Lignin se danas definira⁶³⁾ u ponešto ograničenom smislu, kao sastavni dio drva, koji se neda hidrolizom cijepati na šećer. Lignin se rastapa u nekim rastapalima.

Od pradavnih se vremena služimo t. zv. močenjem lana i konoplje; pod vodom nastane posebno vrijenje, čime se razrahlji sudržnost biljnih vlakanaca, a ova se onda očiste od inkrusta raznim mehaničkim postupcima. Naš narod naziva te postepene mehaničke procedure: *Predivo se nabija, tare, grebena*. Papirna se industrija služi raznim kemijskim agensima, celulozna se vlakanca čiste od inkrusta natrium-hidroksidom, na-

trium-sulfidom, calcium-bisulfitom. Kod tih procesa izluče se celulozna vlakanca a zaostaje t. zv. „crni odpadni lug“ (Schwarzlauge kod prerađbe drva na celulozu sa calcium-bisulfitom). U taj odpadni lug predaju svi inkrusti, lignin, pentozani, heksozani, gorke tvari, hoje, trjeslovine, mineralne tvari itd.

Razlozi, koje sam naveo kod celuloze, naime, da se jakim kemijskim agensima mijenja u najmanju ruku konfiguracija nativnih organiziranih tvari, ako ne nastanu već i dublji razcejepni produkti su isti i za lignin. U literaturi naći ćemo na čitav niz metoda izolacije lignina. R. Willstätter⁴⁾ preporučuje za izolaciju lignina vrlo koncentriranu solnu kiselinu (41%), biljni se dijelovi digeriraju za hladu, E. Beckmann⁵⁾ izolira lignin iz slame djelovanjem natrium-hidroksida za hladu, jer drži, da se uz te uvjete kemijski ne mijenja a naprotiv drži, da ga vrlo koncentrirana lužina kod visoke temperature i tlaka mijenja.

Lignin izoliran raznim metodama imade vrlo različit vanjski izgled, od svjetlo žuto-smedje boje do posve crne. Mi danas nijesmo još posve sigurni, da li je lignin nešto jednotnoga, ili je to smjesa visoko kondenziranih spojeva, alifatičkoga, alifatičko-aromatičkoga, ili čisto aromatičkoga karaktera. Rassow⁶⁾ upozoruje na pravilni izmjenični odnosaj, koji postoji između količine lignina i pentozana sadržanih u drvu na temelju analitičkih podataka Schwalbe-a i Becher-a.⁷⁾ Taj novi odnosaj između lignina i pentozana nastoji Rassow rastumačiti predpostavkom o užoj kemijskoj vezi tih tvari, naime, da je pentozan intermediarni produkt kod stvaranja lignina. Prema tome bi lignin postao iz pentozana. Klason⁸⁾ u svojim novijim radnjama smatra t. zv. α -lignin derivatom koniferilnog alkohola, što bi odgovaralo formuli:



Klason postavlja i formulu za α - i β -lignin

$$\begin{array}{ll} \alpha\text{-lignin } C_{12} H_{22} O_7 & = 405 \\ \beta\text{-lignin } C_{19} H_{18} O_9 & = 390 \end{array}$$

E. Beckmann⁹⁾ navodi nekoliko modificiranih metoda za izolaciju lignina iz slame ozimne razi. Upotrebljava 1,5% natrium-hidroksid kod obične temperature, lignin taloži iz alkoholičke rastopine sa 2–2,5% solnom kiselinom. Pentozane i heksozane odstranjuje ili po Graeferu¹⁰⁾ sa Fehlingovom rastopinom, ili još bolje po Allenu i Tollensu¹¹⁾ sa metilnim, odnosno etilnim alkoholom. Alkhol se odstrani destilacijom uz sniženi tlak kod 35°C a lignin se taloži kiselinom. Na taj se način dobivaju svjetlo-smedji preparati. Autor navodi u svojoj radnji modifikaciju ove metode, koja se sastoji u tome, da slamu razčinja sa alkoholičnom rastopinom lužine (Na OH 2%).

Preparate ovako dobivene naziva autor „lignin II.“ a one prve „lignin I.“ Elementarni sastav ovih preparata je ovaj: 61,80 — 68,01% C, 5,45 — 5,78% H, 31,37 — 32,76% O, 14,34 — 15,81% OCH₃, odnosaj između C : OCH₃ = (10,17 — 11,36) : 1. Autor nam sam kaže: Budući, da su preparati dobiveni navedenim metodama amorfognog karaktera i ne pokazuju normalnog tališta to ih međusobno sravnjujemo na osnovu podataka elementarne analize i određivanjem alkilosila metodom Zeisel-Stritarovom.¹²⁾ Omjer C : OCH₃ znači, na koliko C-atoma u molekuli lignina dolazi jedna metoksilna (OCH₃) skupina, taj se omjer kreće između (10—11) : 1 i izgleda da se ta vrijednost više približuje 10 nego li 11, što ovisi od čistoće preparata, njihovoj topivosti u alkalijama i svjetlijoj boji.

Na osnovu ovih analitičkih podataka postavlja Beckmann za lignin ovu bruto formulu:

$$C_{40} H_{44} O_{16} = 764,6$$

Teoretski elementarni sastav bio bi ovaj:

$$62,8\% C, 5,8\% H, 16,2\% OCH_3$$

Omjeru C : OCH₃ = 21 : 2 odgovarala bi ova bruto formula:

$$C_{42} H_{46} O_{16} = 808,6$$

Teoretski elementarni sastav bio bi ovaj:

$$62,3\% C, 5,7\% H, 15,3\% OCH_3$$

Vrijednosti za te bruto formule leže u granicama analitičke pogreške.

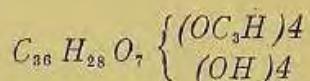
U ukupnim kompleksima obju formula imadu se predpostaviti po četiri metoksilne skupine.

Beckmann je odredio molekularnu težinu lahko topivog lignina iz slame metodom ebulioskopičkom i krioskopičkom i to, u rastopinama u koncentriranoj octenoj kiselini i piridinu prvom a drugom metodom u rastopinama u fenolu.

Prvom metodom dobivene su vrijednosti za molekularnu težinu lignina: 768—891 a drugom metodom: 762—1057,4

Iz ovih brojeva nastoje autori dokazati, da su to prave rastopine lignina, osobito u koncentriranoj octenoj kiselini i u fenolu, jer su dobivene vrijednosti približne vrijednostima dobivenim iz elementarne analize i prema njoj postavljenoj formuli za lignin $C_{40} H_{44} O_{15} = 764,6$, odnosno $C_{42} H_{40} O_{16} = 808,6$.

Daljne istraživanje lignina sastoje u određivanju OH-skupina i to raznim metodama, benzoil-hloridom, p-brom-benzoil-hloridom, i p-nitro-benzoil-hloridom. Beckmann zaključuje, da ligninu odgovara sa velikom približnosti formula $C_{40} H_{40} S_{15}$, molekula lignina sadrži četiri metoksilne i četiri hidroksilne skupine, koje se dadu benzoilirati:



Da li to vrijedi samo za lahko topivi dio lignina ili u opće, mora se još dokazati.

Nadalje je u ovoj radnji iznesen tabelarni pregled raznih formula postavljenih za lignin po raznim autorima, koje vrlo jako diferiraju. Na koncu Beckmann posve ispravno opaža, nije li moguće ta raznolikost uvjetovana raznim vrstama lignina, ili raznim metodama izolacije, nadalje kemijskim agensima, koji služe kod izolacije lignina. Čini se, veli autor, da su tek sada postignute osnove za sistematsko istraživanje i razjašnjenje konstitucije lignina.

Daljna se istraživanja o konstituciji lignina naslanjaju na istraživanje huminskih kiselina i o postanku mrkoga i kamenoga ugljena.

Provedena je suha destilacija celuloze i lignina i analizirani su nastali produkti. Na tome su radili osobito mnogo i podrobno Nijemci i iznijeli su čitav niz naučnih radova o postanku i sastavu Saskog mrkog ugljena i o sastavu produkata suhe destilacije tega ugljena.

Tako je Erdmann¹²⁾ podrobnije istražio proekte suhe destilacije cistog papira za filtraciju i našao, da se sastoje iz 5% katrana i 42% vodenog destilata osim gazova.¹³⁾ Od teoretskog je interesa nastajanje furfurala, w-oksidi-metil-fururola i prstenastog maltola. Na poticaj Erdmannov je Schwallenberga istražio kisele proekte suhe destilacije papira za filtraciju i našao oko 1% fenola, među njima vrlo malo karbolne kiseline a u većim količinama ostale fenole, maltol je nadjen u znatnim količinama, jer se lahko izluči u obliku kristala radi svoje male topivosti. Maltol je po svojim svojstvima bliz fenolima, premda ne sadrži benzolovu jezgru, već pironov prsten, taj prsten sadrži prema današnjem shvaćanju i lignin. Erdmann je istraživao proekte suhe destilacije lignina, dobivenog metodom Willstätterovom iz raznoga drva, taj preparat označuje sa „lignin”, jer očito ne vjeruje u jednotnost i čistoću tih preparata. Kod suhe destilacije tih preparata dobiveno je 18,1% katrana sa 3,7% kreozota. U vodenastom destilatu i katranu zajedno dobiveno je 7,6% kreozota, osim toga je vodenasta frakcija pokazivala jaku reakciju na pirokatehin, koju ne pokazuju destilati celuloze. Obe komponente drva: celuloza i lignin davaju fenole kod suhe destilacije, samo što lignin daje sedam do osam puta više fenola nego celuloza, a osim toga još i pirokatehin.

Bilo bi od interesa u vezi sa ovom radnjom spomenuti nazore F. Fischerove¹⁴⁾ o postanku i kemijskom sastavu ugljena. Prema Fischeru nastaje ugljen iz drva, ili iz biljnih ostataka iz lignina, a ne iz celuloze, kako se do sada mislilo, jer lignin je ona sastojina biljna, odnosno drvna, koja mu podaje stanovitu odpornost i čvrstoću, lignin ima aromatički karakter. U celulozi se predpostavlja furanova struktura, pa bi se ta morala naći i u ugljenu.

Fischer je sa svojim saradnikom Schraderom postavio prema istraživanjima (u institutu za istraživanje ugljena u Mühlheimu na Ruhru) metodom oksidacije pod tlakom novu teoriju o postanku huminskih kiselina, humina i ugljena. Prema toj teoriji mijenja se celuloza kod truljenja drva i pretvaranja biljnih ostataka u

treset utjecajem bakterija, malo po malo je nestaje uz stvaranje CO_2 , H_2O i CH_4 , dok se naprotiv lignin sve više sakuplja u tim oстатцима. Lignin prelazi daljnim kemijskim promjenama u huminske kiseline, a ove u humin. Procesom pougljenjivanja (Inkohlung) prelazi onda humin kod obične temperature u mrki ugljen. Autori navode za potporu svoje teorije ove argumente: Bakterije lako razgradjuju celulozu, dok za lignin nema zato nikakovih opažanja. Istraživanjem sastava trulog drva moglo se dokazati, da je količina lignina u njemu veća nego u svježem drvu. Iz lignina možemo dobiti kuhanjem sa natrium hidroksidom kod 180°C tamno smeđe rastopine, koje potpuno sliče rastopinama huminskih kiselina u alkalijama. Celuloza se uz te uvjete praktično ne mijenja. Huminske kiseline sadrže metoksilne skupine, koje su karakteristična sastojina lignina, dok takovih skupina nema u celulozi. Oksidacijom (pod tlakom celuloze, lignina, smeđeg i kamenog ugljena moglo se dokazati, da iz celuloze ne nastaju nikakvi derivati benzola, dok naprotiv iz lignina, smeđeg i kamenog ugljena nastaju benzol-karbonske kiseline, ali ni traga furanovih derivata. Nova je teorija, kako vele autoru u potpunom suglasju sa opaženim činjenicama, u ugljenu dakle nema furanovih prstena, već naprotiv ima benzolovu strukturu.

I produkti suhe destilacije ugljena govore za benzolovu strukturu, jer su ti aromatičkoga karaktera, dok naprotiv nije moguće te proizvode dovesti u sklad sa predpostavkom furanovih prstena u ugljenu.

Fischer je dakle mišljenja, da je lignin aromatičkoga karaktera, pa misli, da je radi toga tako otporan prema djelovanju raznih hidrolitičkih i inih utjecaja, lignin je pratvar iz koje je nastao treset, pa onda postepeno mrki i kameni ugljen.

I Erdmann se poziva u citiranoj radnji na teoriju Fischerovu i navodi još neke nove argumente u prilog toj teoriji. Na daljne pojedinosti upućujem na originalnu radnju.

Protiv nazora o aromatičkoj strukturi lignina kao i protiv Fischerove teorije postanka i sastava ugljena iznosi Jonas⁷⁶⁾ svoje prigovore. Drži, da aromatičke kiseline, na koje nailazimo u crnom odpadnom lugu nakon što se drvo raščini sa bisulfitem, nastaju iz aromatičkih tvari, koje su u biljci sadržane u vrlo malim količinama, (u razlomcima procenta); te se tvari onda nakupe, vjerojatno u polimernom obliku i zajedno sa ligninom sačinjavaju crni odpadni lug. Prema tome nema lignin aromatičkoga karaktera, isto tako nema ni humin aromatičkoga karaktera.

Za lignin, izoliran metodom Willstätterovom, autor ga naziva „lignin Willstätter”, kaže, da se bitno razlikuje od prirodnog lignina, jer ne sadrži više acetilnih skupina, bit će da su ti preparati mnogo jače polimerizirani, jer pokazuju jače izraženi koloidalni karakter nego li prirodni lignin. Tamna boja tih preparata uvjetovana je moguće karbonilnom skupinom, kojih po svoj prilici nema u prirodnom ligninu. Te su skupine mogli nastati odcjepljenjem acetila iz molekule lignina, čim prelazi $-\text{C}-\text{OH}$ -skupina u $-\text{CO}$ -skupinu (karbonilnu skupinu). U tim se preparatima moglo sa sigurnosti konstatirati metoksilne skupine, osim tih predpostavlja još autor u kompleksu lignina furanove prstene. Hloriranjem dade se „lignin Willstätter” prevesti u svjetložuti hlorid, kod čega se djelomično oksidira, radimo li za hladu i uz stanoviti oprez dobit ćemo uz iste pokušne uvjete uvijek iste preparate; i za ove hloride nije se moglo dokazati da su aromatičkog karaktera.

Zagrijevanjem toga lignina pod tlakom sa 1% solnom kiselinom po König⁷⁷⁾ dobijemo prema tome autoru t. zv. „ortolignin”, kod te se operacije lignin dalje anhidrizira uz saponifikaciju metoksilnih skupina, nastaje preparat, koga autor naziva „lignin König”. Taj je posve crne boje i amorfan, čini se, da još sadrži nepromijenjeni ugljikov kostur lignina i da ne sadrži, kao ni lignin slobodnih OH-skupina. Djelovanjem smjese koncentrirane octene kiseline i bromovodika mogu se odcijepiti iz „lignina Willstätter” sve metoksilne skupine. Kod toga se i molekula lignina (u koliko možemo o tome govoriti, primjećuje autor) već prilično jako promjeni, nastaje posve crni produkt netopiv ni u kakvom rastapalima, OH-skupine, koje se još daju u tome preparatu dokazati nemaju fenolnog karaktera, jer se nikako ne topi u alkalijama. Autor drži, da istupanjem metoksilnih skupina iz „lignina Willstätter” nastaje ujedno i atomarno premještanje u kompleksu lignina, nadalje nastaje novi furanov prsten uz istup jedne karbonilne skupine.

Radi istupa karbonilne skupine ne da se, kako drži autor, taj preparat prevesti u kiselinu djelovanjem alkalija pod tlakom, kako to čine „lignin Willstätter” i „lignin König”. Isto se tako ne rastapa ni u kipućem fenolu, dok se ova druga preparata rastapaju i davaju t. zv. „fenol-lignin”.

Iz „lignina Willstätter i König” dobivamo kiseline djelovanjem alkalija pod tlakom, međutim nastanje tih kiselih produkata teče vrlo različito. Iz „lignina König” dobivamo kiselinu, koja je u tijesnoj vezi s njime. Iz „lignina Willstätter” nastaje kiseli produkt uz istup velikog atomnog kompleksa u obliku smedje amorfne kiseline, dakle taj proces teče uz vidljivo smanjivanje i uz znatnu promjenu izhodišnjeg kompleksa lignina. Ta se kiselina može dobiti isto tako iz odpadnoga luga, nakon što je drvo razčinjeno alkalijsama.

Autor drži, da je proces rastapanja lignina u vrijućem fenolu⁸³⁾ kemijski proces, kod koga ulaze oksifnilna skupina u molekulu lignina uz istovremeni istup drugog atomnog kompleksa. Fenol, dakle djeluje isto kao alkalijs pod tlakom, samo s tom razlikom, što ovdje fenol stupa sa razgradnim produktima lignina u reakciju. Autor razlikuje dva fenolna derivata „fenol-lignin a” i „fenol-lignin b” koji su različiti kemijski i fizički. Nadalje upozoruje, da nema niti jednog dokaza za aromatički karakter lignina, premda su veli već Cross i Bevan a kasnije i Klasen postavili konstitucionalne formule za lignin, u kojima je vidljiv taj aromatički karakter. Fuchs⁸⁴⁾ je nedavno upozorio, da te formulacije nemaju nikakove eksperimentalne podloge, a i sam autor drži, da su te formulacije danas još preuranjene.

Izolirani lignin sadrži osnovnu drvnu tvar koja je kemijski jednotna i neda se hidrolizom razcijepiti na šećer, vjerojatno sadrži furanove prstene a nipošto benzolove jezgre. Ovaj se nazor dade vrlo dobro dovesti u suglasje sa procesom stvaranja lignina u biljci. O tome je procesu publicirao H. Wislicenus⁸⁵⁾ interesantnu koloidno kemijsku studiju, ali nažalost veli autor i on je mišljenja o aromatičkom karakteru lignina, premda u svojoj studiji definira lignin kao sumu svih koloidalno otopljenih, visokomolekularnih tvari, koje su nastale iz tvornog i kambijalnog soka i koje su adsorpcijom istaložene na površne celulozne tvorevine.

Jonas sumnja o tome, da biljni kambijalni sok, koji donaša gradju za celulozu i lignin, sadrži tako znatne količine aromatičkih tvari, čime bi se dao rastumačiti aromatički karakter lignina. Do sada nemamo analitičkih podataka o kemijskom sastavu kambijalnog soka. Wislicenus s pravom drži, da će tek koloidno kemijsko obradjivanje toga problema donijeti uspjeha dok je naprotiv samo kemijsko obradjivanje bezizgledno.

Jonas u svojoj radnji iznosi mišljenje, da kod stvaranja lignina ponajprije nastaje anhidracija heksa i pentoza, ta mora da je sasvim drukčija i mora da je mnogo dublja nego li kod stvaranja celuloze iz heksoze. Mnogo je vjerojatnije, da se lignin stvara iz pentoza uz nastajanje kondenziranih furanovih spojeva, koji mogu biti životnim procesom u biljci metilirani i acetilirani. Uz procese anhidracije teku kod stvaranja lignina i procesi redukcije, a o tome nas uvjerava odnosa $H : O$ u ligninu i u ugljohidratima, kod lignina je $H : O = 2 : 0,6$ a kod ugljohidrata, $H : O = 2 : 1$. Prema tome si možemo predvići proces stvaranja lignina, ili dade se sravniti sa procesom humificiranja odumrlih, biljnih ostataka, dakle s procesom stvaranja huminskih tvari. Proces stvaranja huminskih tvari je proces anhidracije i redukcije, kako se dalo eksperimentalno konstatirati, dok naprotiv prijašnji autori drže, da je to samo proces anhidracije.

Prema novijim nazorima Markussonovima⁸⁶⁾ tekač bi taj proces uz predhodno stvaranje fruktoze i oksimetil-furfurola. Pokusi Jonasovi pokazuju da odnosi kod furfurola nijesu tako jednostavni kako ih predstavlja Markusson. U istinu ne prelazi furfurol, uz predhodno odcijepljenje aldehidne skupine (kao mravinje kiseline) i predhodnog stvaranja sukcin-aldehida u iste huminske tvari, kakove nastaju iz furana. Analogno furfurolu ponašaju se i pentoze. Arabinoza daje uz iste uvjete isti humin kao i furfurol; količina stvorenoga humina iz arabinoze je ista, kao da bi se upotrijebilo u tu svrhu onu količinu furfurola, koja nastaje iz arabinoze. Analogno se ponašaju i heksoze, iz kojih se moglo dobiti proekte vrlo slične prirodnim huminskim tvarima, stoga autor misli, da prirodne huminske tvari nastaju u prvom redu iz heksoze, koja opet nastaje iz celuloze odumrlih biljnih ostataka raznim hidrolitičkim utjecajima, a odavde uz kondenzaciju nastaju huminske tvari.

Prema svojim eksperimentalnim istraživanjima ne slaže se sa novom teorijom Fischerovom o postanku treseta i ugljena iz lignina, jer drži, da su posve različiti procesi, proces stvaranja lignina u biljci i proces stvaranja huminskih tvari iz odumrlih biljnih ostataka, premda se ova mogu zamisliti kao procesi anhidracije. Ne postoji nikakova veza između lignina, koji sadrži metoksile i koji je topljiv u solnoj kiselinu i humina, ne-topivog u solnoj kiselinu, koji uz to ne sadrži metoksilnih skupina.

Kod stvaranja treseta teku očevidno procesi tako, da se nakuplja lignin i rezistentne bituminozne tvari, ova su procesa uvjetovana sveopćim smanjivanjem organske tvari biljnog materijala stvaranjem humina, kraj stvaranja humina iz razgradnih produkata celuloze.

Pojam humozna tvar nije danas dovoljno preciziran. Izvan svake je sumnje, da su ligninske tvari, nastale životnim procesima u biljci, bitna sastojina humozne tvari. U mnogo većoj mjeri nego što je lignin angažirane su po mišljenju autorova *humini*, koji nastaju kod procesa humifikacije razgradjene celuloze kod stvaranja humozne tvari treseta a time i ugljena.

Trešet nema, kao ni biljne tvari, iz kojih se nastao, aromatičkog karaktera. Kako je onda nastao iz takovog materijala nearomatičkog karaktera tijekom dugih geoloških perioda ugljena tvar sa aromatičkim karakterom, to je još danas, veli autor, otvoreno pitanje, jer ne znamo uvjeta, uz koje je teško to stvaranje ugljena.

Kako se iz ovih novih radova o kemizmu lignina vidi, naše je znanje o tome vrlo manjkavo i mnijenja se o tome vrlo razilaze, za čudo svaki od autora kuša rješavati taj problem sa vrlo uskog gledišta. Nema pokušaja istraživanja, kojim bi se utvrdio kemijski individualitet lignina, da li je dakle lignin izoliran iz vrlo različitih biljaka uvijek isti, kao što je to mogao na pr. Willstätter dokazati za hlorofil.

Poznato je nekoliko metoda izolacije lignina iz biljnog materijala, očito agensi, koji služe kod te izolacije mijenjaju nativni lignin, jer dobivamo preparate vrlo različitog izgleda i nekoji se autori o tome izjavljuju, da su svojstva preparata ovisna o načinu priprave. Neke se autori odvražuju i na odredjivanje molekularne težine lignina, dapače postavljaju već i empirijske formule (Beckmann, Klason). Tretira se vrlo živahnno pitanje alifatičkoga i aromatičkoga karaktera lignina, a mnogo je zamašnije pitanje, pronaći u prvom redu valjanu i bezprikornu metodu izolacije lignina, nadalje da se valjano riješi pitanje, da li je lignin nešto kemijski individualnoga, ili je to šarena smjesa svih mogućih tvari, stvorenih u biljci procesima tvarne izmjene i kao nepotrebni balast adsorbiran na površne tvorevine celulozne stanične membrane. Valja nakon tih istraživanja pronaći metodu postepene nježne razgradnje, kod koje bi se po mogućnosti sačuvala originalna unutarnja konfiguracija, i tek onda bi trebalo prosudjivati o alifatičkom odnosno aromatičkom karakteru, kada se identificiraju te primarne gradjevne jedinice.

Cisto kemijski put ne dovodi do razjašnjenja kemizma lignina, o tome nam vrlo jasno govore istraživanja konstitucije ugljohidrata, trjeslovina i bjelančevina, za rješavanje takovih problema nije dakle dostatno samo cisto kemijsko istraživanje, već valja poći putem modernog istraživanja metodama fizikalno kemijskima, nauke o koloidima, kao i röntgen-spektografskim istraživanjem. Tim putem kušao je taj problem rješavati, kako smo vidili, H. Wislicenus a isto tako i M. Samec⁸²) sa svojom školom; jedino je takav put ispravan. Problemu lignina kao i raznim pitanjima biljne fiziologije doprinijet će vrlo mnogo i istraživanje kambijalnog soka. Preduvjeti su za takova istraživanja stvoreni bar u toliko, što danas možemo provesti elementarnu organsku analizu sa vanredno malim količinama tvari, mikroelementarnom analizom po Preglu, kod koje treba za analizu nekoliko mg tvari, dakle 100 puta manje nego li prije što je trebalo. Ta je metoda u toliko usavršava, što ima već danas analitičkih vaga, koje još pokazuju 1×10^{-7} g. (jednu desetmilijontinu grama).

Promotrimo li dosadanje naše znanje o organiziranim tvarima, među koje spadaju tvari od osobite biološke važnosti kao, škrób, celuloza, bjelančevine, moramo konstatirati, da se to naše znanje proširivalo paralelno sa velikim otkrićima na području kemijske i fizike.

Pronađavanje koloida i njihovog postanka dovelo je do spoznaje koloidalnog stanja materije uopće, ne postoje dakle posebne tvari, koje zovemo koloidima, već je to općenito svojstvo materije. Već sama ta konstatacija zahtijevala je ogromni eksperimentalni materijal i rad. Ta se mlada nauka o koloidima, zasnovana šesdesetih godina prošlog vijeka Thomas Grahamom počela tek u najnovije vrijeme intenzivno razvijati. Ogromni upravo poticaj istraživanja koloidalnog stanja materije dobila je ta nauka iznašaćem ultramikroskopa Zsigmondy-Siedentopfom, materijalne, sitne, submikronske čestice možemo tim mikroskopom vidjeti; daljne je iznašaće na tome polju t. zv. *ultrafiltracija* koloidalnih rastopina raznim membranama, čije su pore razno

velike, tom operacijom možemo tako reći prosvijavati koloidalne čestice, kao na situ i odjeljivati veće od manjih, možemo dapače na taj način i prosudjivati njihovu veličinu.

Uvjjeti uz koje koloidi nastaju, ponašanje tih rastopina prema električnoj struci, pojave koagulacije sola, pojave zaštićivanja koloida u rastopini od utjecaja raznih agensa, koji uzrokuju koagulaciju, pojave bubrežnog i odbubrivanja, pojave adsorpcije, osnovne razlike između t. zv. liofilnih i liofobnih koloida, sve su to rezultati neumornog sakupljanja eksperimentalnih činjenica skoro bi rekao dvaju posljednjih decenija. Nakupivši tako ta nauka ogromni eksperimentalni materijal pokročiti će dalje k sredjivanju tih činjenica i k stvaranju zakona koloidalnog stanja materije. Nauka je o koloidima od ogromne važnosti za biologa, fiziologa, liječnika, za sve, koji proučavaju bit života i životnih procesa, jer se sve to odigrava u koloidalnom mediju. Uzmimo na pr. veličanstveni *prirodni proces stvaranja organske tvari u prirodi*. Iz najednostavnijih spojeva ugljika i vodika, CO_2 i H_2O stvara autotrofna biljka komplikiranu organsku tvar, škrob. Znamo, da se to događa u posebnom t. zv. hlorofilnom aparatu, mikroskop nam odkriva, da se taj aparat sastoji iz dviju faza, hlorofilnih kapljica i t. zv. hidroidne, bezbojne, bjelančaste podloge (faze). Fotokemički se proces odigrava u heterogenom sistemu: CO_2 i H_2O gazovita faza, (odnosno kao rastopina H_2CO_3 i CO_2 u vodi, tekuća para) i dvije polukrute faze, kapljice hlorofila i hidroidna para. Na koji način i gdje se transformira energija svjetla u kemijsku, gdje i kako se prenosi na sistem $H_2O + CO_2$, čim nastaje redukcija i oslobadja se kisik, nadalje, koji je primarni produkt te redukcije ne možemo danas decidirano reći, jer nema zato još dovoljno eksperimentalnih činjenica. Fotokemija je isto mlada nauka, ona je možemo kazati već donekle prešla prvi stadij svoga razvijanja, poznajemo već danas neke fundamentalne zakone fotokemije, no nije još u takovom stanju razvijatka, da nam jasno i glatko razjasni fotokemijske promjene u heterogenim sistemima, kakav je baš asimilacioni proces.

Istina, danas postoji vrlo duhovita teorija asimilacije ugljika *R. Willstättera*³³), ona se opire o neke temeljne fakte iz područja organske kemije, o adicijonim momentima kod raznih kemijskih promjena, nadalje o sintetičkoj ulozi magnezija u hlorofili (opirući se dakle o klasične radove Grignardove) a i stvaranju intermedijarnih produkata peroksidnog karaktera. Tu treba mnogo eksperimentalnog rada, sve to treba dobro fundirati eksperimentalnim činjenicama, kako vrlo zgodno primjećuje *Plotnikov*³⁴) u svome standart-djelu, kritizirajući ovu teoriju, time nije htio umanjiti velike zasluge Willstätterove i njegovih saradnika, osobito s obzirom na spoznaju kemijske konstitucije hlorofila, što je svakako epohalan nalaz, tek je htio kao fotokemičar upozoriti, da konzervencije, koje Willstätter u svojoj teoriji izvodi nijesu još dostatno eksperimentalno fundirane i naglašuje, da se taj mučni problem neda barem za danas na prečac riješiti. Moramo dakle sačekati, šta će nam daljni razvoj fotokemije novoga otkriti. I proces asimilacije odigrava se u koloidalnom mediju, naše će se znanje o tome razvijati paralelno sa usavršavanjem nauke o koloidima.

A šta bi tek rekli o *processu disanja*, obratnome procesu asimilacije, što je to zapravo vitalno spaljivanje, kako se viši; kod običnoga kemijskog spaljivanja troši se kisik i istovremeno razvija se ekvivalent CO_2 , kod vitalnog spaljivanja ne mora to biti; i proces disanja odigrava se u koloidalnom mediju.

Danas te važne prirodne procese asimilacije i disanja smatramo t. zv. „reakcijama na površinama”, koloidalni medium je zato zgodan, jer u njemu je bezbroj takovih graničnih ploha, čestice su organiziranih tvari micelarne strukture, danas se počima razvijati nova nauka, t. zv. kapilarna kemija, koja nastoji takova pitanja rješavati.

A što da kažemo o najnovijem razvoju *teoretske kemije, osobito fizike?*

Iznašašćem radioaktiviteta i izvodjenjem naučnih konzervencija iz pojave radioaktiviteta nastala je upravo revolucija u klasičnoj kemiji. Najčvršći pojmovi, kao atom je prema nazorima moderne kemije i te kako djeljiv, to je čitav mikrokozam, sitni planetarni sistem, pojma elemenat, nešto što je u klasičnoj kemiji aksiom, u modernoj kemiji nije nešto stalnoga, nepromjenljivoga, već se dade razgradjivati i mijenjati, stara je dakle alkimija uskrsnula. Upravo je čudo, kako je *Robert Boyle* već u sedamnaestom stoljeću oprezno definirao kemijski elemenat kao tvar koju *do sadu* nijesmo mogli dalje rastaviti, ali nije isključena mogućnost da će se pronaći „*fino i jako sredstvo*”, „*agens subtile et potens*“ kako ga on naziva u svojoj latinskoj raspravi, kojim ćemo i elemente moći dalje sastavljati. Taj agens subtile et potens našao je u najnovije vrijeme *Sir Ernest Rutherford* u *a-česticama radiuma*, kojima je bombardirao dušikov atom i iz njega izbio vodikove atome.

A što da kažemo o naučnim radovima von Lane-a, koji je dokazao eksistenciju u prostorno mrežičaste strukture i diskontinuiranu izgradnju kristala i ujedno dokazao da su Röntgenove zrake titraji etera.

Eto epohalni nalazi o biti materije, o njezinim oblicima, u kojima se ona u prirodi pojavljuje, mogu dobiti usavršivanju našeg znanja o strukturi t. zv. organiziranih tvari, o životnim procesima i biti života.

Nove spoznaje i metode prenijete su i na istraživanje tih komplikiranih sistema. Nježna njihova izgradnja zahtijeva i nježne metode istraživanja, upravo tako, kao što ne možemo rukom razmrsiti komplikiranu upravo umjetnički izgradjenu paukovu mrežu, jer je vrlo nježna, već to činimo finijim sredstvom, okom i povećalom. Röntgen-spektrografija moći će nam za sigurno pomoći kod rješavanja tih pitanja i ako danas ne možemo još računski rješavati razne röntgen-diagramme, razvojem našega znanja moći ćemo i to.

LITERATURA

KRATICE:

A. = Liebigs Annalen der Chemie;
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft;
Bl. = Bulletin de la Société chimique de France;
C. R. = Comptes Rendus de l'Academie des Sciences;
Chem. Zentralbl. = Chemisches Zentralblatt;
Chem. Ztg. = Chemiker Zeitung;
H. = Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie;
Helv. = Helvetica Chimica Acta;
J. pr. = Journal für praktische Chemie;
Industr. Engin. Chem. = Industrial Engineering Industry;
Kolloid. Ztschr. = Kolloid Zeitschrift;
Kolloid. chem. Beih. = Kolloidchemische Beihefte;
Soc. = Journal of the chemical Society, London;
Ztschr. f. angew. Chem. = Zeitschrift für angewandte Chemie;
Ztschr. f. anorg. Chem. = Zeitschrift für anorganische Chemie;
Ztschr. f. Elektrochem. = Zeitschrift für Elektrochemie;
Ztschr. f. Physik = Zeitschrift für Physik;
Ztschr. f. physikal. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie;
Ostale su kratice, u koliko ih je, razumljive.

* * *

P. Karrer: Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, 1925.;

H. Pringsheim: Die polymere Kohlenhydrate II. izd., 1924.;

E. Heuser u. Dammel, Zellulosechemie, 5. izd., 1924.;

Od starije literature:

G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, 1911.;

C. Piset, Die Cellulose, 1910.;

R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 5. izd. (1925);

* * *

¹⁾ Kurt Hess: Über den Aufbau der Cellulose, Ztschr. f. angew. Chem., god. 34 str. 49. (1921).

²⁾ Dr. S. Bošnjaković: Kemizam drva, Šumarski List, god. XXXI., str. 22. 41. 107. 134. 162.

³⁾ Maks Samec: Studien über Pflanzenkolloide I.—XVIII., Kolloidchem. Beih. (1912—1926).

⁴⁾ W. Biltz: Ztschr. f. physikal. Chem., sv. 77, str. 91. 110. 112. (1911).

⁵⁾ R. Zsigmondy: Ztschr. f. physikal. Chem., sv. 111., str. 211. (1924).

⁶⁾ R. Zsigmondy: Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905., str. 13.

⁷⁾ R. Zsigmondy: Ztschr. f. angew. Chem., god. 35., str. 449. (1922).

⁸⁾ Maks Samec: Studien über Pflanzenkolloide (Kolloidchem. Beih.) V. i XII. (1914 i 1920).

⁹⁾ W. Mecklenburg: Ztschr. f. anorg. Chem., sv. 74., str. 262. (1912).

¹⁰⁾ W. Mecklenburg: Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt, Berlin-Lichterfelde, 1909., sv. 1. i 2.

¹¹⁾ C. v. Nägeli: Stärkekörner (1858). Theorie der Gärung, München (1879).

¹²⁾ F. Habec: B., god. 55., str. 1777. (1922).

¹³⁾ O. Wiener: Ber. d. Sächs. Ges. Wiss. Math. Abt. Kl., sv. 61., str. 113. (1919).

¹⁴⁾ H. Ambronn: Kolloid. Ztschr. sv. 18., str. 90. 273. (1916); sv. 20., str. 173. (1917).

¹⁵⁾ H. Ambronn: Kolloid. Ztschr., sv. 36., Ergänzungsband, str. 119. (1925).

¹⁶⁾ P. Scherrer: U Zsigmondyjevoj Kolloidchemie III. izd., str. 408. (1920).

¹⁷⁾ R. O. Herzog, W. Jancke: B., god. 53., str. 2162. (1920); Ztschr. f. Physik, sv. 3., str. 196. (1920).

¹⁸⁾ von Laue: Jahrbuch f. Radioaktivität und Elektronik, sv. 11., str. 308. (1914).

¹⁹⁾ W. H. i W. L. Bragg: X-rays and Crystall-structure, London 1916., kod Bella, ispredi isto: Ztschr. f. anorg. Chem. sv. 90., str. 260. 277. (1914).

²⁰⁾ Debye-Scherrer: Phys. Ztschr. sv. 17., str. 277. (1916).

²¹⁾ Disselhorst und Freundlich. Phys. Ztschr., sv. 17., str. 117. (1916.).

- 22) R. O. Herzog und W. Jancke: B., god. 53., str. 2162., (1920); Ztschr. f. Physik, sv. 3., str. 196. (1920).
 23) M. Polanyi: Naturwissenschaften, sv. 9., str. 228., 389. (1921); isto 10., str. 411. (1922); Ztschr. f. Physik, sv. 10. str. 50. (1922).
 24) R. O. Herzog und W. Jancke: Röntgen spektrographische Untersuchungen hochmolekulärer organischer Verbindungen, Ztschr. f. angew. Chem., god. 34., str. 885. (1921).
 25) I. R. Kater: Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. sv. 3., str. 363. (1924).
 26) R. O. Herzog: Cellulosechemie, sv. 6., str. 39. (1925).
 27) P. Karrer: Polymere Kohlenhydrate, str. 89., 129. (1925). Podatci ovdje navedeni nijesu još publicirani, već su Karrerni pripisani kao privatni izvještaj.
 28) H. Plauson: Die Kolloidmühle und ihre Anwendungsmöglichkeiten, Ztschr. f. angew. Chem., god. 34., str. 469., 473. (1921).
 29) Schweizer: J. pr. sv. 72., str. 109., 344. (1857).
 30) W. Traube: B., god. 54., str. 3220., god. 55., str. 1899., (1922), god. 56., str. 268. (1923).
 31) K. Hess, A., sv. 435., str. 1. (1923).
 32) P. P. Weimarn: Kolloid. Ztschr. sv. 11., str. 41. (1912), sv. 29., str. 197., 198. (1921).
 33) Franchimont: B., god. 19., str. 1941. (1886).
 34) Skraup u. König: B., god. 34., str. 1115. (1901).
 35) Ost: A., sv. 398., str. 335. (1913).
 36) Madsen: Dissertation, Hannover. (1917).
 37) H. Pringsheim: H., sv. 78., str. 266. (1912). Zentrabl. f. Bakter. II. Abt., 35, god. str. 308. (1902).
 38. str. 513. (1913).
 38) P. Karrer u. Fr. Widmer: Helv. Vol. 4., str. 174. (1921).
 39) K. Freudenberg: B., god. 54., str. 767. (1921).
 40) Haworth and Hirst: Soc. sv. 119., str. 193. (1921), isporedi isto. Soc., sv. 115., str. 809. (1919).
 41) Karrer u. Widmer: Helv. Vol. 4., str. 174., 295. (1921).
 42) Haworth and Leitch: Soc., sv. 112., str. 191. (1918).
 43) M. Bergmann: B., god. 54., str. 1564. (1921).
 44) Bertrand: Bl. (4), 35., 1451. (1923).
 45) P. Karrer u. A. Smirnov: Helv. Vol. 5., str. 124., 187. (1922).
 46) M. Bergmann: B., god. 54., str. 2151. (1921); A., 436., str. 173. (1924).
 47) H. O. L. Fischer u. H. Hildebrand: B., god. 57., str. 707. (1924).
 48) P. Karrer, Nägeli, Hurwitz u. Wälti: Helv., Vol. 4. str. 678. (1921).
 49) Cross and Bevan: Soc., sv. 79., tr. 366. (1901).
 50) Tollens: Handbuch der Kohlenhydrate, II. izd. 1914.
 51) Green: Soc., sv. 81., str. 811. (1906); A. Pictet: Helv. Vol. 1., str. 87. (1918).
 52) Aristid Cleve v. Euler: Chem. Ztg., god. 45., str. 797., 988. (1921.).
 53) K. Hess: l. c. str. 50.; Ztschr. f. Elektrochem., 26., str. 240. (1920.).
 54) H. Ost u. Prosiegel: Ztschr. f. angew. Chem., god. 33., str. 100. (1920.); Ost u. Knoth: Cellulosechemie, III. izd., str. 25. (1922).
 55) Bertrand: Bl. (4), 33., str. 1451. (1923).
 56) K. Hess: A., sv. 435., str. 1. (1923).
 57) H. Hibbert: Industr. Engin. Chem., 13., str. 256. (1921).
 58) I. C. Irvine: The advancement of Science, str. 14. (1922).
 59) P. Karrer u. A. Smirnov: Helv., Vol. 5., str. 187. (1922).
 60) P. Karrer: Ergebnisse der Physiologie, 20., str. 473. (1922).
 61) H. Pringsheim: Ztschr. f. angew. Chem., god. 35., str. 345. (1922).
 62) P. Karrer: Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, str. 239. (1925).
 63) Hochfelder: Beiträge zur Kenntnis der Ligninsubstanzen, Dissertation, München (1917).
 64) R. Willstätter: B., god. 46., str. 2401. (1913).
 65) E. Beckmann: Ztschr. f. angew. Chem., god. 32., str. 81. (1919).
 66) B. Rassow u. A. Zschenderlein: Über die Natur des Holzes des Hanfes, Ztschr. f. angew. Chem., god. 34., str. 204. (1921).
 67) Schwalbe u. Becker: Ztschr. f. angew. Chem., god. 32., str. 230. (1919.).
 68) Klason: B., god. 53., str. 1864. (1920).
 69) E. Beckmann, Otto Liesche und Fritz Lehmann: Lignin aus Winteroggengstroh, Ztschr. f. angew. Chem. god. 34., str. 285. (1921.).
 70) V. Grafe: Abderhaldenov Biochem. Handlexikon, sv. 2., str. 32.
 71) E. W. Allen u. A. Tollens: A., sv. 260., str. 289. (1890).

- ⁷²⁾ *Zeisel, Stritar*: Wiener Monatshefte, sv. 7., str. 406. (1886); *M. J. Stritar*: Ztschr. f. anal. Chem., sv. 42., str. 579. (1903).
- ⁷³⁾ *E. Erdmann*: Teerbildner der sächs. thüring. Schmelzkohle; Ztschr. f. angew. Chem., god. 34., str. 309. (1921).
- ⁷⁴⁾ *E. Erdmann u. Schäfer*: B., god. 43., str. 239. (1910); vidi isto: *Schäfer*: Zur trockenen Destillation von Cellulose, Dissertation, Halle (1909).
- ⁷⁵⁾ *Franz Fischer*: Die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle, Ztschr. f. angew. Chem. god. 34., str. 217. (1921); *Brennstoffchemie*, 2., str. 37. (1921).
- ⁷⁶⁾ *K. Jonas*: Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen, Ztschr. f. angew. Chem., god. 34., str. 289. (1921).
- ⁷⁷⁾ *König u. Rump*: Chemie und Struktur der Pflanzen-Zell-Membrann (1914).
- ⁷⁸⁾ *Hochfelder*: Beiträge zur Kenntnis der Lignin substanzen, Dissertation, München (1915).
- ⁷⁹⁾ *Fuchs*: B., god. 54., str. 484. (1921).
- ⁸⁰⁾ *H. Wistlervs*: Kolloid, Ztschr., sv. 27., str. 299. (1920).
- ⁸¹⁾ *Markusson*: B., god. 54., str. 542. (1921).
- ⁸²⁾ *M. Samec u. M. Rebek*: Kolloidchemische Untersuchungen über die Sulfitablaage, I., Kolloidchem. Beih. XVI. (1922).
- ⁸³⁾ *Willstätter u. Stoll*: Untersuchungen über die Assimilation der CO₂ (1918).
- ⁸⁴⁾ *I. Plotnikov*: Allgemeine Photochemie (1920).



REZULTATI ISTRAŽIVANJA SLOVENAČKOOGA KRASA



nanstvena istraživanja prirode slovenačkoga Krasa u zadnjih su pedeset godina iznela celu vrstu tehnički interesantnih rezultata. Prije nego predjemo na prikaz tih rezultata izložićemo ukratko *istorijski razvoj tih istraživanja*.

Proučavanjem slovenačkoga Krasa u negdašnjoj Vojvodini Kranjskoj i u Primorju otpočelo se prije više nego dve stotine godina. U predmetnoj literaturi nalazimo, da jedinstveno delo „*Ehre des Herzogtums Krain*“¹⁾ od barona Weikharta pl. *Valvasora*, koje je delo bilo tiskano 1689. god., već sadržaje vrlo mnogo interesantnih podataka o prirodoslovnim pojavima na Krasu.

Na osnovi toga dela i naročitih lokalnih studija objavio je 1758. god. Franc Anton pl. *Steinberg* poznatu hidrografsku studiju: „*Gründliche Nachricht von dem in Innerkrain gelegenen Zirknitzer See*.“²⁾

Veće prirodoslovne važnosti je dalje 1781. god. izdana knjiga „*Brije hydrographischen und physikalischen Inhältes aus Krain*“³⁾ od jezuitskog patra i navigacijskog direktora u Banatu Tobije *Grubera*, poznatog projektanta po njemu nazvanoga „Gruberov-a kanala“ u Ljubljani, za odvodjenje poplavnih voda reke Ljubljanice.

Kasniji pisci te razni autori hidrografskih naučnih i školskih knjiga crpli su svoje podatke iz tih najstarijih literarnih dela o Krasu.

Zbog učestalih ratova te za vreme francuske vlade u Iliriji (1806—1813) istraživanja slovenačkog Krasa više su godina mirovala, jer iz toga doba nemamo nikakvih važnijih literarnih spisa o Krasu.⁴⁾

Tek kasnije prilikom projektovanja i izgrade Južne železnice od Ljubljane do Trsta (1850—1854) inžinjeri su u svojim gradjevnim predlozima i izveštajima slali u Wien mnogo u gradjevno-tehničkom obziru bez sumnje vrlo interesantnih studija o slovenačkom Krasu u Kranjskoj i u Primorju. Time su gotovo oni i dali poticaj, da je Akademija znanosti u Wienu većim novčanim sredstvima ponovno započela prirodoslovna istraživanja na Krasu u Kranjskoj. Provedba tih višegodišnjih studija

¹⁾ Prevelo bi se „*Slava Vojvodine Kranjske*“.

²⁾ „*Temeljni opis Cerkniškoga jezera u Notranjskoj*“.

³⁾ „*Pisma hidrografskog i fizikalnog sadržaja iz Kranjske*.“

⁴⁾ Kako proizlazi iz raznih publikacija „*Muzejskoga društva u Ljubljani*“, čak i uredovni arhivi iz toga interesantnoga doba nekuda su se izgubili, što je velika šteta. — O. p.

na slovenačkom Krasu bila je poverena kako je poznato Dr. Adolfu Schmidlu. U njegovoј izvrsnoј knjizi: „*Die Grotten und Höhlen von Adelsberg, Lueg, Planina und Laas.*“⁵), koja je izašla u Wienu 1854. g., nalazimo prvenstveno one poznate bajsoslovne pojave, duboko ispod zemaljske površine, znanstveno opisane.

Dalje je na troškove Akademije znanosti u Wienu poznati geolog Ferdinand pl. Hochstetter istražio glasovitu Križnogorsku spilju kod Loža u Kranjskoj, naročito kao nalazište čitavih skeleta prehistorijskog spiljskog medveda (*Ursus spaeleus*). O tome je izašla u Wienu 1881. god. u separatnom otisku njegova publikacija: „*Die Kreuzberghöhle bei Laas in Krain und der Höhlenbär.*“⁶

Oba ta prirodoslovna rada tvore za proučavanje slovenačkoga Krasa spomenike i putokaze trajne vrednosti. Ti su radovi doista već često služili kao znanstveni vodići za daljne radove u podzemlju slovenačkoga Krasa. Oni će i nadalje ostati kao uzorni radovi za sistematsko proučavanje čitavog jugoslovenskog Krasa. Tim radovima započinje novo doba geografskog proučavanja slovenačkog i susednog Krasa, gotovo istovremeno sa sličnim istraživanjima u Francuskoj, Srbiji, Bosni, Nemačkoj i u mnogim drugim zemljama.

Potaknute tim radovima počele su se u zadnjim decenijima prošloga veka sve to intenzivnije baviti proučavanjem Krasa i neke lokalne znanstvene institucije te ličnosti u Kranjskoj i u Primorju, naročito u Trstu. Od istaknutijih ličnosti imamo tu spomenuti prof. dra. Krebsa i posebice dra. Marchesetti-ja⁷) u Trstu, kojih razne publikacije imaju priznatu prirodoslovnu i geografsko-historijsku vrednost.

Na odličnom mestu valja još istaknuti epohalne radove našega slavnog geografa dra. Jovana Cvijića, profesora beogradskog univerziteta. Njegov poznati rad: „*Das Karstphänomen*“ ispravlja neke temeljne zablude u dotadašnjim rezultatima istraživanja te otvara mnoge nove perspektive za daljne naučne radove na tome nama Jugoslovenima tako bliskom polju.

No okvir ovog našeg izveštaja daleko bismo prekoračili, ako bismo hteli da navedemo sve važnije novije publikacije o tome predmetu. Upućujemo na iscrpnju publikaciju profesora dra. Jovana Cvijića u „*Гласнику географског друштва*“ u Beogradu, 1925. god., svezak 11., pod naslovom: „*Историју уређења и испитивању капија.*“ U vezi s time iznosi autor tačnu bibliografiju o ponorima, spiljama i podzemnim vodotocima, pored geoloških i geofizičkih ispitivanja. Medju ostalima u tome su bibliografskom izveštaju naročito sve publikacije iz novijega doba tačno navedene. Pojedine od tih brojnih edicija i spisa naoseb ćemo istaknuti niže kod rezultata istraživanja na slovenačkom Krasu.

Počnimo dakle sa značajnim izveštajem o hidrografskeim odnosima u dolinama Kranjske, objavljenim od znamenitoga geologa hofrata dra. Franca pl. Hauera u Wienu

⁵) „*Ponori i spilje kod Postojne, Luknje, Planine i Loža*“.

⁶) „*Križnogorska spilja kod Loža u Kranjskoj i spiljski medved*“.

⁷) Dr. Marchesetti u svojoј publikaciji: „*La caverna di Gabrovizza*“ atti del Museo civico di storia naturale di Trieste, 8. svezak, 1890. god. dolazi do interesantnog zaključka: „*Zivotinje, kojima su se (prehistorički) stanovnici tih spilja prvenstveno hraniли, били су коза и овца*“, od kojih je našao svu silu kostiju. Znak da su te dve životinje već od pradavnih vremena brstile kraške šume. O. p.

u „Oesterr. Touristen-Zeitung”, br. 3., god. 1883., i dalje sa: „Die Arbeiten des Karst Comités”⁸⁾ objavljenim u „Oesterr. Touristen-Zeitung”, br. 7. od 1886. god. Kako je poznato, ministarstvo poljoprivrede u Wienu postavilo je bilo navedeni „Kraški komitet” sa zadaćom, da ispita hidrološke odnošaje u kraškim dolinama Kranjske. U tom komitetu radio je pored geologa dra. Franca pl. Hauera kao član istraživalac spilja Franc Kraus u Wienu i u Kranjskoj. Pošto su već početna ispitivanja zauzimala sve to širi opseg, pozvalo je oktobra 1885. god. ministarstvo poljoprivrede pisca ovog prikaza *ing. V. Puticka*, da provede kontrolnu premeru u glasovitoj Postojnskoj jami. Rezultat te premere bio je, da se konstatovalo, da je prva premera te spilje, koja je bila izvršena 1833. godine i po rudarskom načinu pravilno orijentovana po magnetskom meridijanu, u mape bila pogrešno unesena, jer crtač mape kod prenošenja podzemnih delova spilje nije uvažio magnetske deklinacije od $9^{\circ} 35'$. Zbog toga su mnogo kilometara dugački rovovi spilje što dalje to više bili urisani prema istoku, i ta je pogreška dala povod za novu premeru spilje.

Leti 1886. god. bio je pisac prikaza ukazom ministarstva poljoprivrede u Wienu upućen u Logatec u Sloveniji, da u speleološkom i hidrotehničkom obziru istraži šumski kraski teren izmedju kraske doline kod Planine i vrela Ljubljanice kod Vrhnikе i Verdete Bistrice kod Bistre. Ta lokalna istraživanja nastavila su se leti 1887. god., a leti 1888. god. bila su proširena na kraske doline Cerknicu i Staritrg.

O rezultatima tih lokalnih istraživanja Krasa sadrže izveštaji piščevi u izveštima geografskog društva u Wienu („Mitteilungen der Geographischen Gesellschaft in Wien”) od g. 1887. i 1890., dalje u sedmičnim izveštima austrijskog udruženja inžinjera i arhitekta u Wienu („Wochenschriften des oesterr. Ingenieur- u. Architekten-Vereines in Wien”), godišta 1888. do 1890., mnoge interesantne konstatacije o podzemnim rečnim vodnim sistemima i vodotocima Notranjske.⁹⁾

O uzrocima poplava u kraškim dolinama Notranjske izveštavaju spomenute „Wochenschriften des oesterr. J. A. V. in Wien” u brojevima 34. i 35. god. 1888. Uzrok i način, kako nastupaju poplave u tim dolinama („polja” na Dinarskom području), dadu se rastumačiti nerazmerom priticanja i oticanja meteorskih voda. Najlepše se opažaju ti čudnovati vodni odnošaji na Cerkniškom jezeru. Lagano oticanje i rapidno raštenje njegovih voda ovisi neposredno o množini padavina u pojedinoj dobi godine. Cerkniško jezero strogo uzeto nije obično brdsko jezero, kao Bledsko i Bohinjsko jezero, nego je poplavno jezero to jest periodično preplavljen „polje”.

U ilustraciju terenskih odnosa i glavnog vodnog ponora na Cerkniškom jezeru donosimo sliku „Velike Karlovice”, prilog LXXV. uz sverozapadnu obalu jezera, te jednog dela ravnog jezerskog dna. Primetiti treba dalje, da jezersko dno kod ušća Velike Karlovice za vreme poplave leži više nego 3-2 m duboko pod razinom visoke

⁸⁾ „Radovi Kraškog Komiteta”.

⁹⁾ Pod „Notranjskom” razume se jugozapadni deo bivše Kranjske, to su srezovi Logatec, Postojna, Idrija, Vipava i jedan deo ljubljanskog sreza južno i jugozapadno od Krima, u oprečnosti od „Gorenjske” (srezovi Kranj, Radovljica i Kamnik) i „Dolenjske” (srezovi Kočevje, Novomesto, Črnomelj, Litija i Krško). — Op. pisca.

vode. U tim slučajevima nalazi se taj ponor u najvećoj delatnosti te odvodi u sekundi oko 10 m^3 vode, dok zauzima čitavo jezero oko 75 milijona kubnih metara vode.

K rezultatima hidroloških studija na Cerkniškom jezeru treba ubrojiti i našu tvrdnju, da moramo na kraskim terenima uzimati u račun *geološku a ne orografsku razvodnicu*, jer orografska podela porečja na Krasu u mnogo slučajeva ne odgovara dejstvu. Dva su to sveta, jedan, suh, nadzemni, a drugi u podzemlju, kraljevstvu kraskih voda.

Nadalje kao posledica naših istraživanja Krasa bilo je *uvodjenje ombrometričkoga i hidrometrijskoga opažanja* u Kranjskoj s naročitim obzirom na doline, gde se postavilo celu vrstu ombrometara i vodomera. Tako se već leti 1888. god. kod sela Spodnje Jezero na Cerkniškom jezeru stabilizovalo jedan vodomjer, gde se svakog dana izjutra beleži vodostaj jezera. Time se od toga časa dnevno konstatuju promene jezerske razine. Prije toga se o raštenju i opadanju vode na Cerkniškom jezeru znalo samo toliko, da je kod maksimalnog vodostaja voda provalila u kuće sela Dolenjavas i Spodnje Jezero, odnosno da će najniža voda u dolinskim ponorima Vodonos i Rešeta u tri do četiri dana, ne bude li nove kiše, posve iščeznuti. Sada je hidrometrički ustanovljeno, da maksimalni vodostaj od 3,5 m nad ništicom tek nekoliko dana ostaje nepromenjen, i odmah na to, kod lepog vremena, počne opadati. Ispočetka 2 do 3 cm, a nato stabilno za 5 cm dnevno, no samo tako dugo, dok ne počne opet izdašnije kišiti. Jedna sama pokrajinska kiša od 30 mm oborine ustaljuje opet vodostaj jezera. Jednaka množina oborine i idućega dana digne već razinu jezera za 10—12 cm. Treći kišovit dan jednake intenzitete može dići vodostaj jezera za punih 30 cm. To čudno valovanje u dizanju i padanju jezerske površine javlja se opetovanom u toku svake godine. I to u natoč tome, da brojni spiljski otvori na severozapadnom bregu jezera i pravi ponori, koji se nalaze u dnu jezera, neprestano odvode velik deo voda, što utiču u jezero.

Naredni u geografskom obziru znamenit rezultat našeg istraživanja Krasa leži u tome, da smo otkrili i ustanovili postojanje upravo *fenomenalno profilovanih naravnih rečnih podzemnih tokova* u Notranjskoj. O tome su donele spomenute „Mitteilungen der Geogr. Gesellschaft in Wien“ u 1887. i 1890. godini detaljirane izveštaje. Tom prilikom upućujemo na te interesantne publikacije!

Naš *prilog LXXV.* ilustrira *podzemno jezero* kod ulaza u Planinsku jamu. Nad jezerom je propet 40 m visok prirodni svod. Od atle vodi tok podzemno u protivnom smeru, medju pećinama, uz okomite vapnenčeve stene, dalje preko vodopada, katakta te raznoliko dubokih i tekućih voda uzduž istočne spiljske galerije, daleko više nego 4 hiljade metara vodoravne udaljenosti. Tamo se nalaze dalje „*tajanstveni rovovi*“ („Unheimliche Gänge“), kojih tačno ispitivanje tražiće izdašnijih troškova.

U blizini prvog vodopada te slikovite galerije upada sa zapadne strane druga jedna spiljska galerija sa većom množinom tekuće vode. Vožnja ladjicom tu je naskoro završena. Vodotok regbi da izvire ispod ca 45 m visokog dolomitskog podzemnog brda, koje se nekad strovalilo sa vrha spilje. Po vrlo napornom usponu na vrh toga kamnog brda i silazu na onostrano podnožje dolazi se opet do podzemnog rečnog toka, koji je solidno profilovan sada medju položenim vapnenčevim pećinama. Ako preneses čamac, možeš po toj podzemnoj reci ploviti oko dve hiljade metara uz vodu.

Gornji kraj tog podzemnog vodotoka svršava u 15 m dubokom, 60 m dugačkom i 25—30 m širokom podzemnom jezeru, koje je na južnoj strani zabarikadirano ogromnim vertikalnim pećinama, koje se uspinju do vrha svoda a poteče od njegovih ruševina. To podzemno jezero nema vidljivog pritoka ni medju ruševinama ni ispod njih te ima kod niske vode glatku ali mutnu površinu, dok njegov oticaj prema severu izleva toliku množinu vode u galeriju, da se može po njoj čamcem ploviti. Zapadna obala toga podzemnog jezera sastoji iz pružnoga, finim eocenskim peskom izmešanoga blata, na kome se posve jasno vide konture periodičnih visokih voda.

Taj je opis izvanredno značajan za sledeći rezultat našeg istraživanja. Već prva vožnja uzduž navedene istočne podzemne galerije, koju je Dr. A. Schmidl u svome navedenom radu označio „*ogrankom Pivke*”, doveala nas je do osvedočenja, da posve čista voda te galerije nikako ne može da bude istovetna sa podzemnim tokom reke Pivke, koja ponire u Postojnskoj jami. Tamo nismo mogli nigde naći taloga Pivke, koja je često vrlo mutna. Bistra voda te galerije tako je čista, da smo jasno mogli opaziti kod mirne površine pet metara u dubini pećinasto dno. Kameni slogovi vapnenčevih stena te galerije bili su sve do gornjeg nivoa periodičkih visokih voda poput troske oštro izluženi i usled oksidacije vapnenca ispod toga nivoa tamno obojeni. Nad tom linijom i gore do vrha svoda pokazuje opet vapnenac običnu svetlosivu boju, ukoliko nije prevučen sadrom i tvorevinama kapnika.

Do potpunog osvedočenja o ispravnosti naših opažanja doveala nas je ona druga vožnja uzduž zapadne galerije, koju je Schmidl neispravno krstio „*Kaltenfelderarm*” = „*ogranač potoka Studene*”. Očito je naime, da se upravo u toj galeriji nalazi podzemni tok reke Pivke iz Postojne, a nipošto onaj potoka Studene.

No ona prva galerija, koju je Dr. A. Schmidl pogrešno označio „*Ogrankom Pivke*” („*Poikarm*”) služi bezuslovno odvodjenju bistrih i staloženih *podzemnih oticaja Cerkniškoga jezera*, kao podzemna reka Planinske jame.

Svojevremeno objavljenje ovog rezultata hidroloških istraživanja u Planinskoj jami pobudilo je najveći interes u speleološkim krugovima tuzemstva i inozemstva. Tim povodom došao je francuski speleolog E. A. Martel septembra meseca 1893. g. u Kranjsku, da bi svoje stručne studije i obzirom na podzemne vodotoke slovenačkoga Krasa mogao na osnovu vlastitih opažanja objaviti. O tome sadržaje glasovito njegovo delo: „*Les abîmes, les eaux souterraines, les sources, la spéléologie*”, Paris 1894., naročito jedno poglavje o slovenačkom Krasu. U tome su delu mnogi raznolični rezultati proučavanja slovenačkoga Krasa bili autoritativno potvrđjeni.

Jedan od najvažnijih rezultata naših hidroloških istraživanja na Planinskom polju ilustrovan je na prilogu LXXV. To su dva *umetna „ponora”* na položaju „Pod stenama” u Planinskoj dolini. Oba ta ponora jesu praktični rezultat odstranjenja šljunka niže pećinastih stena na donjem kraju visokovodnog korita reke Unca. Čim se odstranilo mase krši šljunka sve do čvrste, a i delomice pocepane vapnenčeve podloge, iskopalo se uz dve raspukline vapnenčeve stene, karakteristično od prije korodirane od vode, dva vertikalna rova, koja su bila nato na gornjem koncu solidno u cementu obzidana i konačno čvrstim gvozdenim rešetkama obezbedjena. Oba ta umetna po-

nora tvore danas otvorenu vezu za visoke vode reke Unca sa rečnim spiljama, koje leže 18 m duboko pod položajem „Pod stenama“. Lokalne studije i tehnički radovi za uspostavu tih ponora objavljeni su bili u pomenutoj „Wochenschrift des Oest. Ingenieur & Architekten-Vereines“, br. 46. i 47. god. 1899. pod naslovom: „Die Kata-votrons im Kesseltale von Planina in Krain“ (Katavotroni na Planinskom polju u Kranjskoj).

K rezultatima naših višegodišnjih hidroloških istraživanja na slovenačkom Krasu pribajamo dalje hidrometrička opažanja o podzemnoj vezi voda Planinske doline sa velikim vrelima Ljubljanice, Ljubije i Bistrice u okolini Vrhnikе, Verda i Bistre.

Analogne rezultate o suvislosti podzemnog toka reke Pivke od Postojne kroz Planinsku jamu, dalje vezu podzemnih oticaja Cerkniškog jezera sa vrelima i izvorima Planinskog polja treba smatrati utvrdjenim.

Kao hidrološki zanimljiv rezultat naših istraživanja Krasa navodimo sledeću definiciju vrela: „Svako vrelo kaošto uopće svaki izvor vode jest nadzemni konac podzemnoga vodnoga toka“.

Iz zdravstvenih obzira treba prirodno da se naročitim merama vlasti zaštite ona vrela, koja služe za opskrbu vodom. Naše nas je istraživanje Krasa nad i ispod meandrično razdrobljenih, dubokim vertikalnim pukotinama, cevima, spiljama i bezdnima te bezbrojnim dolinama prekinutih vapnenčevih brda ponukalo već prije više od 38 godina, da upozorimo tadanje zemaljske vlade u Kranjskoj i u Istri na to, da stanovnici okolišnih sela vrlo često upotrebljavaju kraske ponore i bezdne za strvinske jame, naročito kad se pojavi kakva teška epidemija na stoci. Takva i slična zloupotreba lokalnih spilja i ponora na Krasu bez svake je sumnje stanovništvu drugih nižih krajeva naročito uz vrela kraskih voda, vrlo pogibeljna i nehigijenska, protivna zdravlju i zdravstvenim propisima.

Hidrotehničkim radovima i proučavanjima na Polju kod Račne u Dolenjskoj bavili su se svojevremeno zemaljski inžinjeri Vl. Hrasky i A. Klinar. O rezultatima njihovih istraživanja objavio je ing. Hrasky u „Mitteilungen der Sektion für Naturkunde“, Wien 1899., jedan članak pod naslovom: „Entwässerungsarbeiten im Račnatale“ (Radovi oko osušenja Račne doline).

Ukazom ministarstva poljoprivrede u Wenu bilo je piscu toga prikaza nadalje u godinama 1889.—1893. povereno proučenje poplavnih odnosa u kraskim dolinama — poljima — Ribnice i Kočevja u Kranjskoj. U tim krajevima izvršene hidrotehničke radnje, naročito veliki odvodni jarak za visoke vode potoka Bistrice u novo otkriveni ponor kod Žlebića nedaleko spilje Tentere, nesumnjivo bi zavredili da se naknadno opišu. Predmetni podaci o tome leže po svoj prilici u arhivima ministarstva poljoprivrede u Wenu ili kod sekcija za zagradjivanje bujica u Beljaku (Villach) ili u Ljubljani.

Uspešna istraživanja u vodnim spiljama Kranjske dala su pobudu, da su se počeli istraživati podzemni vodotoci i u susednim zemljama i u drugim državama, naročito u Francuskoj.

No takve podzemne vožnje nisu za svakoga, mogu prema prilikama dovesti do katastrofe za učesnike ekspedicije, ako se propuste potrebne mere opreznosti. Naročito

su opasne ekspedicije niz vodu podzemnoga toka, ako se preduzmu za nestalna vremena. Kako je poznato, bilo je dne 29. aprila 1894. god. u spilji „Lurloch“ kod Semrija u Štajerskoj u noćno doba zatečeno sedam turista od visoke vode Semrijskog potoka, koji ponire u toj spilji. Na spasavanju radilo se iz petnih žila svestrano puna četiri dana, a još se uvek nije pronašlo, gde su ti turisti u spilji zatvoreni. Konačno je pisac toga prikaza i to tek 5. maja primio u Ljubljani brzjavni ukaz ministarstva poljoprivrede u Wienu, da bezodvlačno uzme učešća na radovima oko spasavanja. Na osnovu njegovog na licu mesta dne 6. maja zasnovanog nacrta počelo se u nedelju dne 7. maja rano ujutro sa tehničkim radovima, a već u 5 sati popodne istoga dana bilo je svih sedam spiljskih turista spašenih. O toj odgovornoj intervenciji objavio je pisac u „Wochenschrift des Oest. Ingenieur u. Architekten-Vereines in Wien“, br. 36. od septembra 1894. god. jedan članak pod naslovom: „Das Lurloch im Streiflichte der Technik“ (Lurloch u perspektivi tehnike). I ta se s velikom energijom provedena spiljska akcija bazirala na višegodišnjim iskustvima na slovenačkom Krasu.

Pažnju zaslužuje dalje priručna knjiga „Cerkniško jezero“ od nadučitelja Josipa Žirovnika, koju je izdala Slovenska matica u Ljubljani 1898. god. U toj popularnoj knjizi opisani su pored rezultata naših istraživanja na slovenačkom Krasu dalje i lovstvo i ribarstvo na Cerkniškom jezeru. Priključno sadržaje knjiga romantičnu priповest o nekom tobožnjem dogadjaju izmedju dvojice grofova vlastelina na jezeru.

Konačno treba da bar u nekoliko redaka opišemo *rezultate istraživanja šumsko-uzgojnih svojstava zemljišta na slovenačkom Krasu*.

Iz izveštaja „Komisije za pošumljavanje Krasa“ negdašnje Vojvodine Kranjske vidi se, da opustošenje površina našega Krasa nije nastalo prirodnim putem niti iz geognostičkih a niti iz klimatskih razloga. To je bila posledica štetnog *postupka sa strane ljudi* sa kraskim kamenitim zemljištem i njegovom šumskom vegetacijom. Svakako su eksponiranost zemljišta i lokalni klimatski ekstremi to opustošenje pospešili. Važni i česti dokazi za to, da su današnje kraske pustoši prije nekoliko stoljeća bile doista obrasle šumskim drvećem i grmljem najrazličitijih vrsti, pružaju nam još današnje velesume, koje rastu na jednakom tlu i pod jednakim klimatskim odnosima u neposrednoj okolini opustelih terena.

Pod zaštitom kraskih šuma uspevaju na sličnim kamenitim tlima i u strogom brdskom podneblju i druge kulturne vrste u dovoljnoj meri. Gotovo da su za poljoprivredno iskoriscivanje na Krasu od prirode dane samo relativno malene površine. U glavnome je Kras usled svojih prirodnih osebina izrazito šumsko zemljište.

Negdašnjih prašuma Krasa nisu mogle opustošiti i uništiti samo sekira i pila. Naprotiv treba uzroke opustošenja opširnijih terena na Krasu pripisati ogromnim *požarima*, koji su se podmetali u doba starorimskih vojnih pohoda i dalje od straha pred divljim zverima. Dalje pustošenje zapaljivanjem šuma vršilo se u cilju proširivanja pašnjaka za stada ovaca i koza starih nomadskih naroda. Prema tome dade se razumeti, da imaju pojedini krajevi Krasa mnogo teže opustošenu šumsku vegetaciju nego li oni, koji leže nekoliko podalje od starih prolaza vojski i od prvih naseo-

bina pastirskih naroda. Ta činjenica dade se dokazati i izvan granica slovenačkoga Krasa.

Zemlja u dolinama i valovitim terenima prvenstveno se upotrebljava za *njive i livade*. Ostalo zemljiste služi za pašnjake, koji su mestimično upravo jednako opustošeni, kao i eksponirani vrhovi i obronci obešumljenoga Krasa.

Temeljno kamenje sastoji u prvome redu iz krednih vapnenaca, medju kojima se najčešće nalaze radiolitski vapnenci, dok su hipuritski i kaprotinski vapnenci redji. Ti vapnenci sadrže vrlo malo organskih ostanaka i daju uz svoju vrlo sporu prirodnu rastvorivost kamenita tla. U pukotinama nasлага i u kosim raspuklinama kamenja nalazi se zaplavljena zemlja i nešto malo humusa, što služi vegetaciji za hranu. Što dublje u pukotine i raspukline kamenja prodre šumsko drveće svojim korenjem, to sigurniji je njegov opstanak. Tamo gde je vapnenac zgodno složen i raspucan, pukotine su sve do one dubljine, do koje prodire korenje drveća, napunjene takvom svežom zemljom.

Kako je poznato štiti prirodna šuma sebe samu i svoje stanište pred sušom i burom. Vapnenčeva kamenita tla, koja obešumljena daju samo vrlo loše pašnjake ili su uopće neproduktivna, kad su pod šumom, daju korisna drveta. Lako jasno opažamo u raznim prirodnim šumama, koje uspevaju na tipičnom kraskom terenu, da njihove jele i bukve očito rastu na goloj ili delomice mahom pokritoj vapnenčevoj pećini ili medju suhim stenama i u njihovim pukotinama moraju da traže svoju mineralnu hranu, a unatoč tome da još uvek dobro prirašćuju. Pri tome upozoravamo na jelovu sastojinu na našoj prvoj slici. (Vidi prilog LXXV.).

Iznašanje historijata više nego pedesetgodišnjeg intenzivnog studija i rada na umetnom pošumljenju slovenačkoga Krasa zavelo bi nas mnogo predaleko. Zato naročito upućujemo na razne publikacije u izvešćima bivšeg Kranjsko-primorskog šumarskog društva i posebice na poznate edicije „*Die Karstbewaldung im österreich-illirischen Küstenlande*“ od Josipa Pucicha, Trst 1900., te „*Petindvajset let pogozdovanja Krasa na Kranjskem*“ od Konrada Rubbije, Ljubljana, 1912. Veliki rad, koji se naročito od 1880. godina dalje izvršio na tome problemu, ovenčan je bio pozitivnim uspesima. Rezultati toga rada bili su u glavnome ovi: 1. utvrdilo se, da je od prirode doista moguće provesti pošumljenje čitavoga slovenačkoga Krasa; 2. utvrdile su se pravilne metode za pošumljivanje, pri čemu se ustanovilo, da gotovo posvuda najbolje odgovara sadnja crnoga bora (*Pinus laricio var. austriaca*) i — uz obalu — nekih drugih, naročito proti suši otpornih četinara, kao „pionira šume“, a onda podsadjenje ili podsejanje drugih lokalno vrednijih četinara i listača; 3. uspela je organizacija rada kaošto i to, da su zbog skrajne liberalnosti i smotrenosti postupka prvotni otpor i nepoverenje u narodu iščezli i dali mesta sve to većem poverenju i interesovanju te potpori sa strane širokih krugova posednika; 4. relativno skromnim novčanim sredstvima (poprečno 220 zl. K za 1 ha) a to većim naporima uspelo je do 1914. god. pošumiti svega oko 19.000 ha Krasa; to je bio prema celini doduše vrlo skroman, ali zato dobar početak. Pošumljeni delovi pripali su kraljevini Italiji.

Zaključujući time naš doprinos za Spomenknjigu Jugoslovenskog Šumarskog Udruženja izražavamo želju, da bi gornji aforizmi o rezultatima dosadanjeg istraživanja slovenačkoga Krasa i uspelih kulturnih radova na njem dali plemenitu pobudu za dalji, sve to intenzivniji prirodoznanstveni, kulturni i gospodarstveni rad na tome velikom i zahvalnom polju našim stručnim sledbenicima u lepoj, slobodnoj Jugoslaviji.

